



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Câmpus de Presidente Prudente

Bruno Quirino Leal
Moacir Feba Tetila

**TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE ABATEDOURO DE
BOVINOS POR MEIO DE REATOR ENZIMÁTICO SEGUIDO DE REATOR
AERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

Presidente Prudente
2012

A large, faint, light blue graphic in the bottom right corner of the page. It consists of a complex geometric shape, possibly a dome or a cluster of triangles, with white lines forming its structure. The graphic is semi-transparent and serves as a decorative element.

Bruno Quirino Leal
Moacir Feba Tetila

**TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE ABATEDOURO DE
BOVINOS POR MEIO DE REATOR ENZIMÁTICO SEGUIDO DE AERÓBIO
OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS**

Trabalho de Graduação apresentado à Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Bruno Quirino Leal
Moacir Feba Tetila

Orientadora: Prof^a.Dr. Encarnita Salas Martin
Co-orientador: Francisco Javier Cuba Terán

FICHA CATALOGRÁFICA

Tetila, Moacir Feba.

T327t Tratamento de efluentes provenientes de abatedouro de bovinos por meio de reator enzimático seguido de reator aeróbio operado em bateladas sequenciais / Moacir Feba Tetila, Bruno Quirino Leal - Presidente Prudente : [s.n], 2012
73 f. : il.

Orientador: Encarnita Salas Martin
Trabalho de conclusão (Graduação – Engenharia Ambiental) -
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia
Inclui bibliografia

1. Enzimas imobilizadas. 2. Hidrólise de lipídeos. 3. Reator anaeróbio de leito fluidificado. II. Leal, Bruno Quirino. III. Martin, Encarnita Salas. IV. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Bruno Quirino Leal e Moacir Feba Tetila

"TRATAMENTOS DE EFLUENTES PROVENIENTES DE ABATEDOURO DE BOVINOS POR MEIO DE REATOR ENZIMÁTICO SEGUIDO DE AERÓBIO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS"

Trabalho de graduação aprovado como um dos requisitos parciais para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Faculdade de Ciências e Tecnologia, *campus* de Presidente Prudente – SP, pela seguinte banca examinadora:

Encarnita Salas Martin

Profa. Dra. Encarnita Salas Martin (Orientador)

Maria Cristina Rizk

Profa. Dra. Maria Cristina Rizk

Rosane Freire

Profa. Msc. Rosane Freire

Presidente Prudente, 26 de novembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Manifestamos nossa gratidão de forma particular às pessoas que colaboraram diretamente e indiretamente para a realização deste trabalho de graduação:

Primeiro agradecemos a Deus por ter nos proporcionado esta oportunidade, com saúde, paciência e dedicação. Aos nossos pais, que nos deram todo apoio financeiro, emocional, estrutural, educacional. E aos nossos irmãos e namoradas.

Agradecemos também aos amigos da faculdade, em especial ao Clóvis de Oliveira Ruela e Rodrigo Rodrigues Longo, que nos deram apoio durante todo o trabalho.

À orientadora Encarnita Salas Martin e a professora Maria Cristina Rizk por ter se disponibilizado a nos ajudar no período mais crítico que enfrentamos neste último ano.

Ao professor Francisco Javier Cuba Terán, devido à orientação no projeto de pesquisa relacionada ao tema do trabalho.

Aos funcionários da Central de Laboratórios e do Centro de Serviços da FCT/UNESP- Presidente Prudente, em especial ao Paulo e Sidnei.

Ao apoio financeiro da PIBIC-CNPq.

“A adversidade desperta em nós capacidades que, em circunstâncias favoráveis, teriam ficado adormecidas”.

(Horácio)

RESUMO

O Brasil é um dos maiores rebanhos bovino do mundo, sendo assim o abate de bovinos uma das atividades econômicas mais importantes no mercado brasileiro. Porém, esta atividade exige uma alta demanda por água, acarretando em sérios problemas no que envolve a destinação correta do efluente gerado no processo. Esse efluente possui uma alta carga poluidora tornando assim os seus corpos receptores (córregos e rios) impróprios para vários usos como o abastecimento público, lazer, pesca. Para minimizar os impactos ambientais de seus efluentes líquidos e atenderem à legislação ambiental, os frigoríficos devem fazer o seu respectivo tratamento. O presente trabalho teve como objetivo principal verificar a eficiência de um reator enzimático na hidrólise dos lipídeos presentes no efluente industrial de uma indústria de abate de bovinos. O sistema de tratamento utilizado foi composto por dois reatores distintos: um reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF), inoculado com enzimas imobilizadas em meio suporte; e o outro um reator sequencial por batelada (RSB), inoculado com lodos ativados. Os reatores foram desenvolvidos e instalados nas dependências do Laboratório de Tratamento de Efluentes da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, campus Presidente Prudente. O procedimento operacional ocorreu de forma diferente para cada reator: Para o RALF a confecção e inoculação dos grânulos enzimáticos, enchimento do reator, hidrólises, e esvaziamento; Para o RSB enchimento, reação aeróbia, sedimentação, e esvaziamento. Foram realizadas três etapas experimentais, sendo que na primeira e segunda etapa do trabalho foram feitas análises dos reatores, e na terceira etapa foram feitas análises dos reatores interligados. A primeira etapa obteve resultados referentes às hidrólises realizadas pelo RALF, com análises de DQOsolúvel, ácidos voláteis, pH e óleos e graxas dos reatores, e assim foi possível determinar o tempo de detenção (que foi de 24 horas), a concentração de enzimas (4 g de enzimas para 100 mL de água destilada) e os dias de utilização da mesma porção dos grânulos enzimáticos (dois dias). A segunda etapa obteve resultados referentes a remoção de matéria orgânica realizada pelo RSB, chegando assim a sua eficiência de remoção média de 74,17%, e eficiência máxima de 82,5%. E por fim, a terceira etapa obteve resultados referentes à interligação entre os dois reatores, a eficiência de remoção média foi de 53,1%, e eficiência máxima de 74,9%. Foi possível verificar que a interligação entre os reatores (RALF-RSB) não foi vantajosa em termos de remoção de matéria orgânica. Apesar dos bons resultados apresentados para o reator RALF isoladamente, quando interligado, o reator RSB não atinge uma boa porcentagem de remoção de matéria orgânica, comparado com a fase em que esse estava isolado. Porém esses resultados podem ter sofrido interferência da degradação dos grânulos.

Palavras chaves: efluente de indústria de abate de bovinos, enzimas imobilizadas, hidrólise de lipídeos, reator sequencial por batelada, reator anaeróbio de leito fluidificado, biodegradação de matéria orgânica.

ABSTRACT

Brazil has one of the largest cattle herds in the world, so the cattle slaughter is one of the most important economic activities in the Brazilian market. But this activity requires a high demand of water, resulting in serious problems about the correct disposal of wastewater generated in the process. This effluent has a high pollution load, becoming its receiving bodies (streams and rivers) unfit for various activities such as public water supply, recreation, fisheries. To minimize the environmental impacts of its industrial wastewater and follow the local environmental legislation, refrigerators must make the treatment of these effluents. This study aimed to verify the efficiency of a enzymatic reactor, when occur hydrolysis of lipids present in the effluent industrial of an cattle slaughter industry. The treatment system used was composed of two separate reactors: one being the anaerobic fluidized bed reactor (AFBR), inoculated with immobilized enzymes on the matrix support, and the other by sequential batch reactor (SBR) inoculated with activated sludge. Whereas, the reactors have been developed and installed at the Wastewater Treatment Laboratory, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, campus Presidente Prudente. The procedure operating occurred differently for each reactor: preparation and inoculation of enzyme granules, filling the reactor, hydrolysis, and AFBR emptying, filling, aerobic reaction, sedimentation, and emptying the SBR. We performed three experimental stages, with the first and second stage of the work were done reactor analyzes separately, and the third step of the analysis were made with the interconnected reactors. The first stage obtained results about the hydrolysis performed by AFBR, and thus it was possible to determine the retention time (which was 24 hours), the concentration of enzyme (4 g enzyme for 100 mL of distilled water) and the days of using the same portion of the enzyme granules (two days). The second step obtained results relating to removal of organic matter, performed by the RSB, thus reached its removal efficiency of 74.17%, average, and peak efficiency of 82.5%. And finally, the third step, obtained results related to the interconnection between both reactors, the average removal efficiency was 53.1%, and maximum efficiency was 74.9%. It can be verified that it was not advantageous to treat organic matter removal with the interconnection between the reactors AFBR and SBR. Despite of the better results presented to the AFBR reactor separately than interconnected, the SBR reactor does not reach a good percentage of organic matter removal, compared to the stage where this was isolated. However, these results may have been influenced by degradation of the granules.

Keywords: effluent industrial of an cattle slaughter industry, immobilized enzymes, enzymatic hydrolysis, sequential batch reactor, anaerobic fluidized bed reactor, organic matter biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do RALF.	30
Figura 2: Módulo do reator.....	31
Figura 3: Junção com a base.....	31
Figura 4: Flange.....	31
Figura 5: Base do reator.....	32
Figura 6: Flange isolada.	32
Figura 7: Flange acoplado à base.	33
Figura 8: Parte superior.	33
Figura 9: Bomba de recalque.....	34
Figura 10: Inversor de frequência.....	35
Figura 11: Representação esquemática do RSB. Fonte: CORRÊA, 2010.	36
Figura 12. Reator sequencial por batelada.....	36
Figura 13. Compressor de ar.....	37
Figura 14. Difusores de ar	37
Figura 15: Agitador.	38
Figura 16: Torneiras.	38
Figura 17: Timer.....	39
Figura 18. Aquecedor.	39
Figura 19. Evolução da concentração da DQOsolúvel.....	41
Figura 20. Evolução da concentração de ácidos voláteis.	41
Figura 21. Evolução da concentração de pH.	42
Figura 22. Evolução da concentração de O&G.....	43
Figura 23. Evolução da concentração da DQOsolúvel.....	44
Figura 24. Evolução da concentração de Ácidos Voláteis.	45
Figura 25. Perfil temporal para a DQOsolúvel.....	46
Figura 26. Perfil temporal para os Ácidos voláteis.	46
Figura 27. Perfil temporal para o pH.....	47
Figura 28. Valores da concentração de DQOsolúvel em cada análise.	48
Figura 29. Valores da concentração de ácidos voláteis.	49
Figura 30. Valores do pH para cada análise.	49
Figura 31. Efluente bruto e efluente após o tratamento enzimático.	50
Figura 32. Evolução da concentração de DQO.	51
Figura 33. Evolução da concentração do pH.....	51
Figura 34. Efluente bruto e efluente do reator RSB.	52
Figura 35. Concentração da DQO em cada análise.	53
Figura 36. Valores do pH.	53
Figura 37. Efluente bruto e efluente da etapa de interligação dos reatores.	54
Figura 38. Comparativo da remoção de DQO, para a segunda e terceira etapa.	55
Figura 39. Comparativo dos valores do pH, para segunda e terceira etapa.....	55
Figura 40. Grânulos na inoculação e 24 horas depois.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações médias de poluentes em efluentes de abatedouros bovinos e suínos.	16
Tabela 2. Análises físico-químicas.....	29
Tabela 3. Informações técnicas da bomba injetora de ¼ HP de potência.	34
Tabela 4. Resultados da etapa I. Verificação do tempo de detenção.....	71
Tabela 5. Resultados da etapa I. Duração dos grânulos.	71
Tabela 6. Resultados da etapa I. Perfil temporal.	71
Tabela 7. Resultados da etapa I. Desempenho do reator	72
Tabela 8. Resultados das Etapa II.....	72
Tabela 9. Resultados da etapa III.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

L	- Litro.
m ³	- Metro cúbico.
Hz	- Hertz.
mg/L	- Miligrama por litro.
°C	- Graus celsius.
h	- Hora.
pol.	- Polegada.
RSB	- Reator sequencial em batelada.
RALF	- Reator anaeróbio de leito fluidificado.
DBO	- Demanda bioquímica de oxigênio.
DQO	- Demanda química de oxigênio.
DQOsolúvel	- Demanda química de oxigênio solúvel
pH	- Potencial hidrogeniônico.
PVC	- Policloreto de vinila.
O ₂	- Oxigênio.
CO ₂	- Dióxido de carbono.
NH ₃	- Amônia.
H ₂ O	- Água.
C ₅ H ₇ NO ₂	- Material celular.
CHNOS	- Matéria orgânica.
N ₂	- Nitrogênio.
kDa	- Quilo Dalton
cm	- Centímetro
mca	- Metros de coluna de água
m ³ /h	- Metro cúbico por hora.
HP	- Horse Power.
rpm	- Rotações por minuto.
g	- Gramas
mL	- Mililitro.
CaCl ₂	- Cloreto de Cálcio.
mM	- Milimol.
O & G	- Óleos e graxas.
K ₂ Cr ₂ O ₇	- Dicromato de potássio
H ₂ SO ₄	- Ácido Sulfúrico
nM	- Nano mol
mol/L	- Mol por litro
HAc	- Ácidos voláteis
%	- Por cento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
3.1 Efluente de abatedouros bovinos	16
3.2 Tratamento de águas residuárias	18
3.2.1 Tratamento biológico aeróbio	19
3.3 Reator Sequencial em Batelada (RSB)	20
3.4 Tratamento Enzimático	21
3.5 Reator anaeróbio de leite fluidificado (RALF)	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Coleta do efluente de frigorífico	26
4.2 Descrição das etapas do sistema	26
4.3 Metodologia de operação do sistema	27
4.3.1 RALF	28
4.3.1 RSB	28
4.4 Monitoramento do processo de tratamento	28
4.4.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	29
4.4.2 Determinação dos Ácidos Voláteis	29
4.4.3 Determinação dos Óleos e Graxas	29
4.4.4 Eficiência da remoção ou aumento dos parâmetros analisados	29
4.5 Descrição do reator anaeróbio de leite fluidificado	30
4.5.1 Imobilização das Enzimas	35
4.6 Descrição do reator sequencial por batelada	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 RALF (Etapa I)	40
5.1.1 Verificação do tempo de detenção	40
5.1.2 Duração dos grânulos	43
5.1.3 Perfil Temporal	45
5.1.4 Desempenho do reator	47
5.2 RSB (Etapa II)	50
5.3 RALF-RSB (Etapa III)	52
5.4 Avaliação dos diferentes desempenhos	54
6. CONCLUSÃO	57
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
8. BIBLIOGRAFIA	59
ANEXO A – Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	67
ANEXO B – Determinação dos Ácidos Voláteis	68
ANEXO C – Determinação dos Óleos e Graxas	69
ANEXO D – Eficiência da remoção ou aumento dos parâmetros analisados	70
ANEXO E – Valores Brutos dos resultados obtidos durante as etapas	71

1. INTRODUÇÃO

Para promover a proteção e a melhoria da qualidade ambiental, e ao mesmo tempo o desenvolvimento econômico e social, é necessário abandonar o conceito de inesgotabilidade dos recursos naturais; e adotar medidas de prevenção à poluição, reutilização, reciclagem e planejamento. Estes conceitos ganham cada vez mais espaço nas atividades produtivas. O desenvolvimento econômico deve ser alcançado, respeitando-se o potencial e as limitações do ambiente (FERREIRA et al., 2002).

Com o aumento da população e o desenvolvimento industrial utiliza-se cada vez mais água, sendo este um recurso vital. No entanto, na maioria das vezes a água é devolvida aos cursos de rios com suas características bastante alteradas. Desta forma há grande necessidade do manejo adequado dos recursos hídricos de forma a garantir água com qualidade e quantidade na medida desejada aos diversos fins, considerando ainda as suas disponibilidades e a capacidade dos mananciais de diluir e depurar resíduos líquidos (MOTA, 1997).

Dentre os principais despejos agroindustriais que precisam de atenção para evitar a poluição das águas, estão os dos matadouros e frigoríficos (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). O abate de bovinos é uma das atividades econômicas mais importantes no mercado brasileiro, levando-se em conta que o Brasil possui um dos maiores rebanhos do mundo – em torno de 204 milhões de cabeças em 2010 (CNPQ, 2010), e é um dos maiores exportadores da carne bovina no mundo.

Para atender à essa alta demanda de exportação os frigoríficos aprimoraram cada vez mais suas técnicas para o processo de abate. Porém essas técnicas de abate bovino exigem grande quantidade de água, gerando assim sérios problemas com a destinação correta do efluente gerado no processo. Em abatedouros, o consumo de água por animal abatido varia de acordo com o animal e o tipo de processo empregado pela indústria, variando de 1,0 a 8,3 m³. A maioria desta água (0,4 a 3,1 m³) é descartada como efluente (CAMMAROTA & FREIRE, 2006).

De acordo com Sroka et al (2004), o processo industrial de processamento de carne utiliza quantidades elevadas de água, o que acarreta grandes volumes de efluentes – 80 a 95 % da água consumida é descarregada como efluente líquido; a parte remanescente é um efluente com alto valor biológico e demanda química de oxigênio, alto teor de gordura e altas

concentrações de resíduo seco, sedimentares e total de matéria em suspensão, bem como nitrogênio e cloretos.

Os lipídeos contidos nesses efluentes, além de representarem uma perda industrial importante, interferem negativamente nos sistemas de tratamento de efluentes. Elevadas concentrações de lipídeos resultam na formação de lodos com diferentes características físicas e reduzida atividade hidrolítica devido à flotação dessa biomassa, aumento do tempo de retenção hidráulica desses efluentes nas lagoas de estabilização, redução da capacidade de aeradores e elevada demanda de produtos flocculantes (OMIL et al, 2003).

As águas residuárias devem ser lançadas, após tratamento, em corpos hídricos volumosos e perenes, que podem autodepurar a carga recebida sem maiores prejuízos, porém vários corpos hídricos que margeiam as cidades brasileiras vêm recebendo constantes cargas de material orgânico e mineral, superando sua capacidade de autodepuração (LEITE et al., 2005). Para que esse tipo de efluente atinja o padrão requerido para ser lançado em corpos hídricos, deve-se proceder ao seu adequado tratamento (NAIME & GARCIA, 2005).

Técnicas como instalação de caixas de gordura, flotores e tratamentos com adição de álcalis são utilizadas, embora com baixa eficiência. Dentro deste contexto, processos alternativos vêm sendo utilizados na redução da concentração de lipídeos contidos nesses efluentes por meio de ação de enzimas, particularmente lipases. Essas enzimas apresentam uma importância particular, pelo fato de hidrolisarem especificamente óleos e gorduras, o que pode ser de grande interesse para melhorar a eficiência do tratamento de efluentes com alto teor de gordura (MENDES et al., 2004).

Na tentativa de reduzir os teores gordura de um efluente proveniente de abatedouros de bovinos, o presente trabalho utilizou um reator de leito fluidificado adaptado para inoculação de grânulos enzimáticos (meio suporte). Proporcionando a hidrólise dessas gorduras e possibilitando a biodegradação das gorduras hidrolisadas por um reator sequencial em batelada inoculado de lodos ativados. Parte desse processo, influência da hidrólise na biodegradação, está carente de estudos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é verificar a eficiência de um reator enzimático, na hidrólise dos lipídeos presentes no efluente industrial de uma indústria de abate de bovinos.

2.2 Objetivos específicos

Par atender o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram necessários:

- Avaliar o efeito da hidrólise na biodegradação do efluente, utilizando-se de um reator aeróbio operado em bateladas sequenciais (RSB);
- Verificar a viabilidade da imobilização de enzimas no pré-tratamento de resíduos de efluentes, quanto à atividade enzimática e resistência física das esferas.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Efluente de abatedouros bovinos

Os processos industriais constituem um dos maiores responsáveis pela poluição e contaminação das águas, quando lançados os efluentes sem o devido tratamento nos cursos naturais de água, causando uma série de danos ao meio ambiente e população, dentre os principais despejos agroindustriais que necessitam de especial atenção para se evitar a poluição das águas estão os efluentes de frigoríficos (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). “O lançamento indevido de efluentes de frigoríficos ocasiona modificações nas características da água e solo, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente” (MEES, 2004).

A carga poluidora e o volume dos efluentes líquidos de qualquer frigorífico dependem dos processos industriais, e basicamente possuem gorduras e proteínas em elevadas quantidades, o que resulta em altos teores de DQO (RINZEMA et al., 1994). Em princípio, assumindo-se que todos os compostos orgânicos podem ser degradados biologicamente, a via anaeróbia pode ser promissora, por ser indicada para casos em que o resíduo a ser tratado contenha altas cargas de DBO/DQO e sólidos em suspensão, como no caso do efluente frigorífico (CHERNICHARO, 1997).

Na Tabela 1 são apresentados valores médios de parâmetros físico-químicos característicos de efluentes gerados em abatedouro de bovinos. Verifica-se que esses efluentes são ricos em nutrientes e matéria orgânica.

Tabela 1. Concentrações médias de poluentes em efluentes de abatedouros bovinos e suínos.

Parâmetros (mg/L)	Abate Bovino
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	2.000,0
Demanda química de oxigênio (DQO)	4.000,0
Sólidos suspensos	1.600,0

Nitrogênio total	180,0
Fósforo total	27,0
Óleos e graxas	270,0
pH	7,2

Fonte: PACHECO e YAMANAKA (2008).

Segundo o Guia Técnico Ambiental de Frigoríficos da CETESB (2008), para minimizarem os impactos ambientais de seus efluentes líquidos industriais e atenderem à legislação ambiental, os frigoríficos devem fazer o tratamento destes efluentes. A estratégia principal consiste inicialmente em segregar os efluentes em duas linhas: a “linha verde”, que recebe os efluentes gerados na recepção dos animais e a “linha vermelha”, que trata os efluentes do abate. Os processos iniciais de tratamento aplicados às linhas consistem em remoção de sólidos grosseiros por meio de grades e/ou peneiras, caixa de gordura e flutuadores/decantadores. Os efluentes das linhas de tratamento são reunidos posteriormente no tratamento biológico, usualmente constituído por lagoas ou reatores anaeróbios de manta de lodo. Pode ainda às vezes ser necessário o tratamento terciário destes efluentes, promovendo remoção suplementar de sólidos, de nutrientes, nitrogênio, fósforo e de organismos patogênicos.

No entanto, o controle operacional pode ser dificultado pela complexidade das interações dos microrganismos (HU et al., 2002). Além disso, a gordura, diminui a biodegradabilidade do efluente causando sérios problemas em processos anaeróbios e aeróbios (CAMMAROTA et al., 2001; JUNG et al., 2002).

No tratamento de efluentes gordurosos os lipídios representam em torno de 50% da DQO do resíduo (RAJEAHWARI et al., 2000).

Técnicas como instalação de caixas de gordura, flutuadores e tratamentos com adição de álcalis são utilizadas, embora com baixa eficiência. A utilização de enzimas específicas como hidrolases, principalmente lipases, pode ser de grande interesse para correções de problemas no sistema biológico causados pelo alto teor de lipídios. Este tipo de tratamento vem sendo pesquisado e apresenta algumas vantagens, tais como controle dos produtos, a não geração de subprodutos tóxicos, condições moderadas de operação, redução de custo em

termos de energia, além de enzimas imobilizadas poderem ser reutilizadas, tornando o processo atrativo do ponto de vista econômico e ambiental (MASSE et al., 2001b, p. 145-155; NOVO NORDISK, 1992).

3.2 Tratamento de águas residuárias

A disposição de efluentes industriais em redes de esgoto ou em corpos hídrico receptores deve atender aos padrões de lançamento estipulados por normas e regulamentações, os quais estão cada vez mais restritivos. O não atendimento à legislação ambiental pode acarretar em sanções legais como autuações e interrupções do lançamento. Para o atendimento aos restritivos padrões de lançamento são recomendados procedimentos e tecnologias de controle efetivo para os efluentes industriais. Contudo, as diferentes composições físicas, químicas e biológicas; a potencialidade de toxicidade; as variações de qualidade e de volumes gerados nos processos produtivos e os diversos pontos de geração de águas residuárias são indicativos preponderantes da necessidade de caracterizar, quantificar e tratar adequadamente os efluentes líquidos anteriormente à disposição final no meio ambiente (NARDI et al., 2005, p. 339-346).

Os diversos tipos de tratamento são classificados segundo os princípios físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos são utilizados principalmente para remoção de sólidos suspensos nas águas residuárias, mas também tem a função de equalizar e homogeneizar um efluente. Para realização desse processo são utilizadas grades, peneiras, caixas de areia, decantadores, filtros de areia, adsorção e, carvão ativado, entre outros. Já os processos químicos, baseiam-se no uso de substâncias para alterar as características de um elemento ou substância, modificar seu estado ou aumentar a eficiência de sua remoção. Quase sempre estes processos são utilizados em conjunto com processos físicos e, quando necessário, com processos biológicos, sendo os principais: coagulação-floculação, precipitação química, oxidação, cloração e correção do pH (VON SPERLING, 1997).

Nos processos biológicos ocorre a degradação do substrato através da ação de microorganismos aeróbios ou anaeróbios. Estes processos tentam reproduzir os fenômenos que ocorrem na natureza, porém buscando-se a máxima eficiência em relação ao tempo, custo e área. Geralmente os processos biológicos apresentam menor custo, pois se baseiam na degradação por microorganismos, principalmente as bactérias, que estabilizam a matéria orgânica biodegradável em ambientes controlados (UTSUMI & FIGUEIRA, 2008).

Em uma estação de tratamento de efluente esses fenômenos básicos ocorrem, mas a diferença é que há em paralelo a introdução de tecnologia. Essa tecnologia tem como objetivo fazer com que o processo de depuração se desenvolva em condições controladas (controle da eficiência) e em taxas mais elevadas (solução mais compacta) (VON SPERLING, 1996).

A atividade biológica de remoção dos contaminantes remove principalmente substâncias orgânicas biodegradáveis, coloidais ou dissolvidas da água residuária, mediante a sua conversão em gases que escapam para a atmosfera e em biomassa extraída mediante sedimentação. Pode-se utilizar essa atividade também para remoção de nutrientes (CAMPOS, 2002).

3.2.1 Tratamento biológico aeróbio

No sistema aeróbio, as bactérias que decompõem a matéria orgânica necessitam de oxigênio suficiente para respiração microbiana, além de nutrientes e condições favoráveis para o seu desenvolvimento. Em frigoríficos geralmente se utilizam lagoas aeróbias aeradas ou aeróbias. Nas primeiras, o oxigênio é introduzido mecanicamente e a agitação deve ser suficiente para manter os sólidos em suspensão e evitar degradação anaeróbia. Nas lagoas aeróbias a aeração é natural e estas são de pequena profundidade para evitar regiões de anaerobiose. Quando utilizadas para tratamento de resíduos de frigoríficos são frequentemente precedidas por lagoas anaeróbias ou aeradas, devido à sua baixa taxa de aplicação, para minimizar odores e propiciar um alto grau de tratamento. Desta forma, necessitam de grandes áreas para implantação (CAVALVANTI e BRAILE, 1993, p. 764).

O processo aeróbio é um processo de respiração de oxigênio no qual o oxigênio livre é o único aceptor de elétrons, o oxigênio é reduzido e o carbono oxidado. Esse processo tem como objetivo obter energia necessária para síntese de tecido celular novo (CAMPOS, 2002).

Esse metabolismo é dividido em duas fases distintas: o catabolismo onde ocorre a oxidação do material orgânico pelo oxigênio e a produção de compostos de baixo conteúdo energético, e o anabolismo em que ocorre a síntese do material celular. As equações (1) e (2) ilustram o metabolismo desse processo (CAMPOS, 2002):

Catabolismo:



Anabolismo:



Entre os processos de tratamento de efluentes que utilizam aeração encontram-se as lagoas aeradas, os lodos ativados e suas variantes, os biofiltros aerados e alguns outros processos mais específicos (VON SPERLING, 1996).

Os sistemas de lodos ativados são um dos mais eficientes processos para tratamento de efluentes frigoríficos, como em casos que o efluente ainda possui DBO muito alta e nitrogênio amoniacal (CAVALCATI e BRAILE, 1993).

O tratamento aeróbio de efluentes através de lodos ativados destaca-se em relação a outros pelo fato de as bactérias aeróbias serem menos susceptíveis à inibição por diversas substâncias químicas; o processo imediato de partida das unidades; o curto tempo de adaptação do lodo ao resíduo de interesse; a não necessidade de pós-tratamento; a compreensão da bioquímica e da microbiologia do processo aeróbio; a menor possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável; a grande flexibilidade de operação; a elevada eficiência de tratamento e o porte relativamente pequeno das unidades (VON SPERLING, 1997).

No entanto, podem ocorrer problemas no caso de efluentes que contêm elevada quantidade de óleos e graxas, como os de frigoríficos e laticínios. Estes são degradados muito lentamente, pois as gorduras geram problemas nos sistemas de bombeamento e aeração, provocando o desenvolvimento de microrganismos filamentosos (gênero *Nocardia* e *Microthrix*), fenômeno conhecido como “bulking” e/ou promovem formação de mousses estáveis na superfície do tanque de aeração, que dificultam a floculação e a sedimentação do lodo e bloqueiam as trocas gasosas indispensáveis à degradação biológica. Pesquisas revelam que a utilização de enzimas nestes casos surgem como um eficiente avanço de tecnologia em tratamento de efluentes convencionais (JUNG et al., 2002, p. 1797-1802).

3.3 Reator Sequencial em Batelada (RSB)

O Reator Sequencial por Batelada (RSB) é uma modificação do sistema de lodos ativados convencional, em que as diferentes etapas de tratamento ocorrem dentro de um mesmo tanque (MESQUITA et al., 2006). A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando dessa forma a necessidade de decantadores separados e das

elevatórias de recirculação de lodo. Os ciclos normais de tratamento são divididos em (METCALF & EDDY, 2003):

- Período de Enchimento: intervalo de tempo necessário para o enchimento do efluente, podendo-se iniciar a mistura e/ou aplicação de ar, conforme o tipo de remoção desejado, no despejo a ser tratado. É interessante observar que antes do período de enchimento, o tanque já contém uma população de organismos ativa e considerável;
- Período de Reação: tempo necessário para ocorrerem as reações desejadas no tratamento, como por exemplo, a oxidação da matéria orgânica, a síntese celular e a nitrificação do efluente. O fornecimento do ar e/ou a mistura mecanizada podem ser ajustados para completar as reações desejadas;
- Período de Sedimentação ou Decantação: intervalo de tempo necessário para que ocorra a separação física do material sólido do material líquido, devido à paralisação do sistema de mistura e da aeração, deixando a água clarificada na parte superior do tanque. Deve-se tomar cuidado para não se prolongar o período de sedimentação, a fim de que o lodo sedimentado não flote para a superfície, devido à anaerobiose, que provoca a formação de gases, principalmente o N₂;
- Período de Drenagem ou Descarga: o efluente clarificado é retirado durante a fase de esvaziamento ou drenagem;
- Período de Repouso: tempo em que o lodo permanece em repouso após a descarga do efluente tratado e antes do novo enchimento. Neste período geralmente são feitas as operações de descarte do excesso de lodo.

Uma das características do RSB corresponde à versatilidade de operação, visto que é possível se manipular a duração, quantidade e sequências de etapas de um ciclo, sendo o tempo de duração a variável mais importante do dimensionamento (BARBOSA, 2004).

Deste modo, a duração pode se ajustar em função das diferenças de vazão efluente bruto, das necessidades de tratamento e das características da água residuária e da biomassa no sistema (VON SPERLING, 2002).

3.4 Tratamento Enzimático

As enzimas, que são catalisadores biológicos, foram propostas para utilização em processos de despejos de resíduos industriais em 1930. Recentemente despertaram interesse na pesquisa para o tratamento convencional de resíduos industriais em decorrência de suas vantagens em relação ao uso de microrganismos. Com a diminuição das possibilidades de realização de tratamento convencional químico e biológico, devido à crescente taxa de introdução de poluentes orgânicos estranhos aos microrganismos e recalcitrantes no ambiente, as enzimas vem adquirindo crescente reconhecimento de sua capacidade de atuação sobre os poluentes específicos, além da simplicidade e facilidade no controle de processo, não necessitando de aclimação da biomassa, ausência de efeitos de choque por causa de poluentes, aplicabilidade em processos com baixa ou alta concentração de poluentes, operação em amplas faixas de pH, temperatura e salinidade e, especificidade que permite controlar os produtos, levando ao aumento de rendimento pela não geração de subprodutos tóxicos (KARAM & NICELL., 1997, p. 141).

O tratamento enzimático de resíduos principalmente com lipases tem mostrado redução em triglicerídeos em testes de laboratório e tentativas em escala piloto (FISCHER & MESSNER, 1992; MUSTRANTA et al., 1995; PARMAR et al., 2001), e nos últimos anos, tem crescido o interesse no estudo de enzimas aplicadas ao tratamento de resíduos (NYBROE et al., 1992).

Na hidrólise de óleos e graxas em resíduos, as lipases podem ser empregadas no tratamento de efluentes com alto teor de gorduras como os gerados pela indústria de carnes e laticínios. A aplicação de pré-tratamentos para hidrolisar os sólidos em suspensão, especialmente gorduras, pode melhorar a digestão anaeróbia (MASSE et al., 2001a). A hidrólise enzimática em condições ideais de temperatura, pH, agitação e quantidade de enzima pode vir a contribuir no aumento da biodegradação de efluentes gordurosos e consequentemente aumentar a eficiência dos processos de tratamento biológico.

A aplicação de lipases em efluentes com alto teor de gordura são importantes devido ao fato da hidrólise ser específica em óleos e graxas. O processo necessita da formação da interface e a absorção da enzima na interface óleo-água. Sendo assim, quanto maior a interface, maior será a quantidade de enzima adsorvida, acarretando em velocidades de hidrólise mais elevadas (LEAL et al., 2002; OLIVEIRA et al., 1999).

Na ausência de interface óleo/água, o sítio ativo das lipases, em sua maioria, é coberto por uma “tampa”. A “tampa” é uma estrutura helicoidal, deixando as enzimas inacessíveis ao substrato. Na presença de substâncias hidrofóbicas, a tampa se abre, tornando os resíduos

catalíticos acessíveis aos substratos e expondo a superfície hidrofóbica da enzima, que interage com a fase lipídica da interface (JAEGER et al., 1999).

Essas enzimas clivam triacilgliceróis específicos, entretanto, podem não ser totalmente específicas e catalisar reações de hidrólise de triacilgliceróis que contém, em sua composição, diferentes ácidos graxos, o que se torna muito interessante diante de efluentes com alto teor de gordura (MENDES, et al., 2004).

As lipases vêm sendo usadas na remoção de gorduras de aeradores de estações de tratamento que empregam lodo ativado (JUNG et al, 2002). Esta camada de gordura impede a transferência de oxigênio, comprometendo a reposição de oxigênio necessário à biomassa na degradação da matéria orgânica.

Outras lipases já foram investigadas para a pré-hidrólise de óleos e gorduras presentes em soro de queijo, uma lipase nacional (pancreatina Kin Máster-LKM) e uma importada (pancreática Sigma, Tipo II-LPP). A lipase nacional apresentou melhor custo/benefício, e, portanto, foi selecionada para testes de biodegradabilidade subsequentes (MENDES E CASTRO, 2003).

Lipases pancreáticas, como a 6NF, tem uma massa molecular de aproximadamente 50 KDa e são isoladas, normalmente, do pâncreas ou bile de animais, por esse motivo, geralmente são impuras, contendo outras hidrolases, como esterases, tripsina e proteases (KAZLAUSKAS e BORNSCHERUER, 1998).

São adequadas para o tratamento de efluentes ricos em gordura animal, por serem eficientes em ácidos graxos com mais de 12 átomos de carbono, atuando na interface orgânica aquosa, catalisando ligações éster-carboxílicas dos acilgliceróis. Esta camada de gordura nos resíduos industriais impede a transferência de oxigênio, comprometendo a reposição do mesmo à biomassa na degradação da matéria orgânica (JUNG et al, 2002).

Embora as vantagens catalíticas das enzimas sejam muitas, suas utilizações em processos industriais têm sido limitadas, devido principalmente à baixa estabilidade nas condições de operação, ao elevado custo de obtenção da enzima (desde o isolamento até a purificação) e à dificuldade técnica e elevado custo para separação do substrato e produto, ao final da reação. Isto restringe o emprego de enzimas solúveis, essencialmente em processos em batelada. Com a finalidade de aproveitar o potencial catalítico das enzimas, e reunir as vantagens dessas proteínas sobre os catalisadores químicos, tem-se estudado formas de torná-las insolúveis ao meio reacional. Neste contexto, tem sido pesquisada a ligação das enzimas

em suportes sólidos insolúveis ao meio, ou torná-las insolúveis por meio de reações entre seus grupos químicos. Estas são conhecidas como enzimas imobilizadas (ZANIN e MORAES, 2004).

O desenvolvimento de técnicas de imobilização de enzimas tem sido importante por proporcionar a reutilização, facilitar a separação dos produtos e aumentar a estabilidade em solventes orgânicos (SOARES et. al., 1999). O principal interesse em imobilizar uma enzima é obter um biocatalisador com atividade e estabilidade que não sejam afetadas durante o processo, em comparação à sua forma livre. Idealmente, a enzima imobilizada deverá exibir uma atividade catalítica superior. Além disso, não deverão ocorrer alterações estruturais, bem como modificações no sítio ativo (GANDHI, 1997).

Ao se obter uma enzima imobilizada ativa e estável, e com boa especificidade ao substrato, a maioria das desvantagens são eliminadas, e as enzimas podem ser utilizadas nos processos industriais de forma similar aos catalisadores químicos (ZANIN e MORAES, 2004). Alginatos, que são polissacarídeos encontrados na natureza, são extensamente utilizados como material de suporte devido as suas propriedades e sua não toxicidade. Têm a propriedade de formar gel em contato com os cátions. Esferas de alginato são produzidas por um método de gotejamento, que consiste em gotejar a solução de alginato em uma solução para sua solidificação (KNEZEVIC et al., 2002).

3.5 Reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF)

O reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) tem atraído grande interesse e vem sendo objeto de intensa pesquisa, principalmente a partir do final da década de 70. Este tipo de reator mostrou-se tecnicamente adequado e foi aplicado com sucesso no tratamento de: águas residuárias municipais, efluentes industriais e águas residuárias contendo compostos tóxicos/recalcitrantes, como os fenóis e cloro fenóis (COOPER & ATKINSON, 1981).

Os reatores anaeróbios de leito fixo são caracterizados pela presença de um material de empacotamento estacionário, no qual os sólidos biológicos podem aderir ou ficar retidos nos interstícios. A massa de microrganismos aderida ao material suporte ou retida em seus interstícios degrada o substrato contido no fluxo de água residuária (VON SPERLING, 2005).

Segundo Sutton e Mishura (1994), os reatores biológicos de leito fluidificado são sistemas de tratamento de águas residuárias, sendo que estas escoam através de um leito granular inerte, onde se encontram fixados microrganismos biologicamente ativos, com velocidade ascensional adequada para fluidificar o leito granular.

Os reatores de leito fluidificado com biomassa aderida ao suporte apresentam vantagens suplementares como a de evitar a colmatção do leito, comum nos processos de leito fixo. Estes reatores também promovem rápida difusão do substrato pela biomassa. Estas características fazem do reator anaeróbio de leito fluidificado uma boa opção para o tratamento de águas residuárias (SREEKRISHNAN et al., 1991).

“No estado fluidificado, as partículas trocam continuamente de posição umas em relação às outras, em todo o leito” (KNESEBECK, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta do efluente de frigorífico

O efluente necessário para a alimentação do reator e tratamento efetuado no trabalho foi coletado na estação de tratamento de efluentes da unidade industrial do frigorífico, precisamente no ponto de ligação entre a primeira e a segunda lagoa de tratamento secundário. Onde o efluente já havia passado por um tratamento preliminar, removendo sólidos grosseiros, gordura e fezes.

A coleta do efluente industrial foi realizada manualmente, utilizando dois galões de 50 litros para o armazenamento de amostras. Os dias de coleta eram geralmente as segundas e quintas-feiras, devido ao fato do efluente desses dias possuírem características similares, segundo o ciclo de funcionamento do abatedouro.

4.2 Descrição das etapas do sistema

O trabalho foi dividido em etapas para melhor execução do mesmo.

I. Primeira etapa:

- Montagem do RALF e do RSB: Nessa etapa foi realizada a montagem e instalação do reator no Laboratório de Tratamento de Efluentes na FCT/UNESP – Pres. Prudente;
- Imobilização das enzimas (a qual foi realizada durante todo o processo sempre que necessário);
- Partida do Reator Enzimático: Através da Introdução dos grânulos enzimáticos no mesmo e alimentação com o efluente;
- Monitoramento do reator Enzimático: O monitoramento foi realizado juntamente com a operação do reator durante todo o trabalho, com o intuito de se obter o maior número de dados para determinar o melhor funcionamento deste reator (tempo de detenção, duração dos grânulos e perfil temporal) e obter maior numero de dados para quantificar o seu desempenho. Foi monitorado o pH e a DQOsolúvel (de acordo com os métodos de Standard Methods), ácidos voláteis (através do método de DI LALLO E ALBERTSON (1961)) e O&G (de acordo com o método de partição gravimétrica, APHA (1995)). Todas essas análises foram realizadas com frequência quinzenal e em duplicata.

II. Segunda etapa:

- Partida do Reator RSB: Segundo recomendações da literatura (METCALF and EDDY, 2003) o reator foi inoculado com 5 litros de lodo aeróbio proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Presidente Prudente e deu-se início à alimentação corrente do reator.
- Estabilização do reator RSB: durante aproximadamente uma semana, o lodo foi tratado pelo efluente bruto, para que ocorresse a aclimatação do mesmo;
- Monitoramento do reator RSB: O monitoramento foi realizado juntamente com a operação do reator com o intuito de se obter o maior número de dados para o melhor acompanhamento do sistema. Foi monitorado o volume de lodo a ser mantido no reator o pH e a DQO. Todas essas análises foram realizadas com frequência quinzenal e em duplicata, de acordo com os métodos de Standard Methods, visando maior precisão nos resultados.

III. Terceira Etapa:

- Nesta etapa foi realizada a interligação entre os dois reatores, ou seja, o efluente retirado do reator RALF foi passado para o reator RSB, possibilitando assim a análise da interferência do reator enzimático no RSB;
- Monitoramento dos dois reatores: o monitoramento foi realizado paralelamente à operação dos reatores, com os parâmetros já citados na primeira e segunda etapa;
- Análise de dados: De posse dos dados de todas as etapas de análise, foi feita a comparação entre as remoções da DQO do reator RSB, com e sem a interligação do reator RALF, esperando-se um melhor rendimento na remoção dos parâmetros já citados.

A revisão bibliográfica foi realizada durante todo o trabalho, sendo esta, relacionada à temática de outras localidades do Brasil e do mundo, e se caracterizará pelo levantamento de conceitos, processos e termos relevantes que serviram como base teórica para o desenvolvimento experimental do trabalho.

4.3 Metodologia de operação do sistema

O sistema experimental utilizado neste trabalho foi construído e operado nas dependências do Laboratório de Tratamento de Efluentes do Departamento de Física Química e Biologia (DFQB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da UNESP, campus de Presidente Prudente/SP.

4.3.1 RALF

O procedimento operacional foi estabelecido da seguinte forma:

- I. Confecção dos grânulos enzimáticos;
- II. Inoculação dos grânulos no reator;
- III. Enchimento do RALF com o volume restante após a inoculação dos grânulos, que foi em torno de 4,5 L
- IV. Hidrólise da gordura presente no efluente através das enzimas presentes nos grânulos;
- V. Esvaziamento do efluente tratado e transferência para o RSB.

4.3.1 RSB

O sistema operacional foi estabelecido basicamente da seguinte maneira:

- I. Enchimento: consistiu na entrada de efluente no reator até um volume pré-determinado (5 litros). Foi realizado manualmente, com mistura da massa líquida contida no reator e sem processo de agitação e aeração. Nesta fase a concentração de oxigênio dissolvido geralmente era baixa.
- II. Reação aeróbica: fase em que se iniciava a aeração e agitação do sistema e consequente contato da biomassa presente no reator com o substrato (matéria carbonácea ou nutrientes) do efluente, com fornecimento de ar .
- IV. Sedimentação: fase sem agitação e aeração para condicionar a separação por gravidade dos sólidos em suspensão do efluente tratado, proporcionando a clarificação;
- V. Esvaziamento: o efluente tratado era retirado do reator e quando necessário, e quando necessário, era removido o excesso de lodo, de forma a manter uma fração de biomassa residente no sistema. Após essa etapa, era iniciado um novo ciclo.

4.4 Monitoramento do processo de tratamento

Para a avaliação do desempenho dos reatores foi realizado o monitoramento por meio de análises físico-químicas das amostras do efluente bruto (efluente industrial do abatedouro de bovinos) e do efluente (líquido após o processo de tratamento, estipulado pelo trabalho).

As análises foram realizadas semanalmente e os parâmetros analisados foram específicos para cada fase do experimento, de acordo como foi colocado nos métodos de operação do sistema.

As metodologias utilizadas para as análises físico-químicas efetuadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2. Análises físico-químicas.

Metodologia		
Análise físico-química	Método	Referência
pH	Potenciômetro	APHA (1998)
Demanda Química de Oxigênio	Calorímetro	APHA (1998)
Ácidos Voláteis	Potenciômetro	DI LALLO E ALBERTSON (1961)
O&G	Partição Gravimétrica	APHA (1995)

4.4.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Conforme possível verificar no “ANEXO A” deste trabalho (APHA, 1998).

4.4.2 Determinação dos Ácidos Voláteis

Conforme possível verificar no “ANEXO B” deste trabalho (DI LALLO & ALBERTSON, 1961).

4.4.3 Determinação dos Óleos e Graxas

Conforme possível verificar no “ANEXO C” deste trabalho (APHA, 1995).

4.4.4 Eficiência da remoção ou aumento dos parâmetros analisados

Conforme possível verificar no “ANEXO D” deste trabalho

4.5 Descrição do reator anaeróbio de leito fluidificado

O RALF foi construído de acordo com a Figura 1.

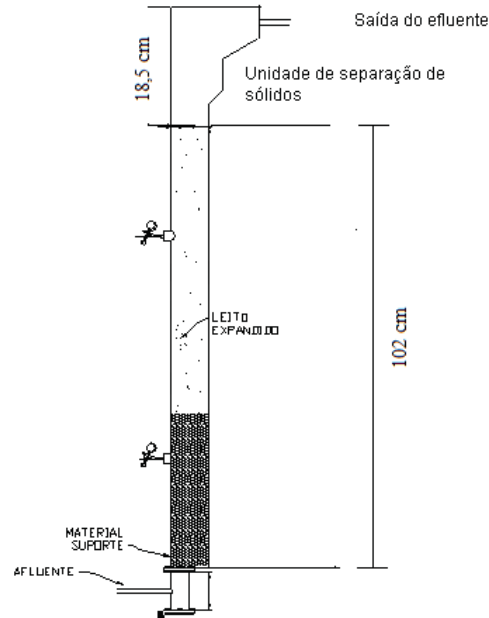


Figura 1: Representação esquemática do RALF.

O reator era constituído por uma estrutura composta por um módulo tubular de acrílico unido a sua base por meio de flanges, e uma parte superior, constituída por uma peneira onde era retido os grânulos enzimáticos.

O módulo possuía um diâmetro interno igual a 8 cm e uma altura de 1,25 m, com um volume útil de aproximadamente 7 L. Tal módulo pode ser visualizado na Figura 2. Na Figura 3 visualiza-se a junção da base e a Figura 4 ilustra o flange isoladamente.



Figura 2: Módulo do reator.



Figura 3: Junção com a base.



Figura 4: Flange.

A base, Figura 5, era de acrílico e possuía um orifício onde era acoplada a mangueira de recalque da bomba injetora para a entrada do efluente bruto no reator.



Figura 5: Base do reator.

Para o meio de sustentação foi utilizada um flange especial (Figura 6) com orifícios na região central. Este flange foi utilizada na parte superior da base do reator observado na Figura 7.



Figura 6: Flange isolada.



Figura 7: Flange acoplado à base.

A parte superior do reator era constituída por uma unidade de redução em policloreto de vinila-PVC, conforme a Figura 8. Na sua extremidade possuía uma saída, que direcionava o efluente do reator para a bomba de recalque, a qual pode ser visualizado na Figura 9.

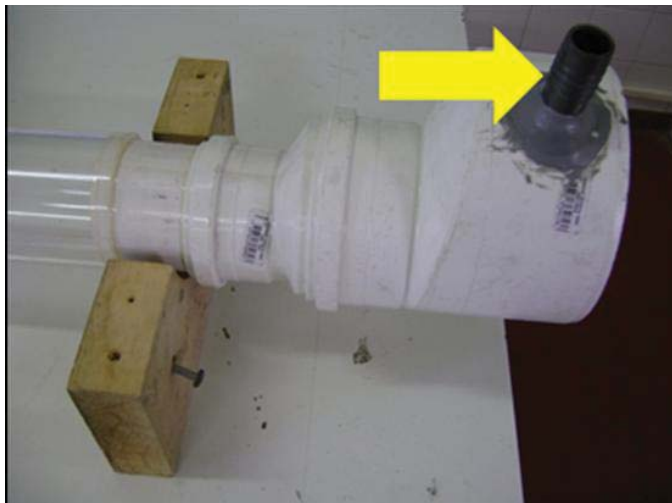


Figura 8: Parte superior.



Figura 9: Bomba de recalque.

Para que o reator operasse corretamente buscou-se uma bomba que melhor se adequasse aos requisitos do leito do reator, sendo esta uma bomba injetora da marca Thebe, Figura 9, cujas informações técnicas seguem na Tabela 2, abaixo:

Tabela 3. Informações técnicas da bomba injetora de ¼ HP de potência.

Bomba injetora Thebe		
Vazão máxima	15	m ³ .h ⁻¹
Pressão máxima	30	mca
Pressão mínima	6	mca
Potência	1	HP
RPM	3500	rpm
Sucção	1'1/2	pol
Recalque	1	pol

E essa bomba foi ligada a um inversor de frequência (Figura 10) para assim poder controlar a vazão, ajustando a mesma a um valor desejado.



Figura 10: Inversor de frequência.

4.5.1 Imobilização das Enzimas

Durante todo o processo foi utilizada a enzima lipase Pancreatin-6NF.

Primeiramente foi realizada a imobilização das enzimas em alginato de sódio, através método descrito por Jeganathan. et. al. (2006) da seguinte forma: 2 g da lipase e 2 g de alginato de sódio foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada e, misturados por um agitador magnético por 4-5 horas para se tornar uma solução uniforme. A mistura foi adicionada em uma solução de CaCl_2 (180 mM) por gotas através de uma seringa. Os grânulos foram misturados por mais 30 minutos para enrijecer a superfície, posteriormente esses grânulos foram filtrados a vácuo e lavados por uma solução tampão de fosfato e água deionizada.

Posteriormente foi realizada a imobilização usando 4 g de lipase para cada 100 mL de água destilada visando melhorar a eficiência do reator enzimático.

4.6 Descrição do reator sequencial por batelada

O sistema de tratamento utilizado no trabalho, com seus respectivos componentes, foi construído de acordo com a Figura 11. Sua montagem e instalação foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Efluentes da FCT/UNESP – Pres. Prudente.

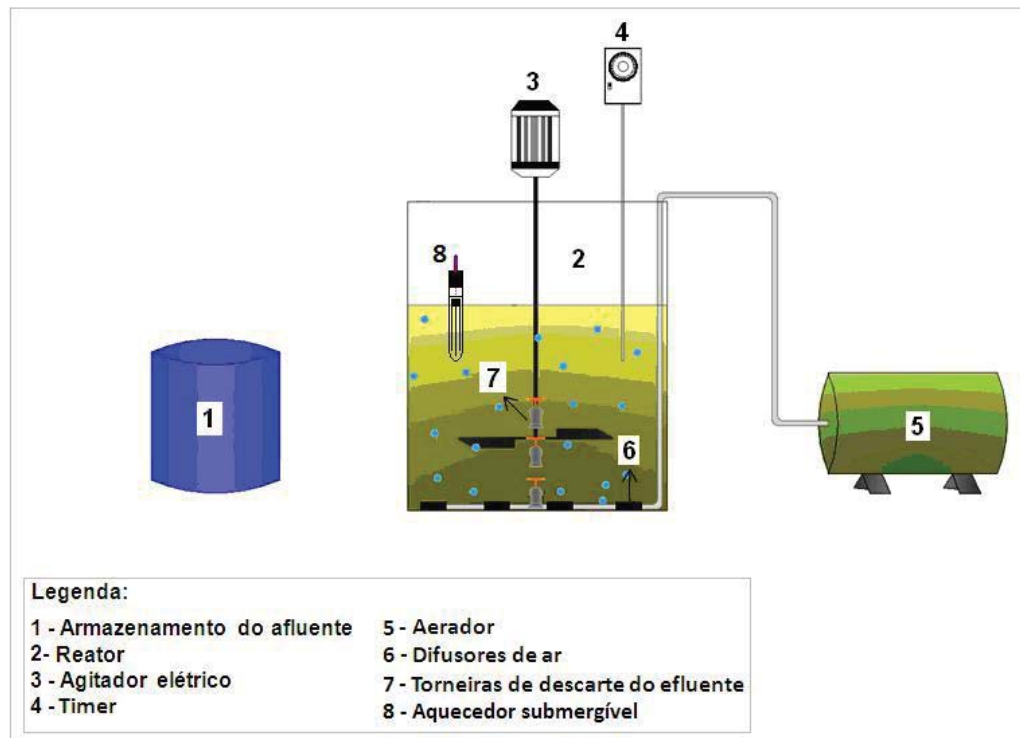


Figura 11: Representação esquemática do RSB. Fonte: CORRÊA, 2010.

O corpo do reator consistia em um compartimento de placas de vidro de espessura 1 cm, com dimensões de 20 cm x 20 cm de base e 50 cm de altura (Figura 12). Tinha um volume útil de 20 litros e possuía quatro saídas frontais. A fim de ter um controle de cada saída frontal, foi instalada uma torneira individual a cada orifício, distanciadas 5 cm entre si.



Figura 12. Reator sequencial por batelada.

O enchimento foi realizado manualmente através de um recipiente de 5 litros, abastecido pelo efluente dos galões de coleta. O volume de efluente adicionado ao reator era de aproximadamente 5 litros.

O sistema de aeração do reator era alimentado por um compressor de ar da marca Schulz, com potência de 2 HP (Figura 13).



Figura 13. Compressor de ar.

À saída do compressor acopla-se a uma mangueira de borracha que conduzia o ar a um distribuidor de pressão, e finalmente ao interior do reator; No fundo deste, o ar foi distribuído através de difusores (duas cortinas de ar utilizadas em aquários) (Figura 14). A distribuição do ar foi feita da maneira mais uniforme possível, para se obter a melhor oxigenação da mistura do esgoto industrial ao lodo.



Figura 14. Difusores de ar

O sistema de agitação foi realizado através de um agitador adaptado, o qual foi confeccionado através de um motor de ventoinha e uma haste com hélice na ponta, sendo que a haste foi soldada no motor (Figura 15). Para instalação deste sistema de agitação fez-se necessário a construção de um suporte constituído de duas barras de ferro presas à parede.



Figura 15: Agitador.

O sistema de esvaziamento, ou seja, retirada do efluente tratado foi realizado manualmente através da segunda torneira (em ordem descendente), localizada na parte frontal do reator. Quando ocorria o excesso de lodo o mesmo era retirado através da terceira torneira (em ordem descendente), também na parte frontal do reator (Figura 16).

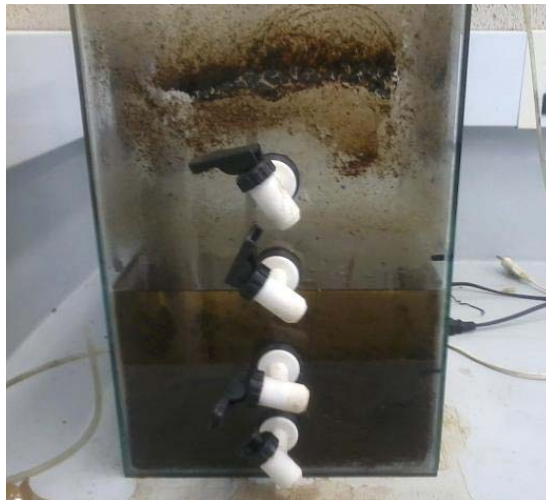


Figura 16: Torneiras.

O sistema foi automatizado com a utilização de timers analógicos segundo os tempos desejados nos processos de aeração e agitação do ciclo (Figura 17).



Figura 17: Timer.

Por fim, a manutenção da temperatura do sistema em uma faixa adequada foi feita através da fixação de um aquecedor submersível para aquários com termostato integrado (Figura 18) em uma das paredes de acrílico do reator. Este permanecia ligado a uma fonte de energia em tempo integral durante as bateladas, e se desligava automaticamente apenas quando a temperatura da mistura dentro do reator alcançava o valor programado (28°C) no seu mecanismo regulador.



Figura 18. Aquecedor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados aqui apresentados foram divididos em 3 etapas, como descrito anteriormente, para facilitar o entendimento dos mesmos. Num primeiro momento estão apresentados os resultados obtidos para a determinação dos dados a serem utilizados para o reator RALF, posteriormente os resultados obtidos para o RSB e por último os resultados com ambos os reatores funcionando interligados.

5.1 RALF (Etapa I)

Para este reator montou-se gráficos temporários de cada sub etapa, para os seguintes parâmetros: pH, DQOsolúvel, ácidos voláteis e O&G.

5.1.1 Verificação do tempo de detenção

De acordo com Jeganathan. et. al. (2006) o tempo de detenção para efluentes de laticínio é de 2 dias.

Porém como este caso trata-se do efluente proveniente do frigorífico de bovinos, foram realizados novos testes para o tempo de detenção. Foram realizadas duas análises (A e B) com dois dias de detenção para cada uma, e retiradas amostras nos tempos de 24 e 48 horas. Na primeira análise (A), o tratamento continha concentração menor de enzimas imobilizadas nos grânulos (2 g de enzimas para 100 mL de água destilada), acarretando em resultados, apesar de positivos, inferiores aos valores obtidos na segunda análise (B), que continha o dobro de enzimas imobilizadas (4 g de enzimas para 100 mL de água destilada).

Com base na DQOsolúvel, a solução de enzima imobilizada se mostrou ativa na hidrólise dos substratos presentes no resíduo. E isso se deve ao fato de estar ocorrendo aumento da DQOsolúvel, já que esta estaria medindo apenas os matérias dissolvidos, e os óleos e gorduras presentes no efluente não entram nessa medida, porém após a suas hidrólises, eles se dissolvem no efluente e passam a entrar na medida de DQOsolúvel.

A atividade enzimática mostrou-se crescente até o tempo de 24 horas de detenção. Isso pode ser observado pelo fato de a DQOsolúvel praticamente não se alterar no intervalo de 24 para 48 horas de acordo com o figura 19, em ambas as análises.

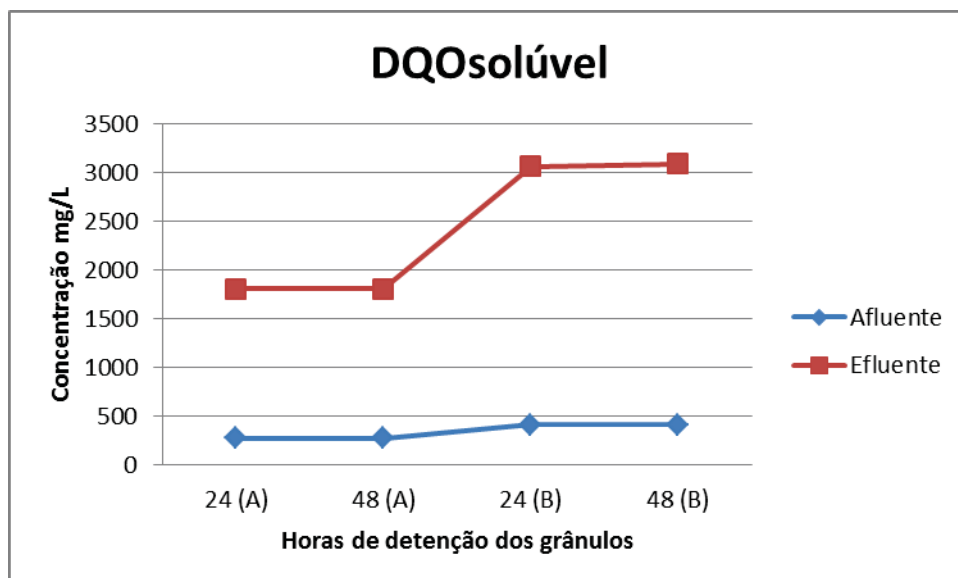


Figura 19. Evolução da concentração da DQOsolúvel.

Os ácidos voláteis apresentaram os resultados de acordo com a figura 20. Porém por problemas com a primeira análise (A), será apresentada apenas a segunda análise (B).

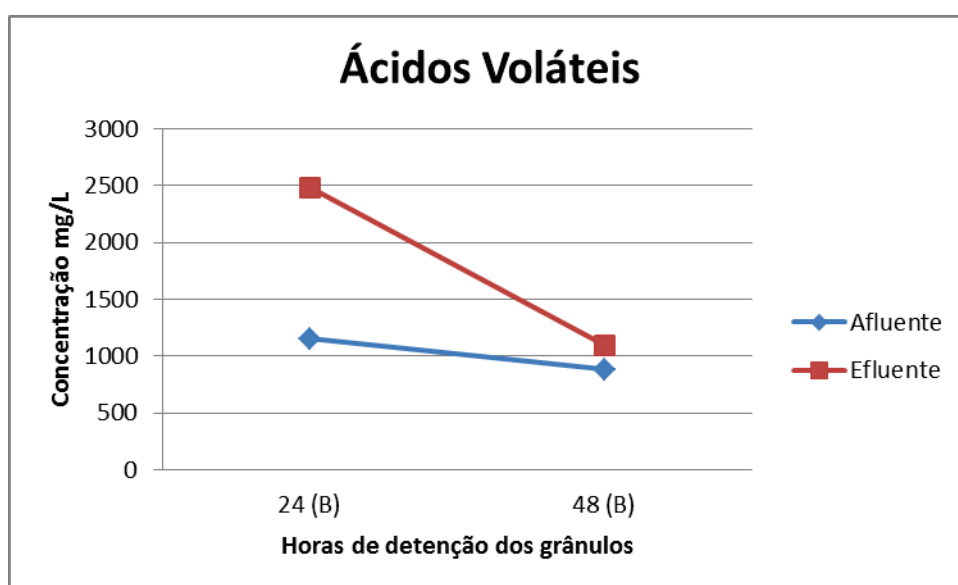


Figura 20. Evolução da concentração de ácidos voláteis.

Para os ácidos voláteis, a solução de enzimas imobilizadas se mostrou ativa na hidrólise dos substratos presentes no resíduo. A atividade enzimática mostrou-se crescente até o tempo de 24 horas de incubação, ocorrendo um declínio significativo entre os tempos de 24 e 48 horas. Isto ocorre pelo fato de que, com a hidrólise da gordura há liberação de ácidos voláteis, aumentado, assim, a sua concentração no efluente.

Lipases hidrolisam triacilgliceróis em ácidos graxos voláteis e glicerol. Embora a reação converta óleos e graxas em ácidos graxos de cadeia longa, também produzem ácidos voláteis de cadeia curta, portanto o aumento da concentração de ácidos voláteis é um indicador que ocorreu hidrólise (MENDES & CASTRO, 2004).

Isso também pode ser evidenciado pelo valor do pH (Figura 21).

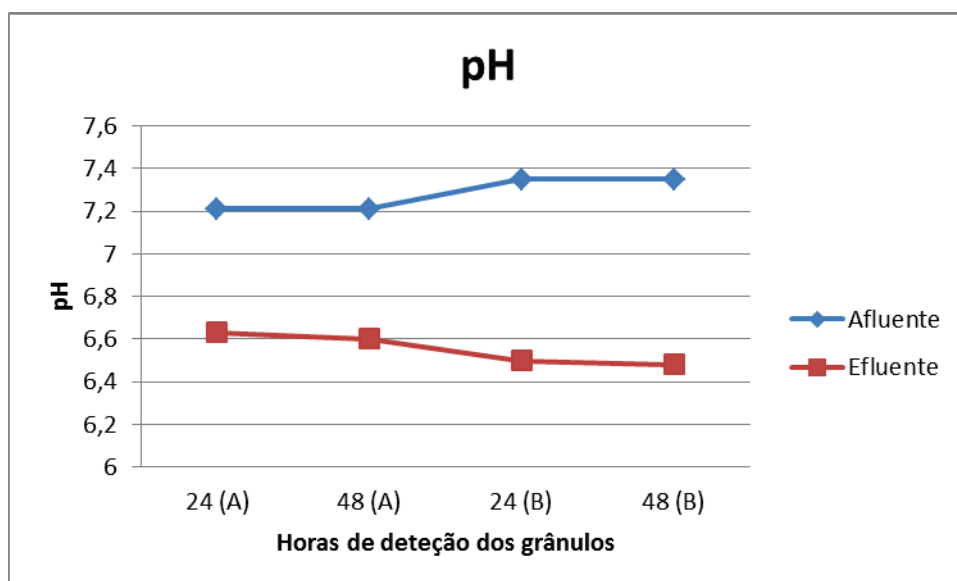


Figura 21. Evolução da concentração de pH.

No caso do pH, o seu valor de acordo com o processo de hidrólise, isso porque a hidrólise libera ácidos voláteis, assim o meio se torna mais ácido diminuindo o pH. Assim como nos parâmetros anteriores, é possível observar que a análise B, gerou melhores resultados do que a A, além de demonstrar também que a atividade enzimática se mostra crescente até o tempo de 24 horas, e posteriormente pouco se altera.

A variação da concentração de O&G é apresentada na figura 22. Porém este é um caso que merece uma atenção especial, já que no decorrer do trabalho, foram constatadas possíveis interferências no método de determinação de O&G.



Figura 22. Evolução da concentração de O&G.

Essa possível interferência foi observada através dos resultados de O&G, pois esses resultados se mostraram muito diferentes entre si. Teve caso em que o efluente obteve maior valor de O&G que o efluente bruto, também foi observado que os valores do efluente bruto tiveram diferenças muito grandes, até mesmo com análises feitas no mesmo dia e com o mesmo efluente bruto.

Estes fatos serão citados posteriormente com mais detalhes, pois essa possível interferência ajudará na compreensão da conclusão. E vale ressaltar aqui que para as posteriores etapas foi desconsiderada essa análise.

Com todos os resultados obtidos foi possível determinar o tempo de detenção para o reator RALF, que foi de 24 horas. A concentração foi de 4 g de enzimas para 100 mL de água destilada.

Essa determinação pode ser evidenciada pelo estudo realizado por Mendicino et al (2009). Em que eles afirmam que o declínio do segundo dia pode ser devido ao acúmulo de produtos da reação ou outros contaminantes nos poros das esferas, dessa forma, impedindo a transferência de massa, ou ainda, pelo consumo dos ácidos graxos livres por bactérias aeróbicas. Isso mostra que uma exposição muito prolongada do meio às enzimas imobilizadas não leva a uma hidrólise tão eficiente.

5.1.2 Duração dos grânulos

Para determinar a quantidade de dias a utilizar a mesma porção dos grânulos, foram feitas análises de DQOsolúvel e Ácidos Voláteis durante um período de 6 dias, com ciclos de 24 horas.

Os resultados obtidos para DQOsolúvel (Figura 23) demonstraram uma boa eficiência no processo apenas no primeiro dia (aumento de 558,6%), enquanto o segundo dia obteve menor eficiência (202,8%). Assim como no dia 4 o aumento foi de 121,5%.

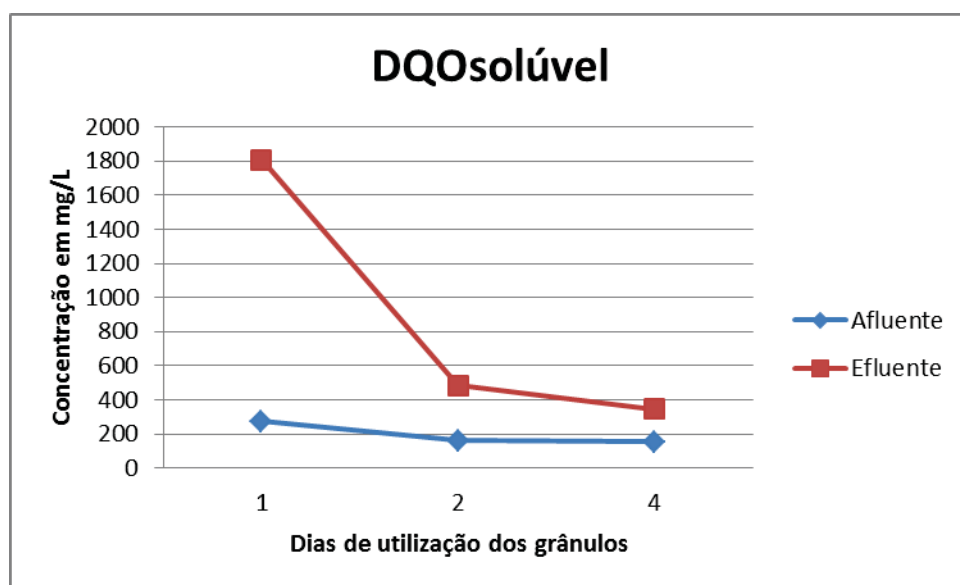


Figura 23. Evolução da concentração da DQOsolúvel.

Os Ácidos Voláteis obtiveram um comportamento parecido com a DQOsolúvel, se diferenciando apenas na eficiência do dia 2, que neste caso ainda teve uma boa eficiência (Figura 24), que foi de 88,8% de aumento. Enquanto o primeiro dia obteve 110,2% de aumento.

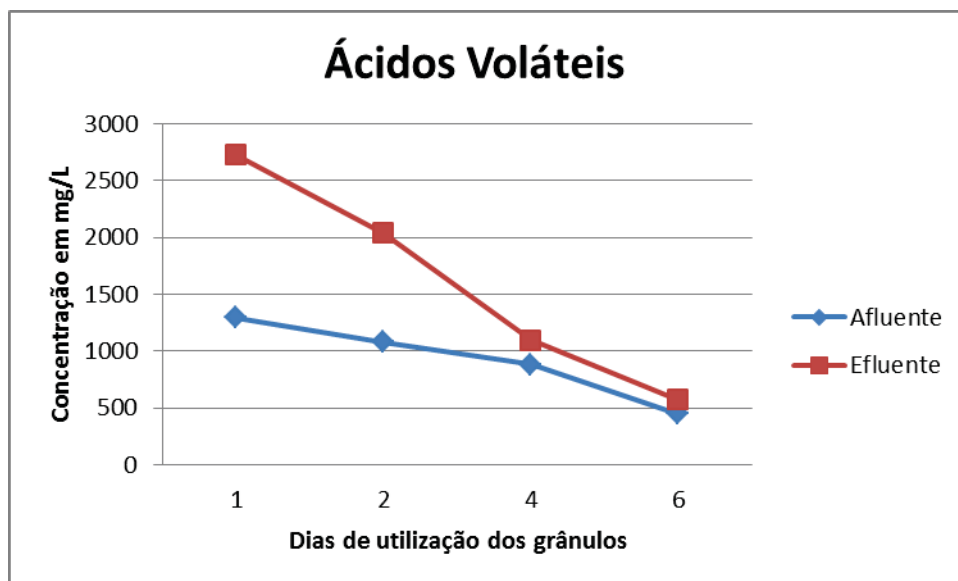


Figura 24. Evolução da concentração de Ácidos Voláteis.

Assim, com os resultados obtidos nessa sub-etapa, ficou definida a utilização da mesma porção dos grânulos enzimáticos por dois dias, durante o restante da pesquisa.

5.1.3 Perfil Temporal

Com os resultados obtidos na etapa anterior e definido o tempo de detenção e a concentração das enzimas, foram realizados perfis temporais dos parâmetros adotados, para assim melhor entender as reações ocorridas durante as 24 horas e para analisar uma possível diminuição do tempo de detenção do efluente.

O comportamento da DQOsolúvel pode ser visualizado na figura 25, o qual representa as variações de concentração de matéria orgânica dissolvida do efluente em tratamento. Foi verificado que esta apresentou um valor inicial de 412,2 mg/L, no efluente bruto, e uma concentração final de 4054,06 mg/L, no efluente, demarcando um aumento total de 883,5%. Observando-se o gráfico pode-se verificar que nas primeiras quatro horas, a DQOsolúvel aumentou bruscamente, e continuou a aumentar até o tempo de 24 horas, porém em menor intensidade. Outro ponto relevante foi o decréscimo no intervalo de 8 para 12 horas.

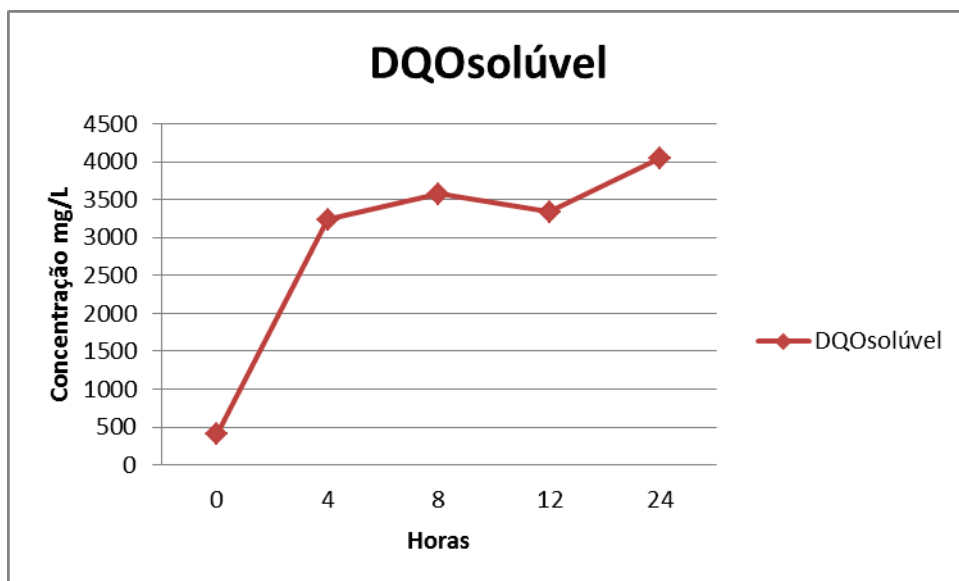


Figura 25. Perfil temporal para a DQOsolúvel.

Os ácidos voláteis (Figura 26) apresentaram um perfil diferente ao da DQOsolúvel, em relação aos valores absolutos da eficiência, assim como o intervalo que ocorreu o decréscimo. O valor inicial da DQOsolúvel foi de 900 mg/L e o final de 1980 mg/L, acarretando assim num aumento de 120%. E também foi possível notar que o decréscimo ocorreu no intervalo entre 4 para 8 horas.

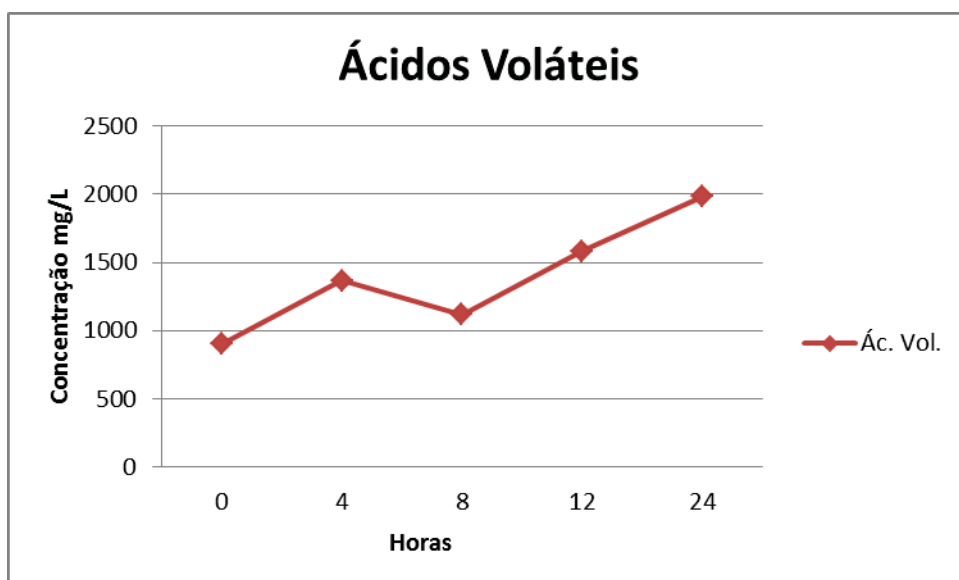


Figura 26. Perfil temporal para os Ácidos voláteis.

Em relação à tendência da curva de pH (Figura 27), o efluente bruto, representado no primeiro ponto do gráfico, apresentou pH de 7,38. Foi verificada uma tendência de decréscimo com o avanço do período de reação, justificada pelo fato de que com a hidrólise

da gordura, há liberação de ácidos voláteis, e como consequência a acidificação do meio e decréscimo no valor do pH. Depois de 24 horas, o valor obtido de pH foi de 6,2.

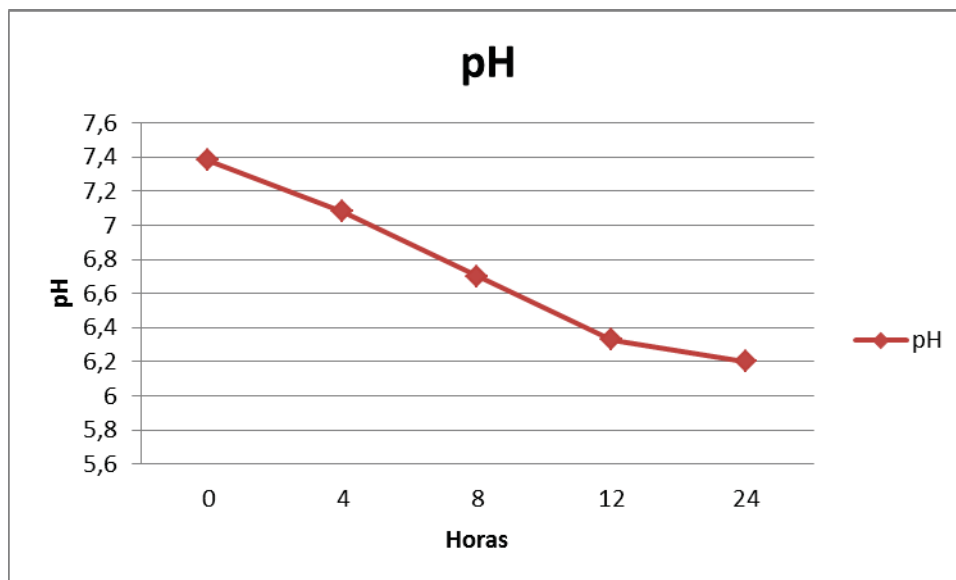


Figura 27. Perfil temporal para o pH.

O perfil temporal demonstrou uma necessidade de que o tratamento deveria ocorrer em no mínimo 12 horas e no máximo 24 horas. Porém no intervalo de 12 para 24 horas não foram feitas análises por dificuldades de acesso ao laboratório. E assim ficou definido, para as fases subsequentes, o tempo de detenção para o reator RALF, de 24 horas.

5.1.4 Desempenho do reator

Em posse dos dados das fases anteriores, iniciaram-se as análises para avaliar o desempenho do reator RALF. Nesta etapa foi realizada a confecção dos grânulos por duas vezes com a concentração de 4 g de enzimas para 100 mL de água destilada. Como definido anteriormente, a utilização destes grânulos foi por dois dias de cada remessa de grânulos a qual era feita sempre com os mesmos reagentes. Para melhor entendimento dos gráficos, os pontos foram definidos assim: análise da primeira remessa e do primeiro dia como A e segundo dia como A'; análise da segunda remessa e do primeiro dia como B e segundo dia como B'.

Com relação ao aumento da DQOsolúvel (Figura 28), o processo demonstrou maior eficiência no primeiro dia de utilização dos grânulos enzimáticos em ambas análises. Sendo

que o primeiro dia da primeira análise (A) apresentou uma eficiência de 228,6%, e o primeiro dia da segunda análise (B) apresentou uma eficiência de 370%.

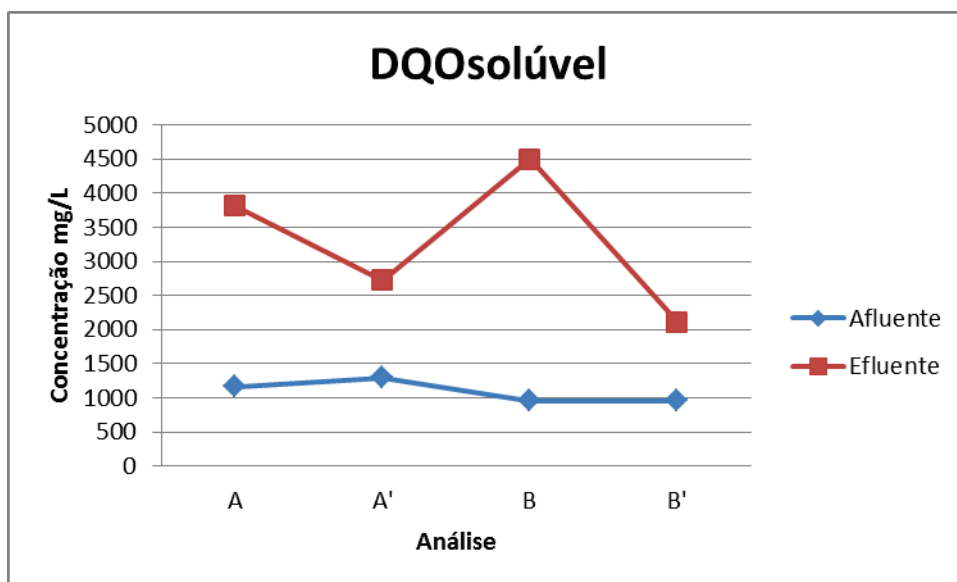


Figura 28. Valores da concentração de DQOsolúvel em cada análise.

O segundo dia em ambas análises também demonstrou eficiência, porém em menores valores, o segundo dia da primeira análise (A') obteve eficiência de 110,2% e o segundo dia da segunda análise (B') obteve uma eficiência de 110%.

Os ácidos voláteis (Figura 29) se portaram de uma forma semelhante a DQOsolúvel, se diferenciando nos valores absolutos da eficiência, pois para os ácidos voláteis esses valores são menores. E também pelo fato de a diferença das eficiências dos segundos dias em relação aos primeiros, não serem tão elevadas.

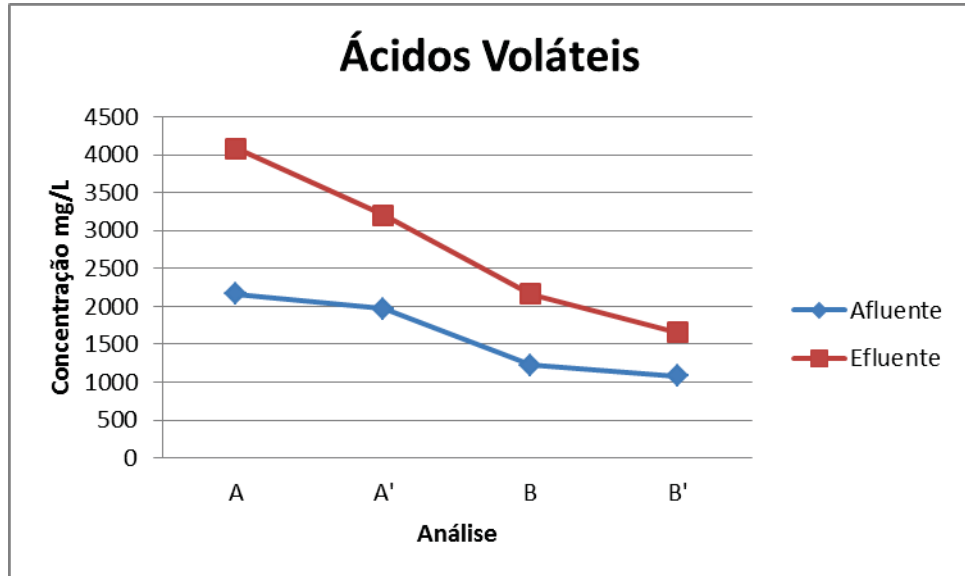


Figura 29. Valores da concentração de ácidos voláteis.

Na análise A e B (primeiro dia de utilização dos grânulos enzimáticos), a eficiência média foi de 81%, enquanto as análises A' e B' (segundo dia de utilização dos grânulos) obtiveram uma eficiência média de 57,5%.

Outro parâmetro que também demonstra essa maior diferença nos casos de primeiro dia de utilização dos grânulos enzimáticos, é o pH (Figura 30). Pois a maior diferença entre o pH do efluente bruto para o efluente é nas análises A e B.

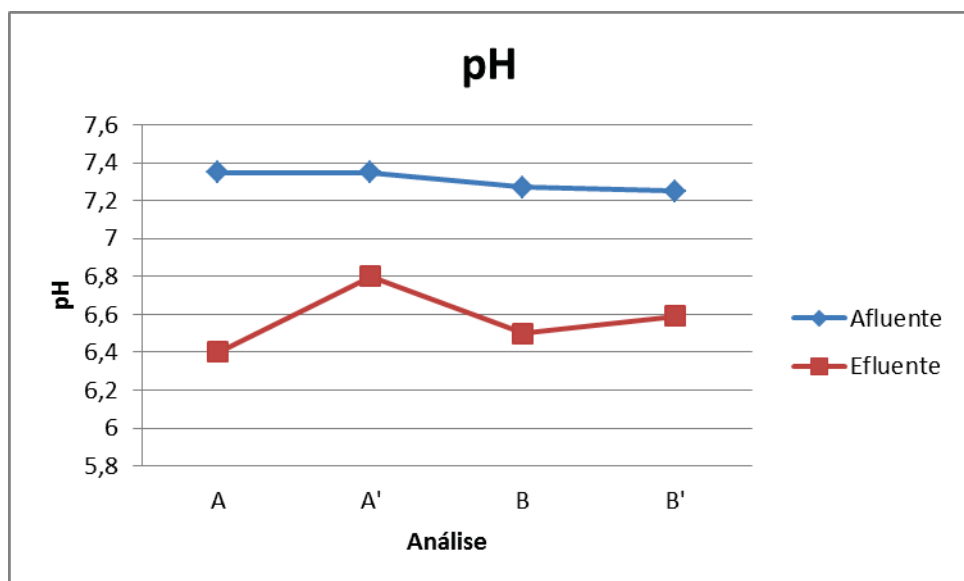


Figura 30. Valores do pH para cada análise.

A figura abaixo (Figura 31) demonstra a diferença do efluente bruto e do efluente nesta etapa.



Figura 31. Efluente bruto e efluente após o tratamento enzimático.

Apesar de todos os parâmetros demonstrar uma maior eficiência do sistema no primeiro dia de utilização dos grânulos, o segundo dia também possui certa eficiência na hidrólise da gordura presente no efluente. Demonstrando assim ser vantajoso o emprego do processo por dois dias para cada remessa de grânulos enzimáticos.

5.2 RSB (Etapa II)

Na segunda etapa, serão apresentados apenas os parâmetros de remoção de DQO e pH, como definidos anteriormente.

Com relação à remoção de DQO (Figura 32), observou-se que o ciclo já se iniciou com alto valor de remoção, apresentando um valor inicial de 62,7% e valor máximo de 82,5%, o que caracteriza valores provenientes de um ciclo já aclimatado. Durante a presente etapa o efluente bruto teve média de 1848,14 mg/L e o efluente de 495,4 mg/L, ou seja, uma eficiência de remoção média de 74,17%.

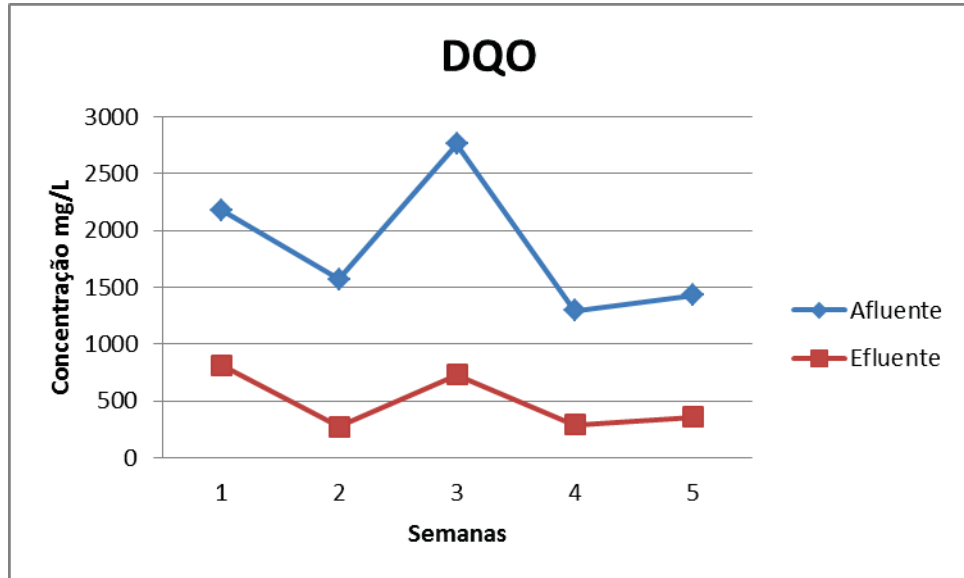


Figura 32. Evolução da concentração de DQO.

Segundo Campos (2002), o processo aeróbio é um processo de respiração de oxigênio no qual o oxigênio livre é o único aceptor de elétrons, o oxigênio é reduzido e o carbono oxidado. A alta disponibilidade de oxigênio dissolvido no sistema nesta etapa pode explicar a grande quantidade de matéria orgânica removida pelo metabolismo bacteriano

O pH (Figura 33) também manteve certa regularidade na variação do efluente bruto para o efluente. O efluente bruto sempre teve seus valores entre 7 e 8, enquanto o efluente teve valores entre 6 e 6,5.

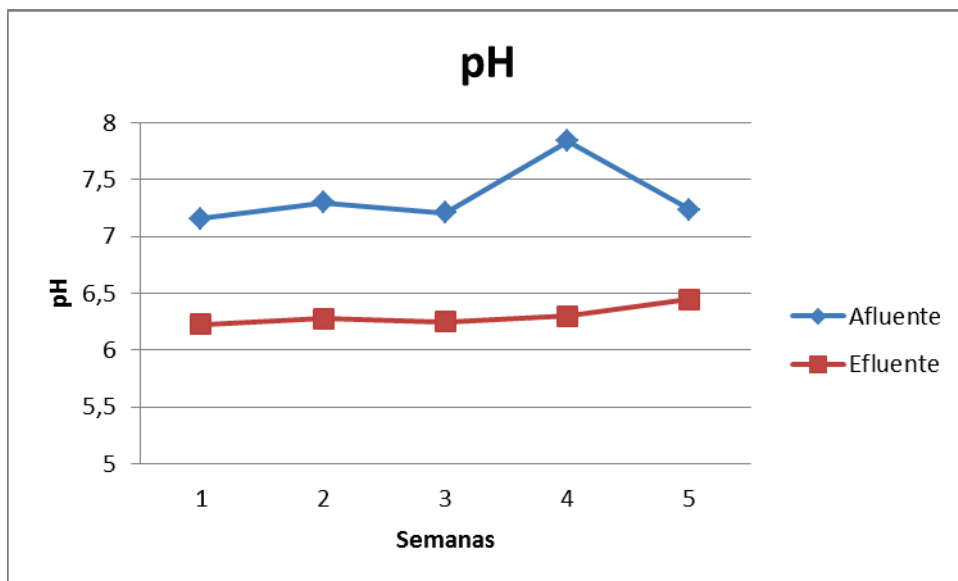


Figura 33. Evolução da concentração do pH.

A figura abaixo (Figura 34) demonstra o resultado do tratamento realizado pelo reator RSB.



Figura 34. Efluente bruto e efluente do reator RSB.

5.3 RALF-RSB (Etapa III)

Com os resultados de ambos os reatores, foi então realizada a terceira etapa, com a interligação dos dois reatores, como já descrito anteriormente. Para uma melhor compreensão dos resultados, os dados apresentados abaixo têm valores referentes ao efluente bruto do RALF e efluente RSB. Mas neste caso o efluente bruto é o que entrou no início do processo, ou seja, inoculado primeiramente no reator RALF, após 24 horas foi transferido para o RSB. E assim a saída do RSB é o efluente, que também foi retirado após 24 horas. Ou seja, serão apresentados apenas os resultados para esse efluente bruto (o que entra no reator RALF) e o efluente final (o de saída do RALF).

Assim como na fase final da primeira etapa, os gráficos foram confeccionados desta forma para melhor entendimento: análise da primeira remessa e do primeiro dia como A e segundo dia como A'; análise da segunda remessa e do primeiro dia como B e segundo dia como B'.

A DQO (Figura 35) apresentou um valor inicial de remoção de 74,9% e com uma média de 53,1%. Ao comparar o desempenho por dia de utilização dos grânulos, o primeiro dia de cada remessa apresentou melhores resultados. O gráfico a seguir demonstra que quando ocorre mais hidrólise, há mais biodegradação da matéria orgânica. Os segundos dias (A' e B'), apresentaram remoções inferiores aos primeiros dias (A e B). As análises "A e B" apresentaram os seguintes valores: 74,9%, e 39,3%; enquanto as análises "A' e B' "

apresentaram os seguintes: 64,8% e 33,4%. Ou seja, quando o tratamento enzimático possui maior eficiência, o tratamento de lodos ativados também mostra melhor eficiência.

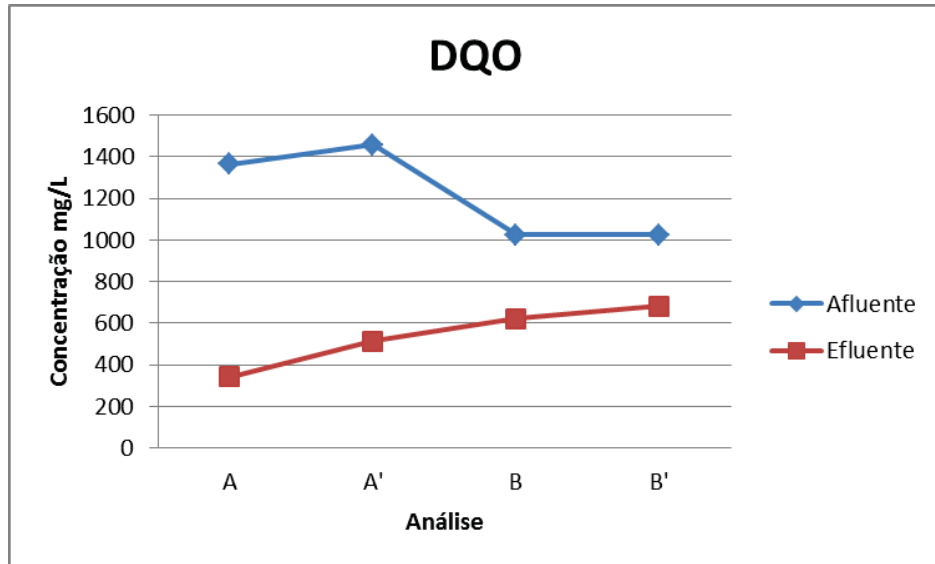


Figura 35. Concentração da DQO em cada análise.

O pH (Figura 36), ao contrário da DQO, apresentou valores maiores no caso de primeiro dia de utilização dos grânulos. A análise “A” apresentou o seguinte valor: 8,05; enquanto a “A’” apresentou 7,73.

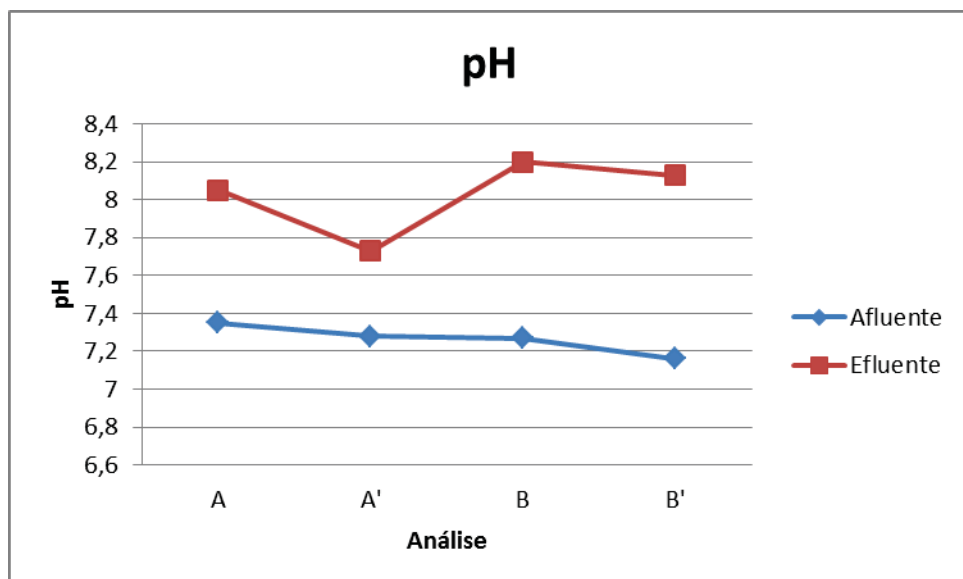


Figura 36. Valores do pH.

A figura a seguir (Figura 37) mostra a diferença do efluente bruto e efluente gerado nesta etapa da pesquisa.



Figura 37. Efluente bruto e efluente da etapa de interligação dos reatores.

Os dados apresentados nesta etapa demonstraram que quanto maior a hidrólise de óleos e gorduras, maior é a eficiência do tratamento de lodos ativados. Isso porque segundo Dueholm et al (2001), nas estações de tratamento desses efluentes, a elevada concentração de triacilgliceróis necessita inicialmente ser hidrolisada para, em seguida, ser transformada em fonte de carbono para as bactérias e, posteriormente, ser convertido em biomassa.

Desta forma esses óleos e gorduras, que antes não eram metabolizados pelas bactérias presentes no tratamento, passam a ser degradados após a sua hidrólise, diminuindo assim o valor absoluto da DQO do efluente.

5.4 Avaliação dos diferentes desempenhos

Através dos resultados obtidos em cada etapa experimental foi feita assim a comparação entre as remoções da DQO do reator RSB, com e sem a interligação do reator RALF, a fim de analisar a interferência do tratamento enzimático na biodegradação do efluente. Para essa comparação, foi confeccionado um gráfico com os resultados das remoções obtidas para os efluentes na segunda etapa (RSB) e também os obtidos na terceira etapa (RALF-RSB).

Os resultados da DQO (Figura 38) se mostraram bem diferentes em cada etapa. O reator RSB obteve melhores resultados sem a interligação com o reator RALF, a média de remoção do reator RSB foi de 74,17%, enquanto a interligação obteve uma média de 53,1%.

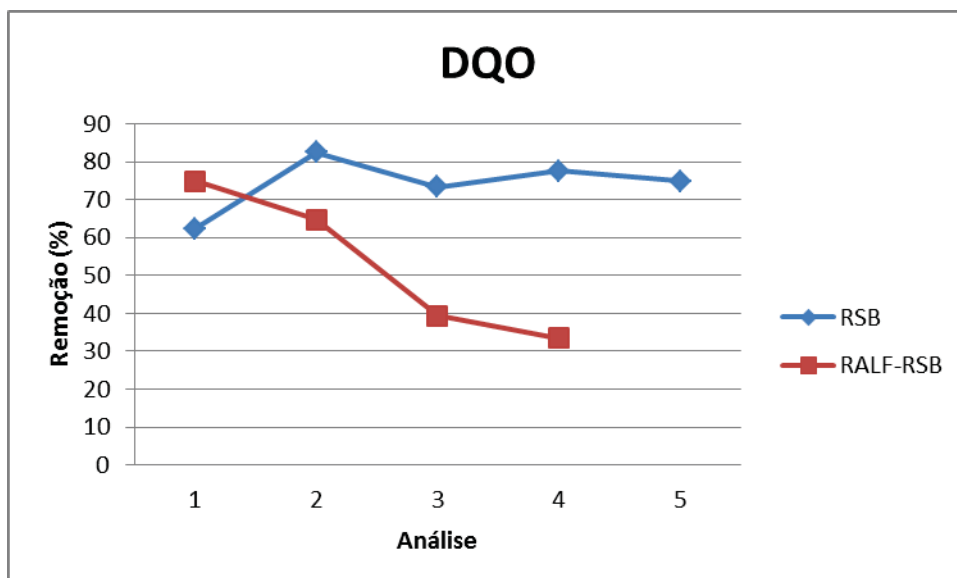


Figura 38. Comparativo da remoção de DQO, para a segunda e terceira etapa.

Os valores do pH (Figura 39) também se mostraram de uma forma diferente do sistema em que o RSB esteve sem a interligação com o RALF, apresentando valores superiores. E isso pode ter interferido na eficiência do tratamento, já que o lodo estava aclimatado com um efluente bruto de valores de pH menores.

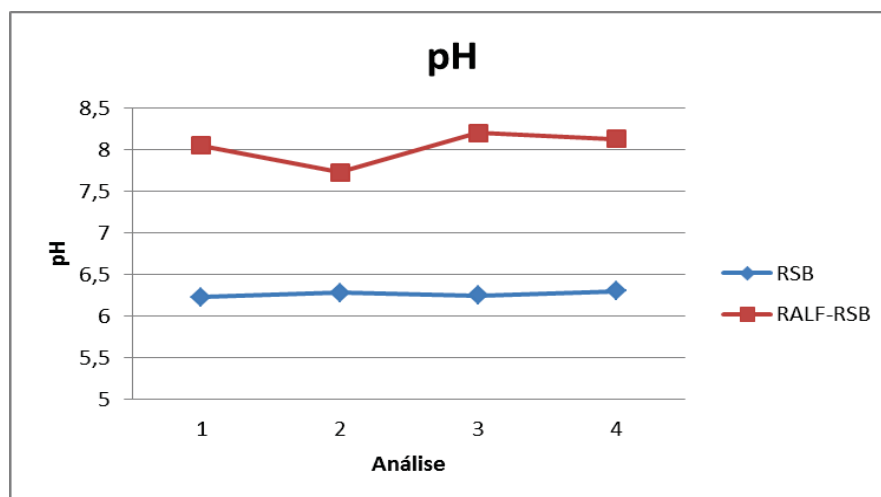


Figura 39. Comparativo dos valores do pH, para segunda e terceira etapa.

“O pH ótimo depende do tipo de microrganismos envolvidos no processo de digestão, como também do tipo de substrato” (VON SPERLING, 1997).

Como o tratamento enzimático envolve variáveis que podem ter interferido no tratamento de biodegradação do reator RSB, a primeira hipótese a ser levantada, é de uma possível toxicidade do tratamento enzimático ao lodo utilizado no reator RSB.

Segundo Aitken et al (1994) em algumas situações, a aplicação de enzimas pode até mesmo ser prejudicial, quando a toxicidade do efluente é aumentada após o tratamento enzimático. Deste modo foi observada uma alteração no comportamento do lodo, pois em certos dias o mesmo se apresentou flotando no reator, característica anteriormente não observada sem a interligação do RALF com o RSB, demonstrando a possível toxicidade das enzimas ao lodo.

Outro fato a ser levantado, é o problema relacionado à análise de O&G. Como já citado na primeira etapa, as análises de O&G apresentaram resultados que poderiam estar sofrendo interferência. Outro aspecto que indica essa possível interferência, foram os valores de aumento excessivo da DQOsolúvel no reator enzimático, sendo que os ácidos voláteis não apresentarem esse aumento na mesma proporção. Assim, foi feito um levantamento de uma provável degradação dos grânulos enzimáticos no efluente, o que estaria interferindo nas análises citadas acima.

Ao inocular os grânulos no reator, foi realizada uma compactação dos mesmos, de forma a diminuir o erro do levantamento. Após 24 horas foi retirado o efluente e realizou-se essa mesma compactação dos grânulos. O resultado foi uma boa diferença entre as duas alturas dos grânulos, que pode ser vista na figura 40, comprovando assim que ocorreu degradação dos grânulos e também que esses estavam se dissolvendo no efluente, interferindo nas análises de DQOsolúvel e O&G. Em relação aos O&G, esse material (alginato de sódio e as enzimas) que se dissolvia no efluente poderia estar interferindo na análise, uma vez que aderiam ao solvente (hexano).



Figura 40. Grânulos na inoculação e 24 horas depois.

6. CONCLUSÃO

Foi possível verificar que a interligação entre os reatores RALF e RSB não foi vantajosa em termos de remoção de matéria orgânica. Apesar dos bons resultados apresentados para o reator RALF isoladamente, quando interligado o reator RSB não atinge uma boa porcentagem de remoção, como pode ser visto nos dados já apresentados.

O presente trabalho obteve bons resultados para a hidrólise de óleos e graxas, através dos grânulos enzimáticos no reator RALF, comprovados através principalmente das análises realizadas pelos parâmetros de ácidos voláteis e pH. Já estes demonstraram que estava ocorrendo a hidrólise dos óleos e gorduras presentes no efluente. A DQO solúvel acabou não sendo um dado muito confiável pelas interferências sofridas.

A hidrólise é favorecida em 24 horas, demonstrando, assim, vantagens com o baixo tempo de detenção. As enzimas se mostraram ativas (com bons resultados) por dois dias, demonstrando também a vantagem dessa técnica de imobilização, já que sem a imobilização as enzimas se perderiam com o efluente não possibilitando a reutilização das mesmas, e aumentando os custos do processo.

Quando feita a interligação dos reatores RALF e RSB nota-se que houve degradação dos grânulos. Ao ocorrer a degradação, o reator RSB não havia degradação de todo o material presente no efluente em apenas 24 horas, já que a DQO que entrava no RSB após o tratamento do RALF, possuía valores muito altos. Além do fato de que essa matéria que passava a ser biodegradável no efluente, não era constituída apenas de óleos e gorduras hidrolisadas, mas também continha o alginato de sódio e as próprias enzimas.

Apesar dos problemas e aspectos já citados, foi possível averiguar que a hidrólise pode favorecer a biodegradação ao se comparar os resultados de remoção da terceira etapa de uma forma isolada. Quando ocorreu maior hidrólise a eficiência do RSB aumentava, enquanto que quando ocorria menor hidrólise (no caso o segundo dia de utilização dos grânulos) também havia a diminuição da eficiência do RSB.

Por fim, a hidrólise enzimática em condições ideais de temperatura, pH, agitação, quantidade de enzima, meio suporte utilizado na imobilização e método de imobilização, pode vir a contribuir com o aumento da biodegradação de efluentes gordurosos e conseqüentemente aumentar a eficiência dos processos de tratamento biológico.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram identificar alguns pontos que podem ainda ser explorados, como:

- Reações ocorridas entre o intervalo de 12 e 24 horas, e determinar se a saturação do tratamento ocorre antes dessas 24 horas;
- Verificar a eficiência do método utilizado na imobilização das enzimas;
- Verificar se o meio suporte (alginato de sódio) utilizado tem boa resistência;
- Averiguar se há toxicidade do lodo pela presença das enzimas, ou se foi pela presença do próprio alginato de sódio.

8. BIBLIOGRAFIA

AITKEN M.D., MASSEY I.J., CHEN T., HEILER., . **“Characterization of reaction products from the enzyme catalyzed oxidation of phenolic pollutants”**, Water Research, v. 28, n.9, pp. 1879-1889, 1994.

APHA – American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 19th ed. Washington, 1998.

BARBOSA, S. R. **Tratamento de Efluentes em Reator de Leito Fluidizado Sequencial em Batelada**. Dissertação. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias**. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.

CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. **A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil grease content**. Bioresource Technology, Essex, v. 97, p. 2195-2210, 2006.

CAMMAROTA, M.C.; TEIXEIRA G.A.; FREIRE, D.M.G.. **Enzymatic prehydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high fat contents**. Biotechnology Letters, v 23, 2001.

CAMPOS, A. L. O. **Comportamento de Dois Reatores em Batelada Sequenciais Aeróbios com Diferentes Idades do Lodo em Excesso após Desintegração com Ultra-Som**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.
Gasi, T. M. T. **Guia técnico ambiental de frigoríficos - série P+L**. São Paulo: CETESB, fev. 2008.

CHERNICHARO C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.5, Reatores anaeróbios, 1ª edição, DESA-UFMG, Minas Gerais, 1997.

CNPC - CONSELHO NACIONAL DA PECUARIA DE CORTE. **Balanço da pecuária bovínica de corte**. Site corporativo. Disponível em <http://www.cnpc.org.br>

COOPER, P.F; ATKINSON, B. **Biological fluidized bed treatment of water and wastewater**. Chichester, Ellis Horwood Limited, p.75-106. 1981.

DILALLO,R., ALBERTON, O.E. **Volatile acids by direct titration**. Journal of water pollution control federation, v. 33, n.4, p. 356-356. 1961.

DUEHOLM, T.E.; ANDREASEN, K.H.; NIELSEN, P.H. (2001). **Transformation of lipids in activate sludge**. Water Science and Technology, v. 73, n. 1, p. 165-172.

FERREIRA, I.V.L; WIECHETECK, G; DELUQUI, K.K. **Impactos Ambientais de Abatedouros e Medidas Mitigadoras**. In: **CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL**, 28., 2002, Cancún - México. Artigo. Cancún: Femisca, 2002. p. 1 - 4.

FISCHER, K., MESSNER, K. **Reducing troublesorne pitch in pulp mills by lipolytic enzymes**. Tappi J., v. 75(2), p. 130-134, 1992.

GANDHI, N. N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v 74, p 621, 1997.

HU W.C., THAYANITHY K., FORSTER C.F. “**A kinetic study of anaerobic digestion of ice-cream wastewater**”, *Process Biochemistry*, v.37, pp. 965-971, 2002.

JAEGER, K .E., DIJKSTRA, B. W., REETZ, M. T. “**Bacterial Biocatalist: molecular biology, three dimensional structures and biotechnological applications lipases.**” *Annual Review Microbiology*, v. 53, p. 315-351, 1999.

JEGANATHAN, J.; BASSI, A.; NAKHLA, G. **Pre-tratament of high oil and greases pet food industrial wastewaters using immobilized lipases hydrolyzation.** *Journal of Hazardous Materials*, Londres, n. B 137, p. 121-128, fev. 2006.

JUNG F., CAMMAROTA M.C., FREIRE D.M.G. “**Impact of enzymatic pré-hidrolisis on batch activated sludge systems dealing with oily wastewaters**”. *Biotechnology Letters*, v.24, pp. 1797-1802, 2002.

KARAM, J.; NICELL, J. *Chem. Technol Biotechnol*, 69, 141, 1997.

KASLAUSKAS, R.J.; BORNSCHEUER, U.T. **Biotransformation with lipases.** In: Rehm HJ, Pihler G, Stadler A, Kelly PJW (eds.). *Biotechnology*, New York, pp. 37 – 192, 1998.

KNESEBEK, A. **Estudo Experimental e Modelagem da Fluidodinâmica em Leito Fluidizado Trifásico.** 2003. P.240. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, 2003.

KNEZEVIC, Z.; BOBIC, S.; MILUTINOVIC, A.; OBRADOVIC, B.; MOJOVIC, L.; BUGARSKI, B. **Alginate-immobilized lipase by electrostatic extrusion for the purpose of**

palm oil hydrolysis in lecithin/isooctane system. Process Biochemistr, v. 38, p. 315-318. 2002.

LEAL, M. C. M. R.; CaMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G.; SANT´ANNA, Jr. G. L. **Hydrolytic enzymes as coadjunvants in the anaerobic treatment of dairy wastewater.** Braz. J. Chem. Eng., 19:175-180, 2002.

LEITE, V. D.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B.; SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.; PRASAD, S.; SILVA, S. A. **Tratamento de águas residuárias em lagoas de estabilização para aplicação na fertirrigação.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.9, p.71-75, 2005.

MASSE L., KENNEDY K.J., CHOU S. **“The effect of an enzymatic pretreatment on the hydrolysis and size reduction on fat particles in slaughterhouse wastewater”**, J.Chemical Technology Biotechnology, v. 76, 2001a.

MASSE L., KENNEDY K.J., CHOU S. **“Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater”**. Bioresource Technology, v.77, p. 145-155, 2001b.

MEES, Juliana Bortoli R. **Tratamento de Resíduos Líquidos III**, Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira: 2004.

MENDES A.A., DE CASTRO H.F. **“Biotratamento para redução de teor de Lipídeo presentes em efluentes das indústrias de produtos lácteos”**. Em: SINAFERM-XIV Simpósio Nacional de Fermentações, UFSC-EQA, Florianópolis/SC, 2003.

MENDES, A.A.; FREITAS L.; CASTRO H. F. **Biodegradabilidade anaeróbia de lipídeos e proteínas presentes em efluentes das indústrias de laticínios empregando**

enzimas comerciais, p. 229. VI Seminário Brasileiro de Tecnologia Enzimática, Rio de Janeiro, 2004.

MENDICINO, L.R. et al. **Lipase imobilizada em alginato de sódio e mini-reator para testes de hidrólise em efluentes**, XXI Congresso de Iniciação da Unesp, São José do Rio Preto, 2009.

MESQUITA, D. P.; COELHO, M. A. Z.; FERREIRA, E. C. **Efeito do sal no Desempenho de um Reator Batelada Seqüencial**. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Santos – SP. 2006.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1.819 p, 2003.

MOTA, S. **Introdução a Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 280p, 1997.

MUSTRANTA, A., FARGENÄS, L., VIIKARI, L. **Effects of lipase on birch extractives**. Tappi J., v. 78, p.140-146, 1995.

NAIME, R.; GARCIA, A. C. **Utilização de enraizadas no tratamento de efluentes agroindustriais**. Estudos Tecnológicos, v.1, p.9-20, 2005.

NARDI, I.R.; LIMA, A.R.; AMORIM, A.K.B.; DEL NERY, V. **Análise de séries temporais na operação de sistema de tratamento de águas residuárias de abatedouro de frango**. Eng. Sanit. Ambient., v. 10, n. 4, p.339-346, Dez 2005.

NOVO NORDISK. **A ação das enzimas**. Boletintécnico B209C, 1992.

NYBROE, O., JORGENSEN, P. E., HENZE, M. **Enzyme activities in waste water and activated sludge.** Water Research, v. 26 (5), p. 579-584, 1992.

OLIVEIRA, L.; SANTOS, M.E. “**A gestão ambiental em laticínio: um estudo de caso**”, I Simpósio de Gestão e Estratégia em Negócios, Seropédica/RJ, 2003.

OMIL, F.; GARRIDO, J.M.; ARROJO, B.; MÉNDEZ, R. **Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale.** Water Research. Vol. 37, 2003.

PACHECO, J.W.; YAMANAKA, H.T. **Guia técnico ambiental de abates (bovino e suíno).** Série P + L. São Paulo: CETESB, 98p, 2008.

PARMAR, N., SINGH, A., WARD, O.P. **Enzyme treatment to reduce solids and improve settling of sewage sludge.** J Ind Microbiol Biotechnol., v. 26(6), p. 383-386, 2001.

RAJESHWARI K.V., BALAKRISHNAN M., KANSAL A., LATA K., KISHORE V.V.N. “**State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industria wastewater treatment**”, Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.4, pp. 135-15, 2000.

RINZEMA A., BOONE M., VAN KNIPPENBERGK., LETTINGA G. “**Bacterial effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion**”, Water Enviromen Research, v. 66, pp 40-90, 1994.

SOARES, C. M.; CASTRO, H. F.; MMORAES, F. F.; ZANIN, G. M.; **Appl. Biochem. Biotechnol**, 77, 745, 1999.

SREEKRISHNAN, T.R.; RAMACHANDRAN, K.B.; GHOSP, P. **Effect of operating variables on biofilm formation and performance of an anaerobic fluidized-bed bioreactor.** Biotechnol. Bioeng, v. 91 , p. 557-556. 1991.

SROKA, E.; KAMINSKI, W.; BOHDZIEWICZ, J. **Biological treatment of meat industry wastewater.** Desalination, 162, p. 85-91, 2004.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER 19th ed. American Public Health Association/ American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA. 1995.

SUTTON, P. M.; MISHRA, P.N. **Activated carbon Based Biological fluidized beds for Contaminated Water and wastewater treatment: A State –of-the-Art Review:**Water Science & Technology, v.29, n. 10-11, 1994.

UTSUMI, A. G. & FIGUEIRA, T. M. **Tratamento de Águas Residuárias provenientes de uma Indústria de Refrigerantes por meio de Reator Anaeróbico de Leito Fluidificado.** Trabalho de Conclusão (Engenharia Ambiental) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Presidente Prudente. 2008.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos.** Vol. 2. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG; 1996.

VON SPERLING M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** v. 4 Lodos ativados. 1ª edição, DESA-UFMG, Minas Gerais, 1997.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados.** Vol. 4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: UFMG. 2002.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Volume 1. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: UFMG. 2005.

ZANIN, G. M. & MORAES, F. F.; **Enzimas imobilizadas in: Enzimas como agentes biotecnológicos**, Said, S. & Pietro, R. C. L. R., Ed. Legis Summa. 2004.

ANEXO A – Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Foi utilizado o método colorimétrico padrão com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido (H_2SO_4) para eliminar a interferência de cloretos presentes na amostra, segundo metodologia descrita em Standard Methods (APHA, 1998). A fração analisada estava sem materiais em suspensão, sendo chamada de DQOsolúvel (CHENICHARO, 1997).

As amostras foram diluídas em água destilada e posteriormente adicionadas aos tubos para determinação de DQO, o efluente (2,5 mL) foi submetido à adição dos reagentes dicromato de potássio e sulfato de mercúrio – solução digestão (1,5 mL) e, sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado (3,5 mL). Para procedimento controle, foram adicionados 2,5 mL de água destilada e todos os reagentes citados nas mesmas proporções. Após adição dos reagentes, a amostra foi levada ao digestor por 2 horas a $150^{\circ}C$. A leitura foi feita em espectrofotômetro à 640 nm. Sendo que para a determinação da DQOsolúvel houve a necessidade de centrifugar as amostras a 2500 rpm por 15 minutos e depois coletado seu sobrenadante.

ANEXO B – Determinação dos Ácidos Voláteis

A amostra (50 mL) foi centrifugada a 2500 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi retirado e ajustado seu pH a menos que 3,0 com H₂SO₄ (0,01 mol/L). A amostra foi aquecida e após resfriamento, seu pH corrigido a 4,0 utilizando solução padronizada NaOH (0,01 mol/L). Ainda com a mesma solução básica, o pH foi corrigido de 4,0 a 7,0, considerando o volume utilizado (DI LALLO & ALBERTSON, 1961).

A fórmula utilizada para cálculo de ácidos voláteis está apresentada abaixo, considerada apenas para valores de HAc superiores a 216 mg/L:

$$\text{mg HAc/L} = \frac{(V.M.60.000.1,5)}{V_a} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que:

V= volume gasto de NaOH de pH 4,0 a 7,0;

M= molaridade da solução de NaOH;

V_a= volume da amostra (50 mL).

ANEXO C – Determinação dos Óleos e Graxas

O teor de óleos e graxas no efluente foi determinado por partição gravimétrica, onde óleos e graxas são extraídos da água pelo contato com um solvente de extração. Primeiramente a amostra (200 mL) foi acidificada e posteriormente transferida para um balão de separação de fases contendo n-hexano (30 mL). Após separação, a parte orgânica da amostra foi filtrada com Na₂SO₄ (10 g). A solução foi mantida em banho-maria a 85°C por 15 minutos e ocorreu destilação do solvente em outro balão receptor refrigerado com gelo. Os dois balões foram interligados por um adaptador de destilação. Após resfriamento, efetuou-se a pesagem e o valor foi obtido pela diferença do peso inicial, subtraindo do final, como é evidenciado na fórmula abaixo:

$$\text{O\&G} = (B - A) * 1000/200 \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que:

O&G= Teor de óleos e graxas (mg/L);

A= Massa do balão vazio seco (mg);

B= Massa do conjunto balão + resíduos de óleos e graxas seco (mg).

ANEXO D – Eficiência da remoção ou aumento dos parâmetros analisados

A eficiência em termos de remoção (%) para os parâmetros DQO e O&G, foi determinada para todas as etapas experimentais a partir do cálculo da razão entre a diferença das concentrações (efluente bruto e efluente) e a concentração do efluente bruto de cada parâmetro, como descrito na equação 5.

$$\epsilon_p = \left[\frac{(X_{Bruto} - X_{Tratado})}{X_{Bruto}} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que:

ϵ_p = Eficiência de remoção de um parâmetro em específico;

X Bruto = Concentração do parâmetro no efluente bruto do reator (mg/L);

X Tratado = Concentração do parâmetro no efluente do reator (mg/L) .

A eficiência em termos de aumento (%) para os parâmetros DQOsolúvel e Ácidos voláteis, foi determinada para todas as etapas experimentais a partir do cálculo da razão entre a diferença das concentrações (efluente bruto e efluente) e a concentração de efluente bruto de cada parâmetro, como descrito na equação 6.

$$\epsilon_p = \frac{(X_{Tratado} - X_{Bruto}) \times 100}{X_{Bruto}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

ϵ_p = Eficiência de remoção de um parâmetro em específico;

X Bruto = Concentração do parâmetro no efluente bruto do reator (mg/L);

X Tratado = Concentração do parâmetro no efluente

ANEXO E – Valores Brutos dos resultados obtidos durante as etapas

Tabela 4. Resultados da etapa I. Verificação do tempo de detenção.

Análise	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
DQOsolúvel		
24 (A)	274,176	1805,79
48 (A)	274,176	1805,79
24 (B)	410	3067,01
Ácidos Voláteis		
24 (A)	-	-
48 (A)	-	-
24 (B)	1152	2484
48 (B)	882	1098
pH		
24 (A)	7,21	6,63
48 (A)	7,21	6,6
24 (B)	7,35	6,5
48 (B)	7,35	6,48
48 (B)	410,32	3090
48 (B)	410,32	3090

Tabela 5. Resultados da etapa I. Duração dos grânulos.

Análise	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
DQOsolúvel		
1	274,176	1805,79
2	160	484,49
4	155,05	344,136
6	-	-
Ácidos Voláteis		
1	1297,14	2727,6
2	1081,8	2043
4	882	1098
6	450	576

Tabela 6. Resultados da etapa I. Perfil temporal.

Análise	(mg/L)
DQOsolúvel	
0	412,2
4	3237,19
8	3577,55
12	3339,3
24	4054,06

Ácidos voláteis	
0	900
4	1368
8	1116
12	1584
24	1980
pH	
0	7,38
4	7,08
8	6,7
12	6,33
24	6,2

Tabela 7. Resultados da etapa I. Desempenho do reator

Análise	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
DQOsolúvel		
A	1161	3815,8
A'	1297,14	2727,6
B	956,78	4496,5
B'	956,78	2114
Ácidos Voláteis		
A	2163,6	4086
A'	1970,6	3200,4
B	1224	2163,6
B'	1080	1656
pH		
A	7,35	6,4
A'	7,35	6,8
B	7,27	6,5
B'	7,25	6,59

Tabela 8. Resultados das Etapa II.

Análise	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
DQO		
1	2180,19	818,752
2	1569,43	274,176
3	2760,69	733,662
4	1297,14	291,194
5	1433,28	359,266
pH		
1	7,16	6,23
2	7,3	6,28
3	7,21	6,25
4	7,84	6,3
5	7,24	6,45

Tabela 9. Resultados da etapa III.

Análise	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
DQO		
A	1365,2	342,248
A'	1457,2	512,428
B	1024,86	622
B'	1024,86	682
pH		
A	7,35	8,05
A'	7,28	7,73
B	7,27	8,2
B'	7,16	8,13