



**Campus de São Carlos**

**UTILIZAÇÃO DE REATORES  
ENZIMÁTICOS COMO UNIDADES DE  
PRÉ-TRATAMENTO PARA SISTEMAS DE  
LODOS ATIVADOS UTILIZANDO  
ESGOTO SINTÉTICO A BASE DE  
LIPÍDIOS**

**Marcelo Romano Modolo**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**



**ESCOLA DE ENGENHARIA  
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 23/08/02

Ass.: 

**UTILIZAÇÃO DE REATORES ENZIMÁTICOS COMO  
UNIDADES DE PRÉ-TRATAMENTO PARA SISTEMAS DE  
LODOS ATIVADOS UTILIZANDO ESGOTO SINTÉTICO  
A BASE DE LIPÍDIOS**

*Engº Civil Marcelo Romano Modolo*

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de  
São Carlos da Universidade de São Paulo, como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Hidráulica e Saneamento.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel**

DEDALUS - Acervo - EESC



31100037051

São Carlos, SP

Junho de 2002.



Class.	TESE - EESC
Cutt.	3703
Tombo	10200/02
Sysno	1263867

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento  
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M692u

Modolo, Marcelo Romano

Utilização de reatores enzimáticos como unidades de  
pré-tratamento para sistemas de lodos ativados  
utilizando esgoto sintético a base de lipídios /  
Marcelo Romano Modolo. -- São Carlos, 2002.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de  
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel.

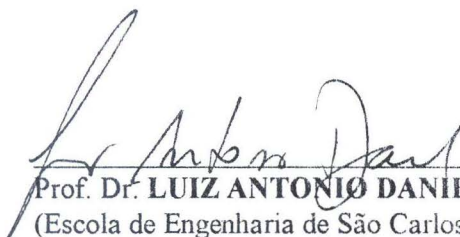
1. Lodos ativados. 2. Lipídios. 3. Lipase. 4.  
Reator enzimático. I. Título.




## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **MARCELO ROMANO MODOLO**

Dissertação defendida e julgada em 28-06-2002 perante a Comissão Julgadora:

  
Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL** (Orientador)  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)


APROVADO

  
Prof. Dr. **MARCELO ZAIAT**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

  
Prof. Dr. **TSUNAO MATSUMOTO**  
(UNESP/Campus de Ilha Solteira)

Aprovado

  
Prof. Associada **MARIA DO CARMO CALIJURI**  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação



*“A ciência é uma divisão da sabedoria muito elevada, da qual todos precisamos; todavia, ela, sem amor, nada conseguirá de bom. Sem o amor ela se perderá em emaranhados de difícil recuperação.”*

*“.....as trevas estão cheias de inteligências e cientistas de renome, sofrendo as conseqüências das suas invigilâncias acerca da ciência mal aplicada e do desenvolvimento mental mal dirigido.”*

*“Usa da ciência, se isso for do teu agrado, e faz o bem. Usa do amor na sua plenitude e ilumina todo o instrumento da tua evolução, que o Senhor sempre estará presente nas tuas investigações e purificará a tua fé.”*

- Maia, João Nunes (1987). *Filosofia Espírita*; pelo Espírito Miramez. Belo Horizonte, Espírita Fonte Viva, 1987. 20 v.

*Dedico este trabalho à minha esposa,  
Fernanda, e aos meus pais, Flávio e  
Maria Vergínia.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Blundi (*in memorian*), pela amizade, incentivo e atenção dispensados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Antonio Daniel, pela orientação e atenção dispensados durante a etapa final deste trabalho e, em especial, por ter-me acolhido incondicionalmente em momento difícil, quando do falecimento do professor Blundi.

Ao professor Dr. Marcelo Zaiat, pelas sugestões fornecidas e pela atenção dispensada no decorrer desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de estudo concedida.

Ao doutorando Douglas José da Silva, pela amizade, co-orientação, apoio e auxílio dispensados no desenvolvimento desta pesquisa.

À NOVO NORDISK pelo fornecimento da enzima utilizada neste trabalho.

À POLIOLEFINAS pelo fornecimento do polietileno utilizado como suporte nesta pesquisa.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP pela colaboração.

As funcionárias do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP – Flávia, Sá, Pavi e Rose, pelas informações e serviços prestados durante a realização do trabalho.

Aos colegas e amigos, Arnaldo, Marilu, André (mineiro), Flávia, Sávia, José Alberto e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha família, pela paciência e incentivo a mim dispensados.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS.....	vii
RESUMO.....	x
<i>ABSTRACT</i> .....	xi
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	4
3 – REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 – Enzimas.....	5
3.1.2 – Lipase.....	14
3.2 – Reator enzimático de leito fluidizado.....	22
3.3 – O processo aeróbio.....	24
4 – MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 – Descrição do sistema de tratamento.....	31
4.2 – Construção e operação dos reatores de lodos ativados.....	36
4.3 – Substrato.....	39
4.4 – Pontos de amostragem, parâmetros analisados, periodicidade e métodos utilizados.....	40
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 – Generalidades.....	42
5.2 – Desempenho do reator enzimático.....	42
5.2.1 – pH, alcalinidade e ácido.....	43

5.2.2 – Demanda química de oxigênio (DQO).....	46
5.2.3 – Óleos e graxas.....	51
5.3 – Desempenho dos sistemas combinado e de controle.....	53
5.3.1 – pH, alcalinidade e ácidos voláteis.....	54
5.3.2 – Sólidos.....	58
5.3.3 – Demanda química de oxigênio (DQO).....	64
5.3.4 – Óleos e graxas.....	70
6 – CONCLUSÕES.....	73
7 – RECOMENDAÇÕES.....	75
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Mercado mundial de enzimas industriais.....	08
Figura 3.2	Classificação de suportes de acordo com sua composição.....	11
Figura 3.3	Classificação dos métodos para imobilização de enzimas.....	13
Figura 3.4	Lodos Ativados com recirculação de lodo.....	26
Figura 4.1	Câmara climatizada.....	32
Figura 4.2	Instalação de laboratório utilizada para a realização dos ensaios de hidrólise enzimática e tratamento por lodos ativados.....	33
Figura 4.3	Reatores enzimáticos empregados na pesquisa.....	34
Figura 4.4	Reatores de Lodos Ativados.....	37
Figura 4.5	Esquema dos Reatores de Lodos Ativados.....	37
Figura 5.1	Valores de pH, do afluente e do efluente hidrolisado.....	46
Figura 5.2	Valores de DQO bruta, no afluente e no efluente hidrolisado.....	50
Figura 5.3	Valores da remoção de DQO bruta, para o reator enzimático.....	50
Figura 5.4	Valores de Óleos e graxas no afluente e no efluente hidrolisado.	52
Figura 5.5	Valores de eficiência de remoção de Óleos e graxas no reator enzimático.....	53
Figura 5.6	Valores de pH para o afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle.....	57
Figura 5.7	Valores de Alcalinidade Total para o afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle.....	57
Figura 5.8	Valores de Ácidos Voláteis para o afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle.....	58
Figura 5.9	Valores de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV) para o afluente.....	62



Figura 5.10	Valores de Sólidos Totais (ST) para o afluyente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.....	63
Figura 5.11	Valores de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) para o afluyente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.....	63
Figura 5.12	Valores de DQO bruta para o afluyente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.....	68
Figura 5.13	Valores da remoção de DQO bruta para os sistemas combinado e de controle.....	68
Figura 5.14	Valores de DQO filtrada para o afluyente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.....	69
Figura 5.15	Valores da remoção de DQO filtrada para os sistemas combinado e de controle.....	69
Figura 5.16	Valores de Óleos e graxas afluyente e efluentes combinado e de controle.....	71
Figura 5.17	Valores de remoção de Óleos e graxas para os sistemas combinado e de controle.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Exemplos de pesquisas e trabalhos que utilizam enzimas para o tratamento de efluentes.....	09
Tabela 3.2	Comparação entre diferentes métodos de imobilização enzimática.....	14
Tabela 3.3	Aplicações das lipases em indústrias.....	17
Tabela 3.4	Taxas iniciais de esterificação da lipase, <i>Pseudomonas fluorescens</i> , imobilizada em vários suportes e na sua forma livre.....	20
Tabela 3.5	Exemplos de reatores que utilizam lipase imobilizada, empregados em reações de hidrólise.....	22
Tabela 4.1	Composição da água residuária sintética para DQO = 8000 mg.L <sup>-1</sup> .....	39
Tabela 4.2	Frequência dos parâmetros analisados.....	41
Tabela 5.1	Valores de pH, ácidos voláteis (AVT), alcalinidade parcial (al. parcial), alcalinidade intermediária (al. Inter.) e alcalinidade total (al. total) para o afluente.....	43
Tabela 5.2	Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o afluente.....	44
Tabela 5.3	Valores de pH, ácidos voláteis (AVT), alcalinidade parcial (al. parcial), alcalinidade intermediária (al. Inter.) e alcalinidade total (al. total) para o efluente hidrolisado.....	44
Tabela 5.4	Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o efluente hidrolisado.....	45

Tabela 5.5	Valores de DQO afluente bruto (DQOab), DQO efluente hidrolisado bruto (DQOebhid) e eficiência de remoção de DQO bruta.....	47
Tabela 5.6	Valores médios de DQO afluente bruto (DQOab), DQO efluente hidrolisado bruto (DQOebhid) e eficiência de remoção de DQO bruta.....	47
Tabela 5.7	Valores de DQO afluente filtrado (DQOaf), DQO efluente hidrolisado filtrado (DQOefhid) e eficiência de remoção de DQO filtrada.....	48
Tabela 5.8	Valores médios de DQO afluente filtrado (DQOaf), DQO efluente hidrolisado filtrado (DQOefhid) e eficiência de remoção de DQO filtrada.....	49
Tabela 5.9	Valores de Óleos e graxas no afluente (OGaf) e no efluente hidrolisado (OGefh) e eficiência de remoção.....	51
Tabela 5.10	Valores médios, mínimos e máximos de Óleos e graxas no afluente (OGaf) e no efluente hidrolisado (OGefh) e eficiência de remoção.....	52
Tabela 5.11	Valores de pH, ácidos voláteis (AVT), alcalinidade parcial (al. parcial), alcalinidade intermediária (al. Inter.) e alcalinidade total (al. total) para o efluente do sistema combinado.....	54
Tabela 5.12	Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o efluente do sistema combinando.....	55
Tabela 5.13	Valores de pH, ácidos voláteis (AVT), alcalinidade parcial (al. parcial), alcalinidade intermediária (al. Inter.) e alcalinidade total (al. total) para o efluente do sistema de controle.....	55
Tabela 5.14	Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o efluente do sistema de controle.....	56



Tabela 5.15	Valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o afluente.....	59
Tabela 5.16	Valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o afluente.....	59
Tabela 5.17	Valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do sistema combinado.....	60
Tabela 5.18	Valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do sistema combinado.....	60
Tabela 5.19	Valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do sistema de controle.....	61
Tabela 5.20	Valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do sistema de controle.....	61
Tabela 5.21	Valores de DQO bruta para o afluente (DQOab), efluente do sistema combinado (DQOebco), efluente do sistema de controle (DQOebct) e valores da eficiência de remoção de DQO bruta dos sistemas combinado (DQO bruta com) e de controle (DQO bruta cont).....	65

Tabela 5.22	Valores médios de DQO bruta para o afluente (DQOab), efluente do sistema combinado (DQOebco), efluente do sistema de controle (DQOebct) e valores médios da eficiência de remoção de DQO bruta dos sistemas combinado e de controle .....	66
Tabela 5.23	Valores de DQO filtrada para o afluente (DQOaf), efluente do sistema combinado (DQOefco), efluente do sistema de controle (DQOefct) e valores da eficiência de remoção de DQO filtrada dos sistemas combinado (DQO filtrada com) e de controle (DQO filtrada cont).....	66
Tabela 5.24	Valores médios de DQO filtrada para o afluente (DQOaf), efluente do sistema combinado (DQOefco), efluente do sistema de controle (DQOefct) e valores médios da eficiência de remoção de DQO filtrada dos sistemas combinado e de controle .....	67
Tabela 5.25	Valores de Óleos e graxas no afluente (OGaf), efluente do sistema combinado (OGefcm), efluente do sistema de controle (OGefct) e valores da eficiência de remoção para os sistemas combinado (comb %) e de controle (contr %).....	70
Tabela 5.26	Valores médios de Óleos e graxas no afluente (OGaf), efluente do sistema combinado (OGefcm), efluente do sistema de controle (OGefct) e valores médios da eficiência de remoção para os sistemas combinado (comb %) e de controle (contr %).....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AVT:	Ácidos voláteis totais;
BSTR:	“Batch stirred-tank reactor” – Reator de mistura em batelada;
C:	Carbono;
CO <sub>2</sub> :	Concentração de gás carbônico, M.L <sup>-3</sup> ;
CV:	Coefficiente de variação, %;
DBO:	Demanda bioquímica de oxigênio (20°C, 5 dias), M.L <sup>-3</sup> ;
DP:	Desvio Padrão;
DQObruta:	Demanda química de oxigênio total, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOab:	Demanda química de oxigênio no afluente bruto, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOebhid:	Demanda química de oxigênio no efluente do reator enzimático, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOaf:	Demanda química de oxigênio, de amostra filtrada, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOefhid:	Demanda química de oxigênio, de amostra filtrada, no efluente do reator enzimático, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOebco:	Demanda química de oxigênio bruta no efluente do sistema combinado, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOebet:	Demanda química de oxigênio bruta no efluente do sistema controle, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOefco:	Demanda química de oxigênio, de amostra filtrada, no efluente do sistema combinado, M.L <sup>-3</sup> ;
DQOefct:	Demanda química de oxigênio, de amostra filtrada, no efluente do sistema controle, M.L <sup>-3</sup> ;
EcoSystem Plus:	Lipase de origem vegetal;
E (%):	Eficiência de remoção de DQO, %;
E (%) beom:	Efic. de remoção de DQO bruta do sistema combinado, %;
E (%) bet:	Efic. de remoção de DQO bruta do sistema de controle, %;



E (%) fcom:	Efic. de remoção de DQO filtrada do sistema combinado, %;
E (%) fct:	Efic. de remoção de DQO filtrada do sistema de controle, %;
E (%) comb:	Eficiência de remoção de OG do sistema combinado, %;
E (%) contr:	Eficiência de remoção de OG do sistema de controle, %;
F/M:	Relação: alimento / microrganismo, $T^{-1}$ ;
H:	Hidrogênio;
Kg:	Quilograma, M;
LATAR:	Laboratório Avançado de Tratamento de Águas Residuárias;
LG-100:	Lipase de origem microbiana;
L/D:	Relação: comprimento / diâmetro;
N:	Nitrogênio;
NH <sub>3</sub> :	Concentração de amônia, $M.L^{-3}$ ;
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	Concentração de nitrato, $M.L^{-3}$ ;
O:	Oxigênio;
OD:	Concentração de oxigênio dissolvido, $M.L^{-3}$ ;
OG:	Concentração de Óleos e graxas, $M.L^{-3}$ ;
OGaf:	Concentração de Óleos e graxas no afluente, $M.L^{-3}$ ;
OGefh:	Concentração de Óleos e graxas no efluente do reator enzimático, $M.L^{-3}$ ;
OGefcm:	Concentração de Óleos e graxas no efluente do sistema combinado, $M.L^{-3}$ ;
OGefct:	Concentração de Óleos e graxas no efluente do sistema de controle, $M.L^{-3}$ ;
pH:	Potencial hidrogeniônico;
PL - 250:	Lipase de origem animal;
p/p:	peso sobre peso;
Q:	Vazão, $L^3.T^{-1}$ ;
Qr:	Vazão de retorno, $L^3.T^{-1}$ ;
Qe:	Vazão do efluente, $L^3.T^{-1}$ ;
Qw:	Vazão de descarte de lodo, $L^3.T^{-1}$ ;
RAHLF:	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo;
rpm:	Rotações por minuto;

R1:	Reator enzimático;
R2:	Reator de lodos ativados do sistema combinado;
Rc:	Reator de lodos ativados do sistema de controle;
SHS:	Departamento de Hidráulica e Saneamento;
SS:	Concentração de sólidos suspensos, $M.L^{-3}$ ;
SST:	Concentração de sólidos suspensos totais, $M.L^{-3}$ ;
SSV:	Concentração de sólidos suspensos voláteis, $M.L^{-3}$ ;
ST:	Concentração de sólidos totais, $M.L^{-3}$ ;
STF:	Concentração de sólidos totais fixos, $M.L^{-3}$ ;
STV:	Concentração de sólidos totais voláteis, $M.L^{-3}$ ;
TDH:	Tempo de detenção hidráulica, T;
UHT:	“Ultra Hight Temperature” – qualidade de leite integral;
v/v:	volume sobre volume;
X:	Concentração de lodo na câmara de aeração, $M.L^{-3}$ ;
Xe:	Concentração de lodo no efluente, $M.L^{-3}$ ;
Xr:	Concentração de lodo na linha de retorno, $M.L^{-3}$ ;
$\theta_c$ :	Tempo de retenção celular (idade do lodo), T.

## RESUMO

MÓDOLO, M. R. (2002). *Utilização de reatores enzimáticos como unidades de pré-tratamento para sistemas de lodos ativados utilizando esgoto sintético a base de lipídios*. São Carlos, junho. 100p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Sabe-se que as águas residuárias contendo elevadas concentrações de lipídios, causam problemas às unidades convencionais de tratamento podendo gerar lodo altamente biodegradável e sistemas com baixos rendimentos na remoção da matéria orgânica. Com o intuito de estudar a possibilidade de obter eficiências maiores de remoção de matéria orgânica no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídios, empregou-se na presente pesquisa processo alternativo de tratamento denominado de sistema combinado, composto de um reator enzimático (R1) e de um reator de lodos ativados (R2). Visando realizar a pré-hidrólise dos lipídios afluentes, o reator enzimático, contendo a enzima lipase LIPOLASE 100T imobilizada em suporte de polietileno, foi instalado antecedendo o reator de lodos ativados. Paralelamente, foi construída outra unidade de lodos ativados (Rc) similar a primeira, porém sem o reator enzimático acoplado, denominada sistema de controle, visando possibilitar a comparação dos resultados obtidos. A unidade experimental foi operada, durante 94 dias, em regime contínuo com a temperatura em torno de 30°C. Os reatores de lodos ativados, R2 e Rc, foram operados, cada, com TDH de 8 horas e vazão de 3,4 L/dia. As eficiências médias de remoção de DQO bruta obtidas foram respectivamente de 85% e 79% para os sistemas combinado e de controle. A eficiência média de remoção de óleos e graxas do sistema combinado foi de 91%, enquanto que para o sistema de controle a eficiência média foi de 84%. Assim, os resultados obtidos no presente trabalho, demonstraram que as vantagens obtidas com o emprego do sistema combinado proposto, sob as condições específicas da presente pesquisa, foram significativas.

**Palavras-chave:** Lodos ativados, lipídios, lipase e reator enzimático.

## ABSTRACT

MODOLO, M. R. (2002). *Utilization of enzymatic reactors, as units of pre-treatment for activated sludge systems using synthetic wastewater based on lipids*. São Carlos, junho. 100p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The wastewaters containing high concentrations of lipids, cause problems to the conventional units of treatment being able to produce highly biodegradable sludge and systems with low organic matter removal. In order to study the possibility of obtaining high efficiencies of organic matter removal in the treatment of wastewater with high contents of lipids, it was used in the present research an alternative procedure of treatment named combined system, composed of an enzymatic reactor (R1) and an activated sludge reactor (R2). In order to achieve the pre-hydrolysis of the affluent lipids, the enzymatic reactor, containing the lipase enzyme LIPOLASE 100T immobilized in polyethylene support, was installed preceding the activated sludge. Parallely, it was built another unit of activated sludge (Rc) similar to the first, but without the enzymatic reactor coupled, named control system, in order to enable the comparisons of the results obtained. The experimental unit was operated during 94 d, in continuous operation, with the temperature around 30°C. The activated sludge reactors, R2 and Rc, were operated, respectively, with hydraulic time residence of 8 h and flow rate of 3,4 L/d. The average efficiencies of removal raw COD obtained were respectively, of 85% and 79% for the combined and control systems. The average efficiency of removal of oil and greases of the combined system was of 91%, while for the control system the average efficiency was of 84%. So, the results obtained in this present work, showed that the advantages obtained with the use of the proposed system, under the specific conditions of the present research, were significant.

**Key words:** activated sludge, lipids, lipase, and enzymatic reactor.



## 1 - INTRODUÇÃO

O controle e a minimização das fontes de poluição e o tratamento dos resíduos gerados pelas atividades antrópicas (urbanas, agropastoris e indústrias) são as três soluções mais efetivas e concretas utilizadas para assegurar a qualidade do meio ambiente, e seus respectivos desenvolvimentos são fundamentais para a qualidade de vida (ou até mesmo existência) das gerações futuras.

Existem vários métodos para tratamento de águas residuárias, fundamentando-se principalmente nos processos físico-químicos, operações físicas de separação e processos biológicos, sendo estes os mais utilizados atualmente e considerados como a mais adequada tecnologia disponível para tratamento de águas residuárias.

Processos biológicos para tratamento de efluentes datam do início do século passado e são aplicados, via de regra, após pré-tratamento ou tratamento primário, sendo geralmente aplicados associados com mecanismos físicos e/ou químicos onde obtém-se efluente com melhor qualidade (METCALF & EDDY, 1991).

Os processos biológicos de tratamento são derivados de processos naturais (evolução, reprodução, crescimento e decomposição de microrganismos) e fundamentam-se no contato entre os microrganismos e o efluente sob condições controladas (apropriadas), "acelerando" ou otimizando os processos naturais (CAMPOS, 1990). Como resultado deste contato, os microrganismos consomem a matéria orgânica presente no efluente, produzem energia e sintetizam novas células por metabolismo aeróbio ou anaeróbio. Os principais objetivos dos processos biológicos de tratamento são promover a estabilização da matéria orgânica, remoção de sólidos coloidais insolúveis e remoção do carbono orgânico (METCALF & EDDY, 1991). No entanto, outras substâncias contidas no efluente podem, também,

ser envolvidas pela atividade microbiana, tendo como exemplo a remoção do nitrogênio e do fósforo devido à utilização destes como nutrientes essenciais para o crescimento microbiano.

De maneira geral, os processos biológicos de tratamento de efluentes podem ser classificados em dois tipos quanto à forma de apresentação dos microrganismos (TAVARES, 1992). O primeiro refere-se a processos com microrganismos suspensos, sistemas que envolvem microrganismos sob a forma de flocos microbianos; o segundo, a processos com microrganismos imobilizados, sistemas nos quais os microrganismos encontram-se fixados a um material inerte, denominado suporte, que pode ser móvel ou fixo.

As águas residuárias contendo elevadas concentrações de gorduras, como as indústrias de óleos comestíveis, causam problemas às unidades convencionais de tratamento (LAGE FILHO, 1986 e CETESB, 1992). A presença de óleos e graxas nas águas residuárias interfere nos processos aeróbios de tratamento, diminuindo a taxa de transferência de oxigênio do meio líquido para os flocos biológicos devido à formação de camada gordurosa, de lipídios, ao redor dos mesmos (BECKER et al, 1998).

Tecnologias de tratamento físico-químico, como a flotação e a sedimentação, são, ainda, insuficientes na remoção das gorduras podendo gerar lodo pouco estabilizado. Como consequência, novas tecnologias para o tratamento de águas residuárias ricas em lipídios são, ainda, requeridas (BECKER, 1998).

Devido a esses motivos, estudou-se a possibilidade de se obter eficiências maiores de remoção de matéria orgânica, redução do tempo de residência e conseqüente redução de volume nessas unidades com a implantação do processo alternativo de tratamento empregado na presente pesquisa.

Neste trabalho foi utilizada estação em escala de laboratório constituída por duas unidades, ou seja, sistema combinado composto por um reator enzimático e por um reator biológico aeróbio, para tratar águas residuárias com teores relativamente elevados de lipídios. Consiste esse reator enzimático, num dispositivo no qual a enzima, no caso a lipase, é imobilizada em meio apropriado, com a finalidade de promover, numa fase inicial, a hidrólise dos lipídios afluentes ao sistema, permitindo assim, a saída de efluente contendo matéria orgânica menos

complexa. A degradação enzimática pode ser útil em processos de tratamento de certos efluentes, como os mencionados, onde a alta concentração de lipídios é problemática. Neste caso, a utilização da lipase, enzima capaz de realizar a hidrólise parcial de gorduras, pode resultar num aumento da velocidade de transferência de massa no processo e, conseqüentemente, num aumento da velocidade global de conversão de matéria orgânica.

Paralelamente, o reator enzimático utilizado no presente trabalho foi empregado na pesquisa do doutorando Douglas José da Silva - deste mesmo Departamento de Hidráulica e Saneamento - porém, o pré-tratamento enzimático antecedeu sistema anaeróbio composto de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), visando efetuar a pré-hidrólise dos lipídios afluentes e, conseqüentemente, melhorar a eficiência do reator anaeróbio no tratamento de águas residuárias com altas concentrações de lipídios.

## 2 - OBJETIVOS

- **Geral**

Estudar a viabilidade e o desempenho de reatores enzimáticos antecedendo reatores aeróbios de lodos ativados, em sistema contínuo, no tratamento de águas residuárias contendo lipídios.

- **Específico**

Avaliar o desempenho do sistema proposto mediante comparações dos resultados obtidos no mesmo aos obtidos num reator de lodos ativados de controle, sem a fase inicial de pré-tratamento.



### 3 - REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 - Enzimas

As enzimas são catalisadores biológicos, formados por proteínas, que participam das reações metabólicas de todos os organismos vivos. Atuam de forma a acelerar a reação bioquímica, reduzindo a energia de ativação sem, no entanto, alterar a constante de equilíbrio ou a energia livre da reação. Como a enzima não é consumida na reação, sua ação catalítica é semelhante à dos catalisadores inorgânicos. O que as difere de um catalisador sintético (químico) comum, é a sua capacidade de catalisar uma reação sob condições suaves, como em soluções aquosas em temperaturas e pressão normais, com conseqüente diminuição do risco de desnaturação térmica dos compostos termoláveis, além da redução das necessidades energéticas e dos efeitos corrosivos (ZANIN, 1989).

Como toda proteína natural, as enzimas são constituídas de uma ou mais cadeias de L-aminoácidos ligados covalentemente por meio de ligações peptídicas. Cada enzima possui características particulares quanto à composição e seqüência dos aminoácidos na cadeia, o que de certa forma, induz a uma conformação tridimensional própria, fundamental à atividade catalítica. A parte, ou as partes, da estrutura da enzima que atua(m) em contato direto com a substância (ou substrato) a ser transformada, ou seja, que exerce a atividade catalítica, é denominada centro ativo (PEREIRA, 1999).

A grande vantagem das enzimas sobre os catalisadores químicos é que elas possuem alta especificidade ao substrato, o que leva ao rendimento maior da reação e a pequena formação de subprodutos tóxicos. No entanto, as reações

enzimáticas têm alta sensibilidade a variações de temperatura e pH, e a separação do catalisador-produto é difícil e dispendiosa (SILVA, 1998). Além da quantidade de enzimas presente, existem vários fatores que influenciam a atividade enzimática, os principais são (LIMA, 1996): pH, valores altos ou baixos de pH podem causar a desnaturação e às vezes até mesmo a inativação completa da enzima; temperatura, devido à sua natureza protéica a enzima é sensível a mudanças de temperatura; concentração do substrato, a velocidade de uma reação catalisada por enzima depende diretamente da concentração do substrato; concentração de substâncias ativadoras, certas substâncias são capazes de ativar as reações enzimáticas; e, finalmente, concentração de inibidores, ao contrário dos ativadores o efeito dos inibidores é diminuir a velocidade de reação.

Em 1894 Emil Fischer sugeriu que o sítio ativo das enzimas é complementar em tamanho, forma e natureza química à molécula de substrato, propondo a hipótese do modelo chave-fechadura. Outra hipótese, mais moderna, é a de Koshland, também conhecida como a hipótese do encaixe induzido, a qual assume que o sítio ativo não precisa pré-existir sob uma forma geométrica rígida, devendo sim existir um arranjo espacial preciso e específico dos agrupamentos R dos aminoácidos, induzido pelo contato com o substrato (PEREIRA, 1999).

Apesar de as enzimas diferirem em estrutura, especificidade e modo de catálise, algumas considerações relativas aos seus centros ativos devem ser observadas, tais como: o sítio ativo ocupa parte relativamente pequena do volume total de uma enzima; o sítio ativo é uma forma tridimensional; os substratos ligam-se às enzimas por múltiplas atrações fracas; e, a especificidade de ligação depende do arranjo definido com precisão pelos átomos no centro ativo (PEREIRA, 1999).

As enzimas são classificadas sistematicamente segundo a Comissão Internacional em enzimas - EC (Enzyme Commission). O sistema divide as enzimas em seis classes principais: 1) oxidoredutases; 2) transferases; 3) hidrolases; 4) liases; 5) isomerases; e 6) ligases. Estas classes são posteriormente subdivididas em subclasses de acordo com o tipo de reação catalizada e a natureza química dos reagentes. Assim, cada enzima recebe um número de classificação onde EC representa Comissão de Enzimas (Enzyme Commission), os três primeiros algarismos definem os três níveis de classificação e o quarto algarismo é único para



cada enzima em particular. Como exemplo, a enzima com número de classificação EC 3.1.1.3 refere-se a enzima da classe hidrolase que catalisa a hidrólise de éster através de reação reversível, tendo como nome tradicional lipase.

A presença de certos compostos inibidores, como citado anteriormente, podem prejudicar a ação catalítica das enzimas, alterando o mecanismo e a seqüência da catálise enzimática, a especificidade da enzima ao substrato, a natureza e grupamentos funcionais do sítio ativo, e a conformação ativa da molécula da enzima. A inibição enzimática pode ser reversível ou irreversível. Os inibidores reversíveis são divididos em competitivos, incompetitivos e não-competitivos. Os primeiros reagem com a enzima livre em competição ao substrato, os inibidores incompetitivos reagem com o complexo enzima-substrato evitando a formação de produtos e os inibidores não-competitivos reagem tanto com a enzima livre como com o complexo enzima-substrato, diminuindo ou inibindo a ação do catalisador. Já os inibidores irreversíveis alteram quimicamente algum grupo funcional essencial na molécula da enzima, ocasionando alteração permanente na reação (LEHNINGER, 1976).

As enzimas apresentam alto grau de especificidade aos substratos e, segundo BENNET & FRIEDEN (1971), a especificidade das enzimas tem grande variação e pode se apresentar de vários modos como: especificidade absoluta - a enzima atua somente sobre um único substrato; especificidade de grupo - as enzimas atuam em moléculas que possuem determinado grupo funcional; especificidade de reação ou de ligação, nesse caso as enzimas apresentam baixo grau de especificidade e catalisam determinado tipo de reação ou atacam certo tipo de ligação química; e, finalmente, especificidade estereoquímica - as enzimas atacam determinado tipo de ligação química sem levar em consideração os tipos de grupos químicos existentes nas vizinhanças dessa ligação.

A alta especificidade das enzimas, segundo CONN & STUMPF (1980), está relacionada à sua natureza protéica que devido a sua estrutura altamente complexa propicia tanto o ambiente para um mecanismo particular de reação como a capacidade de reconhecer um grupo limitado de substrato. Para a reação alcançar o equilíbrio mais rapidamente a enzima deve estar em excesso objetivando que a presença de inibidores afete muito pouco o resultado final.

Devido a grande diversidade de enzimas produzidas comercialmente há, também, uma ampla variação no seu preço podendo custar, por quilograma, entre US\$4 e US\$1500 (MAGALHÃES, 1989). O mercado mundial de enzimas e suas preparações, apresentava em 1986 volume de aproximadamente US\$520 milhões (VITOLLO, 1996). Quanto a sua origem, 70 a 80% das enzimas produzidas para o mercado são de origem microbiana e 20 a 30% são de origem animal e/ou vegetal. A Figura 3.1 apresenta o mercado mundial de enzimas industriais.

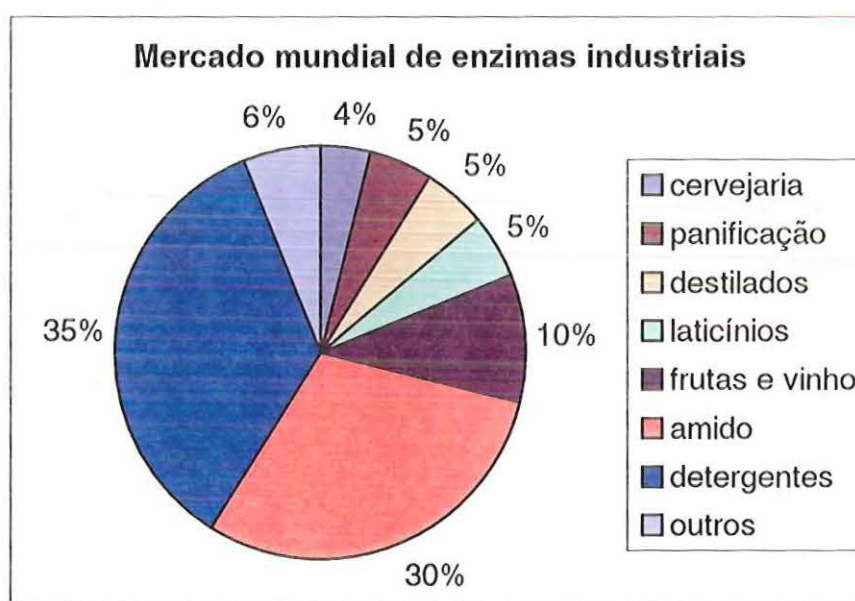


Figura 3.1 - Mercado mundial de enzimas industriais.

Fonte: adaptado a partir de MAGALHÃES (1989).

Países como França, EUA e Canadá representam, juntos, em torno de 66% do mercado mundial de enzimas. O Brasil possui mercado da ordem de US\$ 16 milhões representando pequena fatia quando comparado ao mercado mundial (VITOLLO, 1996).

As enzimas podem ser aplicadas, também, para o tratamento de efluentes, como relatam, principalmente, pesquisas e trabalhos científicos desenvolvidos em algumas partes do mundo. A Tabela 3.1 traz exemplos de pesquisas e trabalhos desenvolvidos aplicando-se enzimas para tratamento de efluentes.



Tabela 3.1 - Exemplos de pesquisas e trabalhos que utilizam enzimas para o tratamento de efluentes.

Autor	Título
Han, D. And Rhee, J.S. (1986)	Characteristics of lipase-catalysed hydrolysis of olive oil in AOT-isooctane reversed micelles.
Halling, P. J. (1990)	Lipase-catalysed modification of oils and fats in organic two-phase systems.
Goel, R., Mino, T., Satoh, H. and Matsuo, T. (1998)	Comparison of hydrolytic enzyme systems in pure culture and activated sludge under different electron acceptor conditions.
Goel, R., Mino, T., Satoh, H. and Matsuo, T. (1997)	Enzymes activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge Sequencing Batch Reactor.
Richards, S. R., Hastwell, C. and Davis, M. (1984)	The comparative examination of 14 activated aludge plants using enzymatic techniques.
Garcia, H. S., Malcata, F. X., Hill, J. C. G. and Amundson, C. H. (1992)	Use of <i>Candida rugosa</i> lipase immobilized in a spiral woun membrane reactor for the hydrolysis of milkfat.
Czerska, B., Miksch, M., Matsché, N. and Franz A. (1997)	Application of enzymatic activity measurements to biological phosphate removal from wastewater.
Groenstijn, J. W., Bentvelzen, M. M. A., Deinema, M. H. and Zehnder, A. J. B. (1989)	Polyphosphatedegrading Enzymes in <i>Acinetobacter</i> spp, and Activated Sludge.

### 3.1.1 - Enzimas Imobilizadas

Define-se por enzimas imobilizadas, as enzimas fisicamente localizadas em certa região definida do espaço com retenção de sua atividade catalítica, podendo serem usadas repetida e continuamente (CHIBATA, 1978). Sabe-se que a imobilização pode provocar alterações significativas na estabilidade, pH, temperatura e velocidade das reações enzimáticas. Entretanto, os processos com enzimas imobilizadas possuem várias vantagens em relação ao uso da sua forma livre, dentre as quais destacam-se: a enzima não é desperdiçada; eliminação da etapa de purificação do produto; possibilita o emprego de reatores de operação contínua; redução dos volumes de reação; facilidade de controle do processo; redução no investimento de capital; e redução dos custos operacionais.

A produção de enzimas imobilizadas teve início no começo do século XX, mais precisamente em 1916, com os trabalhos de Nelson e Griffin. No entanto, o desenvolvimento da química de imobilização se deu apenas no início do ano de 1960. Atualmente, as enzimas imobilizadas são mais encontradas na forma de partículas devido à facilidade de manuseio e aplicação (CHIBATA, 1978), mas podem ser produzidas em diferentes formas como membranas, tubos e filtros.

Os principais componentes de um sistema de enzima imobilizada são: a enzima, o suporte e o modo de ligar a enzima ao suporte. Como componentes adicionais que contribuem para o melhor desempenho da enzima, e que devem ser levados em consideração na avaliação do sistema, têm-se: pH, temperatura, força iônica, pressão, agitação, liberação de cofatores e liberação do substrato com a remoção dos produtos. Esses fatores influem no rendimento do suporte e, portanto, afetam o comportamento da enzima (ZANIN, 1989).

De todos os fatores acima citados, com exceção da enzima, a maior contribuição para o bom desempenho de enzima imobilizada é dada pelo suporte. Se de um lado a seleção criteriosa do suporte pode aumentar o tempo de meia-vida da enzima imobilizada, de outro a escolha imprudente pode afetar adversamente não só o tempo de meia-vida, mas o desempenho global do sistema. Disto conclui-se que não há um suporte universal aplicável para todas as situações, havendo casos em que

um suporte pode ser ruim para certo processo podendo ser, no entanto, a melhor opção para outro.

Na seleção do suporte, para determinada aplicação, devem ser analisadas suas propriedades físicas e químicas, bem como, aquelas relativas à possibilidade de regeneração do material. As principais propriedades que devem ser analisadas segundo ZANIN (1989) são: contribuições da superfície do suporte, tais como pH, carga da superfície, possibilidade de absorver ou acumular substâncias e presença de íons metálicos; morfologia; composição; resistência ao ataque microbiológico; resistência mecânica; e resistência à compactação quando da utilização de reatores de leito fixo.

Os suportes podem ser classificados conforme sua morfologia e composição. A Figura 3.2 apresenta a classificação dos suportes de acordo com sua composição.

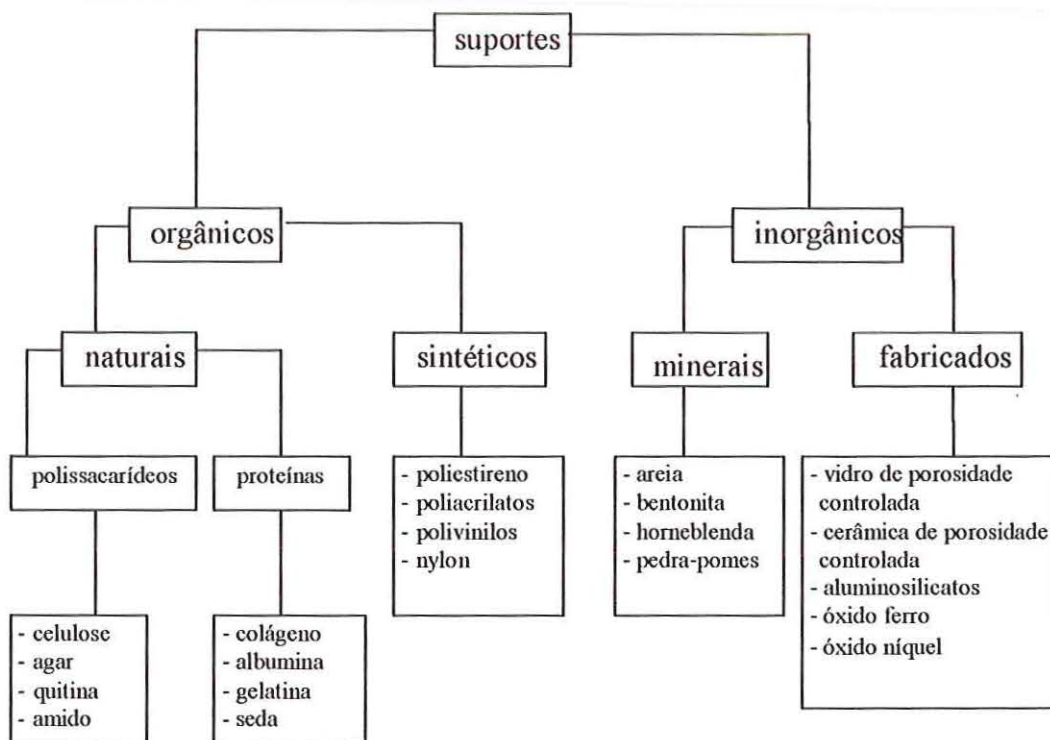


Figura 3.2 – Classificação de suportes de acordo com sua composição.

Fonte: ZANIN (1989).

A morfologia do suporte, no que concerne à área superficial e ao diâmetro dos poros é extremamente importante. Portanto, com relação à morfologia os suportes são classificados em suportes não-porosos, porosos e em estrutura de gel.



Quando as enzimas são imobilizadas em suportes, deve-se levar em consideração além deste, o método de imobilização, pois a quantidade de enzima e a atividade após a imobilização são funções do suporte e da enzima (ZANIN, 1989).

Na seleção do suporte para a imobilização de enzimas os seguintes aspectos, relativos ao suporte, devem ser considerados: tamanho da partícula; área superficial; razão molar dos grupos hidrofílicos e composição química.

De modo geral, o acréscimo de razão de grupos hidrofílicos e da área superficial aumenta a quantidade de enzima ligada por unidade de suporte, resultando numa maior atividade da enzima imobilizada (CHIBATA, 1978).

Na otimização de um suporte para uma aplicação específica, devem ser feitas algumas considerações. A primeira é reconhecer a natureza catalítica da enzima, bem como as considerações para seu rendimento ótimo, pois destas depende o sucesso do suporte escolhido. Em relação ao tipo de suporte, deve-se conhecer o tipo de reator que será utilizado.

Com relação à enzima, ZANIN (1989) considera importante o conhecimento do seu peso molecular, da sua forma, das condições experimentais ótimas para que se tenha máxima atividade catalítica (relativos a escolha do sistema tampão, do pH da alimentação, da concentração do substrato e dos íons ativadores), da temperatura limite da enzima solúvel e imobilizada, dos seus inibidores (íons ou compostos), da técnica e do material usados na sua imobilização e das condições em que a enzima imobilizada será utilizada.

Para auxiliar na seleção do suporte com as melhores condições possíveis, ZANIN (1989) sugere que sejam conhecidas a morfologia porosa do material a ser empregado, a possibilidade da enzima ser imobilizada neste material, a resistência química do suporte em meios ácidos, neutros e básicos, a facilidade de manuseio do material, a sua resistência compressiva, a máxima carga enzimática do sistema, a queda de pressão permissível no sistema, o tempo de meia-vida operacional do sistema (função da temperatura, do pH e de outras condições), as condições de estocagem do material e se o sistema de enzima imobilizada é economicamente viável.

Existem vários métodos utilizados para a imobilização de enzimas, porém a escolha do mais adequado depende de estudos detalhados nos quais devem



ser analisados fatores como as características e propriedades da enzima e do material suporte, o tipo de reator a ser utilizado no processo, o grau de pureza do produto, os custos de imobilização, a possibilidade de regeneração do suporte, e, entre outros, a atividade do complexo enzima-suporte (PEREIRA, 1999). A Figura 3.3 apresenta a classificação dos métodos para imobilização de enzimas.

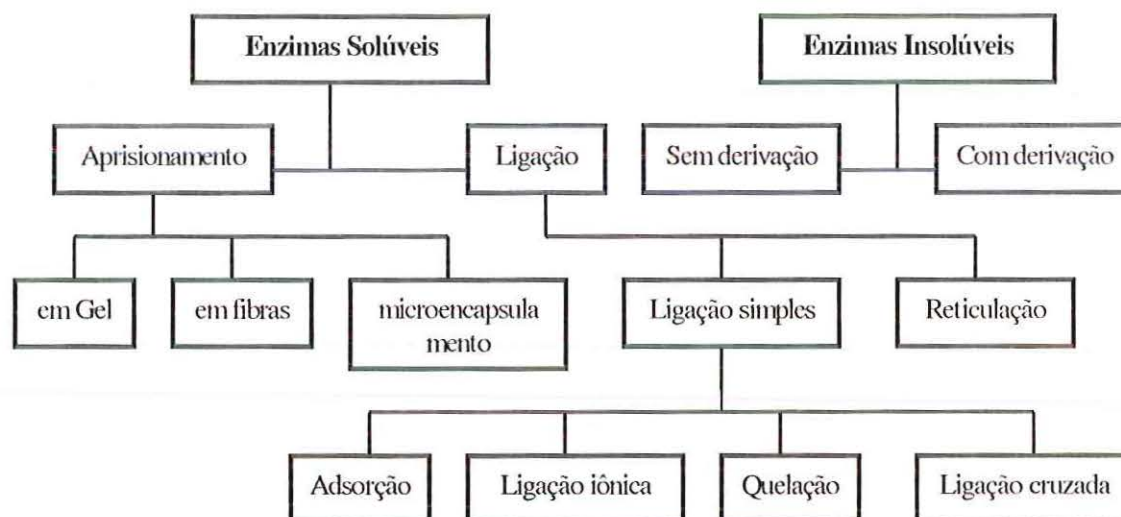


Figura 3.3 - Classificação dos métodos para imobilização de enzimas.

Fonte: PEREIRA (1999).

Os vários métodos utilizados para a imobilização de enzimas podem ser caracterizados pela ausência de material suporte (Ligação Cruzada ou “Crosslinking” – caracterizado pela formação de ligações covalentes entre as moléculas de enzima produzindo agregados tridimensionais de enzimas), pela ligação da enzima a materiais suportes (Adsorção Física, Ligação Iônica e Ligação Covalente), pelo encapsulamento da enzima (Microencapsulamento) e pela utilização de combinações dos vários métodos de imobilização existentes. Portanto, cada metodologia de imobilização tem limitações específicas tornando-se necessário encontrar um procedimento simples e econômico e que proporcione à enzima imobilizada boa retenção da sua atividade catalítica e estabilidade operacional adequada. A seguir, a Tabela 3.2 apresenta estudo comparativo entre diferentes métodos de imobilização de enzimas.

Tabela 3.2 - Comparação entre diferentes métodos de imobilização enzimática.

Característica	Ligação Cruzada	Adsorção Física	Ligação Iônica	Ligação Covalente
Dificuldade de preparação	Intermediária	Simples	Simples	Difícil
Força de ligação	Forte	Fraca	Intermediária	Forte
Atividade Enzimática	Baixa	Intermediária	Alta	Alta
Regeneração do suporte	Impossível	Possível	Possível	Rara
Custo imobilização	Intermediário	Baixo	Baixo	Alto
Estabilidade	Alta	Baixa	Intermediária	Alta
Aplicabilidade geral	Não	Sim	Sim	Não

Fonte: adaptação de PEREIRA (1999).

### 3.1.2 - Lipase

A lipase é uma enzima da classe Hidrolase, isto é, atua como catalisadora em reações de hidrólise (LEHNINGER, 1976), empregada originalmente na hidrólise de cadeias de ésteres. As lípases atuam sobre óleos e graxas através da clivagem das ligações ésteres de glicerídeos liberando ácidos graxos, monoglicerídeos ou diglicerídeos; ou por interesterificação de óleos e gorduras, produzindo monoglicerídeos ou diglicerídeos; ou, ainda, alterando a composição de ácidos graxos, óleos e gorduras. São enzimas de relevada importância biotecnológica e relativamente disponíveis em grandes quantidades, sendo encontradas em abundância nos tecidos e fluidos de origem animal e vegetal, notadamente em microrganismos.

A ação das lipases ocorre nas interfaces das moléculas e requer a ativação interfacial (sítios ativos) para que possa ocorrer o total rendimento da atividade catalítica, fato este inicialmente estabelecido por SARDA e DESNUELLE<sup>01</sup> apud BALCÃO et al., 1996. A velocidade de reação, ou velocidade de hidrólise, depende do grau de emulsificação (tamanho e estabilidade da gotícula de gordura) do meio, sendo que certas substâncias como goma arábica, álcool polivinil e sódio deoxiclorado causam a emulsificação facilitando, assim, o acesso da enzima ao substrato, ou meio. Entretanto, várias teorias têm sido postuladas sobre a atividade da lipase nas proximidades da formação de uma interface ativada. Em recente relatório desenvolvido pelos programas BRIDGE (EC) e NORDIC ficou estabelecido que toda lipase parte originalmente de uma sequência homóloga, incluindo regiões significativas, e o resíduo da serina no sítio ativo é protegido por uma membrana helicoidal que se abre no momento de contato entre a lipase e a interface, conduzindo a reestruturação da enzima (criando uma região eletrofílica ao redor do resíduo da serina) aumentando, assim, a afinidade do complexo por substratos de lípidios e estabilizando o estado de transição durante a catálise (BALCÃO et al., 1996).

O requerimento da lipase por uma interface é um ponto crítico da reação. Embora o uso de um solvente hidrofóbico resulte em poucos locais de combinação do fluido (água remanescente) com a estrutura entrelaçada da lipase, a presença desta combinação nos arredores do sítio ativo pode preparar o local da interface necessária para ocorrer à ativação da enzima.

Nas reações catalisadas pela lipase os mecanismos e os processos associados podem ser mais ambientalmente viáveis que a maior parte dos processos sintéticos (BALCÃO et al., 1996).

As lipases são capazes de produzir ampla variedade de produtos com altos potenciais de pureza devido à especificidade do seu substrato. Por envolver baixas energias de ativação, a lipase apresenta outras vantagens como condições suaves de temperatura e pH nas reações, as quais conduzem a um menor consumo de energia e a diminuição nos danos causados pela temperatura nos produtos e nos reagentes.

<sup>01</sup> SARDA, L. and DESNUELLE, P. *Biochim. Biophys. Acta* 1958, 30, 513-521.



A capacidade das lipases de realizar a hidrólise parcial de gorduras animais tem sido estudada para aplicação na produção de gêneros alimentícios. No entanto, várias são as aplicações das lipases para processos biotecnológicos de compostos de interesse industrial e química fina, como mostra a Tabela 3.3. Processos para a produção de aromas de queijo e manteiga através das lipases são amplamente utilizados nas indústrias de alimentos. Embora tanto na forma livre como na forma imobilizada as lipases hidrolisem gorduras, respectivamente por sistemas dispersos e não-dispersos, a sua forma imobilizada oferece maior vantagem por possibilitar o desenvolvimento de um processo contínuo de produção (GARCIA et al., 1992).

Em pesquisa desenvolvida por GARCIA et al. (1992), estudou-se a cinética da hidrólise da gordura de leite catalisada pela lipase (*Candida Rugosa*) imobilizada em um reator de fluxo axial, como o definido por BAKKEN et al. (1990). Com o presente trabalho verificou-se as várias vantagens do uso da lipase imobilizada, no tipo de reator citado anteriormente, na hidrólise da gordura de leite. O sistema utilizado possibilita uma potencial aplicação em indústrias bem como outras vantagens derivadas do emprego da lipase imobilizada, que são o melhor controle da operação, a alta produtividade por unidade de lipase e a baixa inativação da enzima. Outra vantagem observada é que o reator pode ser recarregado várias vezes, quando a técnica utilizada para a sua limpeza for adequada.

Estudo comparativo entre quatro tipos de pré-tratamento, para a redução ou hidrólise de gorduras, foi realizado por MASSÉ et al (2001). Foram testados quatro agentes hidrolizantes: o hidróxido de sódio; a lipase EcoSystem Plus, de origem vegetal; a lipase PL-250, de origem animal (pâncreas); e a lipase LG-1000, de origem microbiana. Os testes, em batelada, foram realizados em reatores de mistura completa, com tempo de detenção hidráulica de 4 horas para cada ensaio. Cada agente hidrolizante foi adicionado em substrato com teor de gordura variando entre 2,50 g/L e 3,00 g/L e após o período de reação a concentração de gordura foi novamente quantificada. O melhor resultado foi o obtido com a utilização da lipase PL-250, que atingiu redução máxima de gordura entre 57 % e 63 %.



Tabela 3.3 - Aplicações das lipases em indústrias.

Indústria	Propriedade Catalítica Utilizada	Produto
<u>Alimentícias</u>		
Laticínios	Hidrólise da gordura do leite	Agentes aromatizantes
Panificação	Melhoramento do sabor/qualidade e prolongação do tempo de prateleira	Produtos de panificação
Fermentação	Melhoramento do aroma e aceleração da fermentação	Bebidas alcoólicas (sake, vinho)
Molhos	Melhoramento da qualidade pela hidrólise dos lipídios	Maionese, cremes
Processamento de carne e peixes	Desenvolvimento de aromas e remoção do excesso de gordura	Produtos de carne e peixe
<u>Química</u>		
Processamento de óleos	Transesterificações de óleos naturais	Óleos e gorduras
Química fina	Síntese de ésteres, resolução de misturas racêmica	Ésteres
Detergentes	Digestão de manchas de óleos e lipídios	Detergentes de uso doméstico
<u>Outras aplicações</u>		
Farmacêutica	Digestão de óleos e gorduras de alimentos	Digestivos
Médica	Análise de triglicéridos no sangue	Diagnósticos
Cosméticos	Remoção de lipídios	Cosméticos em geral
Curtumes	Remoção de gorduras de peles de animais	Artigos de couro
Meio ambiente	Decomposição e remoção de substâncias oleosas	Tratamento de efluentes

Fonte: CASTRO & ANDERSON<sup>02</sup> apud KAMIMURA (2000).

<sup>02</sup> CASTRO, H. F. & ANDERSEN, W. A., Fine Chemicals by Biotransformation Using Lipases, Química Nova, 18(6), p. 544-554, 1995.

- **Imobilização de Lipases**

A lipase na sua forma livre é espontaneamente solúvel, mas o seu substrato natural (lipídios) não o é, fato que requer o uso de solvente orgânico ou emulsão para haver o contato total entre a enzima e o substrato. Sua forma livre leva a inibição dos produtos, pois requer um significativo tempo de reação interferindo, assim, nas características finais dos mesmos (por dependerem da temperatura e do tempo de reação), resultando numa baixa atividade enzimática. O uso da lipase imobilizada é vantajoso em relação ao de sua forma livre uma vez que pode ser facilmente retida no reator, proporcionando a extensão da sua vida útil no sistema e prevenindo a contaminação dos produtos.

Por lipase imobilizada entende-se uma lipase a qual está localizada numa região definida do espaço, envolvida por uma “barreira” de material que permite a separação física da enzima da reação, tornando-a permeável às moléculas do reagente e do produto (BALCÃO et al., 1996).

A separação de uma lipase imobilizada pode ser ativada pela condução do seu micro ou macroambiente, como por meio de ligações covalentes, adsorção (microambiente) ou pela modificação do meio de reação usando um solvente orgânico (macroambiente). Toda imobilização envolvendo a lipase necessita de um ou mais agente imobilizante, que pode ser: forças covalentes, forças iônicas, pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, podendo, ainda, incluir um material ligante.

O material transportador no qual a enzima está diretamente ligada e confinada é denominado suporte. Este desempenha importante papel no processo de imobilização da enzima e pode ser tanto um material líquido com um material sólido sendo que este é o mais utilizado nos processos de imobilização de lipases.

Considerando-se os suportes sólidos, dois fatores são de relevante importância: a densidade e a porosidade do material. Materiais com baixas densidades e altas porosidades geralmente minimizam a difusão do substrato e maximizam a área para a adesão da lipase.

Segundo IVANOV et al. (1997), o uso da lipase em escala industrial requer a sua forma imobilizada e um método que possibilita o seu reuso tornando-o, assim, economicamente viável. Entretanto, várias técnicas e materiais vêm sendo empregados para a imobilização de lipases, onde poucos estudos e comparações sistemáticos foram realizados em relação a atividade e a estabilidade operacional resultantes da ação da enzima como catalisadora em reações de hidrólise. Devido a ampla variedade de substratos, materiais suportes e enzimas empregadas nos sistemas imobilizados, vasta quantidade de dados são gerados, os quais não podem ser diretamente comparados, tornando extremamente difícil a escolha da melhor técnica a ser utilizada

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre a aplicação da lipase imobilizada, como o realizado por GARCIA et al (1992) que utilizou a lipase da *Candida rugosa* imobilizada, por adsorção, em membrana de polipropileno microporoso. O objetivo da pesquisa foi estudar a cinética da hidrólise da gordura de leite catalisada pela lipase imobilizada, utilizando-se reator de fluxo axial-anelar. A metodologia utilizada para a imobilização da enzima foi iniciada dissolvendo-se 10 gramas da lipase, em pó, em 400mL de solução tampão (pH = 7,0) contendo 15% (v/v) de glicerol. O reator teve sua temperatura ajustada, em seguida foi lavado com 15mL de etanol com o objetivo de ativar a membrana de polipropileno. O álcool foi retirado do reator aplicando-se 250mL de água deionizada. Em seguida, introduziu-se a solução de enzima no reator onde foi mantida, através de recirculação, por período de 3 horas com vazão de 20mL/min. Como próximo passo, retirou-se do reator as enzimas que não foram imobilizadas usando-se 200mL da mesma solução tampão, empregada para dissolver a enzima.

Segundo os autores, a adsorção da lipase por unidade de área utilizando-se esta técnica, foi mais que o dobro da adsorção verificada empregando-se suporte de mesmo material, polipropileno, porém sob a forma de fibras ("hollow fibers").

Em outra pesquisa, IVANOV et al (1997) imobilizaram a lipase, produzida pelo microrganismo *Pseudomonas fluorescens*, em cinco diferentes suportes: "celite", octil-silica, aminopropil-silica, silica gluterdialdeido-ativada e Eupergit C250L. Diferentes técnicas de imobilização foram empregadas como



adsorção (“celite”, octil-silica), ligação covalente (aminopropil-silica, silica gluterdialdeído-ativada) e ativação por polímeros (Eupergit C250L). O principal objetivo do trabalho foi avaliar as várias metodologias de imobilização empregadas, no qual a atividade enzimática e a estabilidade operacional de cada método foram comparadas entre si. O meio de reação foi padronizado para todos os experimentos. Na Tabela 3.4 são apresentados alguns resultados obtidos referentes à atividade catalítica da lipase imobilizada nos diferentes suportes, bem como a atividade da enzima na sua forma livre.

Tabela 3.4 - Taxas iniciais de esterificação da lipase, *Pseudomonas fluorescens*, imobilizada em vários suportes e na sua forma livre.

Suporte	Taxa inicial ( $\mu\text{mol} / \text{h.mg}_{\text{proteína}}$ )
Celite	25,0
Octil-silica	4,3
Enzima livre	3,3
Eupergit C250L	1,9
Aminopropil-silica	0,09
Sílica gluterdialdeído-ativada	0,07

Fonte: IVANOV et al (1997)

KNEZEVIC et al (1998) estudaram a hidrólise do azeite de dendê, óleo vegetal refinado na Malásia, catalisada pela lipase da *Candida cylindracea* imobilizada em suporte sintético. A técnica de imobilização utilizada foi a adsorção. Partículas do suporte, pré-ativadas por tratamento hidrotérmico, foram lavadas com água destilada e levadas para estufa onde foram secas à temperatura ambiente. Após a secagem em estufa, 4 gramas do material seco foram suspensos em 50mL de solução fosfato (0,5M e pH=7,0) contendo 20mg de lipase por mL (suporte:enzima = 4:1, p/p). Agitou-se a suspensão por uma hora (150-220rpm) à temperatura de 0°C. Em seguida, filtrou-se a mistura a vácuo e o filtrado foi coletado em cilindro



graduado para permitir a medida exata do seu volume. As partículas coletadas, pelo filtro, foram secas à temperatura de 25°C por período de 8 horas. Finalmente, as enzimas imobilizadas foram armazenadas à 4°C para posterior utilização. A quantidade de proteína adsorvida ao suporte foi determinada pela equação:

$$P_s = \frac{(C_0 \cdot V_0 - C_f \cdot V_f)}{w}$$

$P_s$ : quantidade de proteína adsorvida (mg/g);

$C_0$ : concentração inicial de proteína (mg/mL);

$V_0$ : volume inicial da solução de lipase (mL);

$C_f$ : concentração de proteína no filtrado (mg/mL);

$V_f$ : volume do filtrado (mL);

$w$ : peso utilizado do suporte (g).

A máxima eficiência de imobilização obtida foi de 33% e a quantidade máxima de proteína adsorvida no suporte foi 8,2mg/g (mg enzima/ g suporte). Outro resultado importante foi que a lipase imobilizada reteve 35% da atividade em relação à sua forma livre.

A Tabela 3.5 apresenta alguns exemplos de reatores que utilizam lipase imobilizada, empregados em reações de hidrólise.

Tabela 3.5 - Exemplos de reatores que utilizam lipase imobilizada, empregados em reações de hidrólise.

<b>Configuração do reator</b>	<b>Substrato</b>	<b>Método de Imobilização</b>	<b>Suporte</b>
<b>Reator de mistura em batelada (BSTR)</b>	Óleo de oliva	Ligação covalente	Polietileno
<b>Reator de membranas</b>	Gordura animal (sebo)	Adsorção	Polipropileno
<b>Reator de mistura em batelada (BSTR)</b>	Ésteres de triacilgliceróis	Precipitação e adsorção	Duolite
<b>Reator de mistura em batelada (BSTR)</b>	Óleo de oliva e água	Cross-linking	Octil-sefarose
<b>Reator de mistura em batelada (BSTR)</b>	Óleo de oliva e água	Adsorção	Celulose
<b>Reator de membranas</b>	Óleo de girassol e água	Cross-linking	PVC
<b>Reator de leito fixo</b>	Óleo de oliva	Ligação covalente	PVC
<b>Reator de membranas</b>	Manteiga e água	Adsorção	Polipropileno
<b>Reator de membranas</b>	Gordura de leite e água	Adsorção	Resina orgânica

Fonte: adaptação de BALCAO et al (1996).

### 3.2 – Reator Enzimático de Leito Fluidizado

Se num reator que contém um leito de partículas sólidas, o fluido reagente escoar no sentido vertical ascendente com pequena velocidade, as partículas repousam umas sobre as outras como no reator de leito fixo.

À medida que se aumenta a velocidade do fluido, atinge-se um ponto no qual a queda de pressão no leito multiplicada pela área transversal da coluna torna-se igual ao peso das partículas. Neste ponto as partículas se separam lentamente e começam a se movimentar; é o início da fluidização. O leito toma a aparência de um líquido em ebulição suave e apresenta propriedades características dos líquidos (ZANIN, 1989).

Aumentando-se gradativamente a vazão do fluido, a separação das partículas torna-se mais pronunciada, por isso o leito se expande e o movimento das partículas torna-se mais intenso.

Eventualmente atinge-se uma vazão tal que as partículas são arrastadas com o fluido, determinando o que se conhece por velocidade terminal das partículas.

A diferença de densidade entre o líquido e o sólido (para um mesmo tamanho de partículas) é um dos fatores importantes no desempenho do reator de leito fluidizado, pois à medida que esta é aumentada decresce a qualidade da fluidização. Uma maior diferença de densidade entre o líquido e o sólido permite a utilização de maiores velocidades de fluidização, sem que seja excedida a velocidade terminal das partículas. Isto permite o processamento de maior volume de reação em menor tempo. Porém, grande diferença entre as densidades tende a diminuir a qualidade de fluidização devendo haver, portanto, certo compromisso entre essas variáveis (ZANIN, 1989).

As características de escoamento do fluido conduzem a um grau de mistura intermediário entre a mistura perfeita (reator contínuo agitado) e a mistura nula, como no tubular. O reator de leito fluidizado é preferencialmente utilizado quando a solução de substrato é viscosa ou contém partículas em suspensão, pois possibilita a obtenção de conversão maior do que a obtida no reator contínuo com agitação, além de não apresentar os problemas de obstrução e de alta queda de pressão normalmente presentes no leito fixo (ZANIN, 1989).

Além de reunir todas as vantagens do reator de leito fixo, o reator de leito fluidizado apresenta, também, uma série de peculiaridades como, por exemplo, o fato de as partículas de sólido estarem em contínuo movimento promove a



distribuição de temperatura mais uniforme, além de favorecer a transferência de massa entre o fluido e a partícula.

No presente trabalho, devido à enzima imobilizada apresentar densidade menor que a da água, optou-se pela operação do reator enzimático com fluxo descendente, caracterizando a configuração de reator enzimático de leito expandido invertido.

### 3.3 – O Processo Aeróbio

A presença de oxigênio é a principal característica para o desenvolvimento de um processo aeróbio de tratamento de águas residuárias, o qual, de maneira simplificada, pela ação conjunta de microrganismos predominantemente aeróbios promove a estabilização da matéria orgânica fornecendo um efluente despoluído, ou seja, em condições de reduzir os impactos causados ao meio ambiente.

Por respiração aeróbia entende-se ser um processo de produção de energia pela oxidação da matéria orgânica, o qual utiliza o oxigênio como aceptor de elétrons. Sendo o processo que produz a mais alta quantidade de energia, ele é o primeiro a ser utilizado pela biomassa (microrganismos) e após a exaustão do oxigênio o sistema deixa de ser aeróbio. Pelo fato de produzir mais energia que as reações anaeróbias, os organismos aeróbios se reproduzem e estabilizam a matéria orgânica mais rapidamente que os anaeróbios, tendo como consequência maior produção de lodo (VON SPERLING, 1995).

Os microrganismos envolvidos nos processos aeróbios são basicamente as bactérias e os protozoários. Fungos e rotíferos podem ser encontrados, mas são de menor importância. Os fungos podem ser importantes no tratamento de certos despejos industriais uma vez que suportam valores reduzidos de pH e poucas quantidades de nitrogênio presentes, mas podem reduzir a eficiência do processo podendo prejudicar a decantabilidade do lodo. Os rotíferos são eficientes no consumo de bactérias dispersas e pequenas partículas de matéria orgânica e sua



presença no efluente indica processo eficiente de purificação biológica (METCALF & EDDY, 1991).

As bactérias são o grupo de maior importância nos sistemas de tratamento biológico sendo as bactérias heterótrofas as principais responsáveis pela remoção da DBO do esgoto. Outra característica importante das bactérias é a propriedade que possuem de se aglomerar em unidades estruturais formando flocos, biofilmes ou grânulos. Outros metabolismos bacterianos, como as autótrofas quimiossintetizantes, também são importantes por promoverem a remoção de nutrientes como o nitrogênio e o fósforo. Um aspecto a ser considerado é que a falta de algum dos elementos da relação C:H:O:N no meio pode ser fator limitante ao crescimento das bactérias e, também, o pH e a temperatura influem no metabolismo das mesmas podendo limitá-las (METCALF & EDDY, 1991).

Os protozoários contribuem para a remoção da matéria orgânica, mas a sua principal atuação é a atividade predatória que exercem sobre as bactérias livremente suspensas, pois estas não são normalmente removidas pelo sistema (decantador) contribuindo para a deterioração do efluente final em termos de material em suspensão, matéria orgânica e organismos patogênicos (VON SPERLING, 1995).

Nos processos de tratamento biológico os microrganismos podem desenvolver-se aderidos a um material (sistemas com imobilização) e/ou suspensos no reator (sistemas com crescimento disperso) resultando em vários tipos de processos tais como: lodos ativados, lagoas aeradas, valos de oxidação, filtro biológico aeróbio, leito fluidificado e outros (UTIDA, 1996).

O processo de lodos ativados foi desenvolvido na Inglaterra em 1914 e, desde então, vem sendo utilizado como alternativa de tratamento de efluentes tanto domésticos como industriais. Entretanto, muitas variações deste processo têm sido empregadas atualmente, mas o princípio fundamental do sistema é sempre o mesmo: remoção do material orgânico das águas residuárias, colocando-as em contato com o lodo ativado e aerando a mistura (VAN HAANDEL, 1999).

Fazem parte de um sistema básico de lodos ativados as seguintes unidades: tanque de aeração (reator), tanque de decantação e recirculação de lodo, como mostra a Figura 3.4.

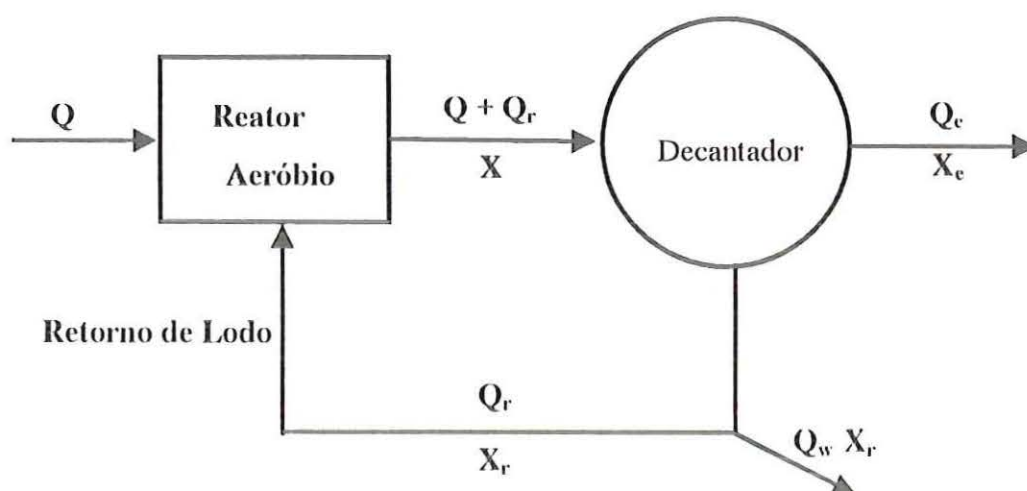


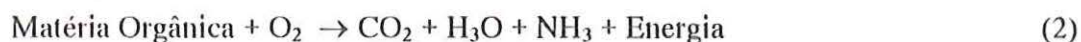
Figura 3.4 – Lodos Ativados com recirculação de lodo.

A matéria orgânica introduzida no reator é removida por meio de reações bioquímicas realizadas por cultura de bactérias, predominantemente, aeróbias. No decantador, ou tanque de sedimentação, ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa) que uma vez depositados no fundo do tanque, parte é recirculada para o reator (lodo ativado), aumentando, ou mantendo, a sua concentração de biomassa e elevando a eficiência do sistema, e a outra parte, ou parte excedente, é retirada do sistema e conduzida a unidades de adensamento, secagem e finalmente disposição final (VON SPERLING, 1997). Esta retirada se torna necessária, pois sem ela o crescimento contínuo de lodo no tanque de aeração provocaria o aumento excessivo da sua concentração, podendo comprometer a estabilidade e a operação do processo (VAN HAANDEL, 1999).

O meio aeróbio no reator é mantido por aeração mecânica ou introdução de oxigênio por difusão. Sendo o oxigênio fator limitante no crescimento dos microrganismos, sua concentração (oxigênio dissolvido) no tanque de aeração deve ser mantida entre 1,5 mg/L e 4,0 mg/L. A aeração é, também, responsável pela mistura do líquido com o substrato originando um regime de mistura completa (METCALF & EDDY, 1991). A aeração do sistema é a grande responsável pelo alto consumo de energia dos processos de lodos ativados.

As bactérias são os microrganismos mais importantes nos processos de lodos ativados, pois são as principais responsáveis pela decomposição da matéria

orgânica presente na água residuária, as quais promovem, em geral, as seguintes reações:



A reação (2) é denominada respiração endógena da qual resultam produtos finais relativamente simples, energia e produtos orgânicos estáveis (METCALF & EDDY, 1991).

No reator, as bactérias aeróbias ou facultativas utilizam-se da matéria orgânica presente para obtenção de energia para síntese de novas células. Somente uma fração da matéria orgânica é oxidada a produtos como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$ . A outra parte é sintetizada dentro do próprio material celular com a utilização da energia liberada pela oxidação citada (BLUNDI, 1982).

Não só a decomposição da matéria orgânica pelas bactérias é importante, mas também o tipo de floculação por elas apresentadas, que é um pré-requisito para a separação efetiva do lodo existente no decantador.

Nos sistemas de lodos ativados considera-se que a estabilidade do esgoto ocorre somente no reator e, portanto, pode-se dizer que o decantador funciona como um reservatório, o qual regula a concentração de sólidos no referido reator (BLUNDI, 1982).

Normalmente, o tempo de retenção celular, ou idade do lodo, é o parâmetro controlador do sistema devido, entre outros fatores, à relativa simplicidade de sua determinação. O uso da idade do lodo é fundamentado no fato de que para se controlar a taxa de crescimento de microrganismos e, conseqüentemente o grau de estabilização do esgoto, uma porcentagem específica de células deve ser retirada do sistema por dia. Assim, a idade do lodo é definida como a razão entre a massa de lodo presente no sistema e a taxa de descarga do lodo de excesso. Os valores adotados para a idade do lodo, em processos convencionais de lodos ativados, variam entre 5 e 15 dias (METCALF & EDDY, 1991).



Num sistema contínuo de lodos ativados com recirculação de lodo, a retirada de células pode ser feita no reator. No entanto, em muitos casos a retirada de células é feita na linha de recirculação de lodo do decantador ao reator (BLUNDI, 1982).

O controle do processo de lodos ativados pode ser realizado, também, pela utilização da relação alimento/microrganismos (F/M), a qual consiste em retirar lodo da linha de recirculação ou diretamente do tanque de aeração, de modo a manter a concentração desejada de microrganismos ativos. Porém, este método apresenta o inconveniente de exigir a determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV) – análise trabalhosa e demorada – além de só avaliar razoavelmente o lodo biológico ativo para grandes relações F/M. Quando esta relação vai diminuindo, o resíduo endógeno, na forma de matéria suspensa volátil, vai progressivamente ocupando o lugar dos microrganismos (SANT'ANNA, 1982).

O problema mais comum ocorrido na operação de sistemas de lodos ativados está relacionado ao surgimento de lodo com má característica de sedimentabilidade, denominado de “bulking” ou entumescimento, no qual verifica-se o crescimento excessivo de organismos filamentosos, formando um “lodo filamentoso” ou lodo entumecido. Como resultado desse crescimento excessivo de organismos filamentosos, a sedimentabilidade do lodo é prejudicada causando problemas de separação sólido-líquido, podendo provocar grande arraste de sólidos do decantador secundário tendo como consequência a deterioração do efluente final (VAN HAANDEL, 1999).

Geralmente, as bactérias filamentosas, responsáveis pelo entumescimento do lodo, são capazes de predominar sob condições de baixa concentração de oxigênio dissolvido, elevada concentração de oxigênio dissolvido, baixa relação Alimento/Microrganismo (F/M), elevada relação F/M, baixo pH, baixa concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo), altos níveis de sulfeto e podem ser influenciadas, também, pela configuração do reator. No entanto, a baixa relação Alimento/Microrganismo parece ser a causa principal do entumescimento nas estações de tratamento de águas residuárias (ALBERTSON<sup>03</sup> e BITTON<sup>04</sup> apud MAEDA, 1999).

<sup>03</sup>ALBERTSON, O. E. (1987). The control of bulking sludges: from the early innovators to current practice. *Journal Water Pollution Control Federation*. Apr. v.59, n.4, p. 172-82.

<sup>04</sup>BITTON, C. E. (1982). *Processo de lodos ativados – modelos matemáticos e determinação de parâmetros em instalação piloto*. São Carlos, mar. 169 p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.



Quando não for possível descobrir e/ou eliminar os fatores que estão estimulando o desenvolvimento de microrganismos filamentosos, o seu controle poderá ser feito pela adição de substâncias químicas, como o cloro e o peróxido de hidrogênio, (SANT'ANNA, 1982) ou, segundo METCALF & EDDY (1991), com o emprego de um reator aeróbio pequeno, denominado seletor, a montante do reator principal do sistema. No seletor, o lodo de retorno é colocado em contato com o afluente, mantendo-se elevada concentração de material orgânico, favorecendo, assim, o crescimento seletivo dos organismos formadores de flocos assegurando, desse modo, a boa sedimentabilidade do lodo.

O processo biológico mais utilizado no tratamento de despejos com altas concentrações de gorduras, é o de lodos ativados. Esse processo é aplicado no tratamento de resíduos líquidos de indústrias de laticínios com redução de DBO de 25 % a 99 %, e com eficiência média de remoção da ordem de 85 % (CETESB, 1992).

DONKIN & RUSSELL (1997) estudaram o tratamento de água residuária sintética com elevado teor de gorduras, simulando o efluente de indústrias de fabricação de leite em pó e manteiga, utilizando sistema constituído de dois tanques seletores, anaeróbio e anóxico, e um reator de lodos ativados, como unidade principal. Inicialmente, a água residuária sintética foi submetida a pré-tratamento anaeróbio/anóxico e, em seguida, adentrava no reator de lodos ativados. O sistema, em escala de laboratório, foi operado por período aproximado de um ano em regime contínuo. O tempo de detenção hidráulica (TDH) utilizado foi de 7 dias e o tempo de retenção celular de 20 dias, ambos para o sistema como um todo. A temperatura, o pH e o oxigênio dissolvido (câmara de aeração) foram mantidos entre 20°C e 25°C, maiores que 11,0 e maiores que 2,0 mg/L, respectivamente. Os valores da DQO e da concentração de sólidos suspensos afluentes foram respectivamente de 2053 mg/L e 549 mg/L. A eficiência de remoção de DQO obtida foi de 93,8 %. Em relação aos sólidos suspensos, a eficiência de remoção obtida foi de 71,6 %.

BECKER et al (1998) pesquisaram a biodegradação de óleo de oliva em reator aeróbio de mistura completa sob condições termofílicas. O reator, operado em regime contínuo, tinha volume útil de 1,7 litros e tratava água residuária sintética com concentrações de óleo de oliva variando entre 2,0 g/L e 6,2 g/L, simulando

despejos de indústrias alimentícias. A temperatura foi mantida a 65°C e o pH, controlado, com valor igual a 6,0. Os resultados obtidos, utilizando-se tempo de residência de 2 horas e substrato com 2 g/L de lipídios ( DQO de 6000 mg/L), mostraram remoção de 90 % dos lipídios, valor este muito superior quando comparado aos obtidos em estudos realizados em condições normais de temperatura (mesofílica).

## 4.- MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Descrição do sistema de tratamento

A parte experimental foi desenvolvida em instalação de bancada, operada no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), sendo constituída basicamente por dois reservatórios de armazenamento temporário de substrato - um para o substrato bruto e outro para o substrato pré-hidrolisado -, reator enzimático de leito expandido, dois reatores aeróbios de lodos ativados e sistema de aeração para promover a oxigenação e a mistura dos reatores de lodos ativados.

A pesquisa foi realizada por meio de dois sistemas, a saber: sistema combinado, constituído, principalmente, pelo reator enzimático R1 e pelo reator de lodos ativados denominado R2; e sistema de controle, do qual faz parte o reator de lodos ativados Rc.

Os sistemas foram montados e operados em câmara climatizada, construída em madeira e revestida internamente com isopor, com o propósito de manter a temperatura em torno de 30° C. Para o controle da temperatura foram utilizados: aquecedor elétrico de cone (resistência), termostato digital e uma ventoinha (montados dentro da câmara climatizada). A Figura 4.1 apresenta a câmara climatizada onde os sistemas foram operados.



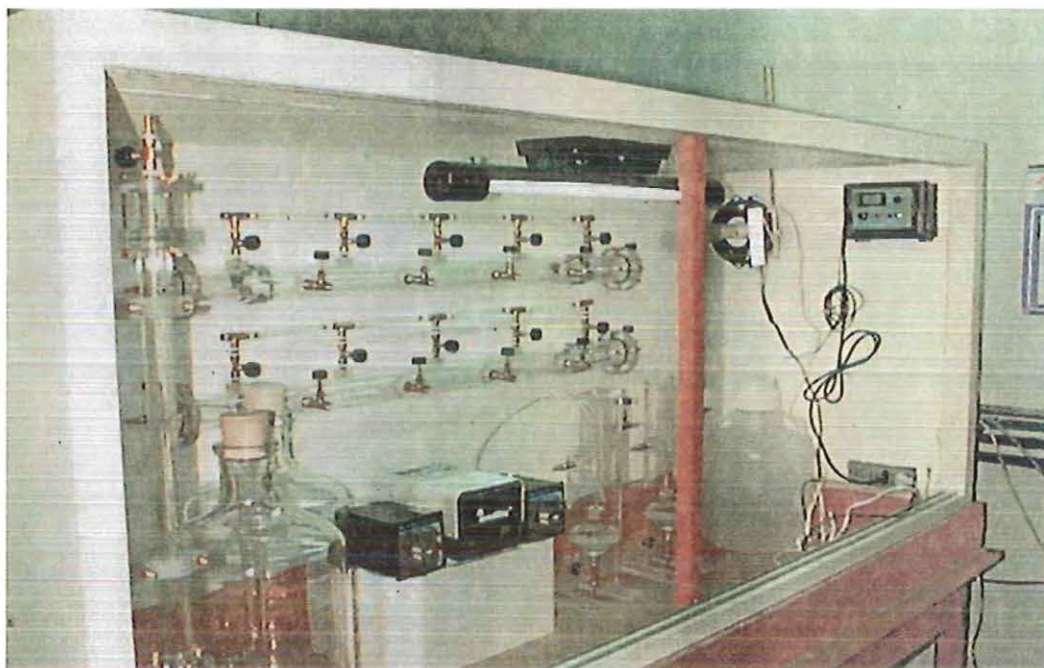


Figura 4.1 – Câmara climatizada.

O esgoto sintético usado como substrato foi armazenado em reservatório de vidro com capacidade de 12 litros do qual, por meio de mangueira de silicone e bomba peristáltica, era recalcado simultaneamente para o sistema combinado - reator enzimático R1 e reator de lodos ativados R2 -, e ao sistema de controle, do qual faz parte o reator de lodos ativados Rc. O efluente do reator enzimático era armazenado em outro reservatório de vidro, com capacidade de 5 litros, do qual alimentava - por meio de mangueira de silicone/tygon e bomba peristáltica - o reator de lodos ativados R2.

Na Figura 4.2 estão apresentados os componentes da instalação de laboratório.

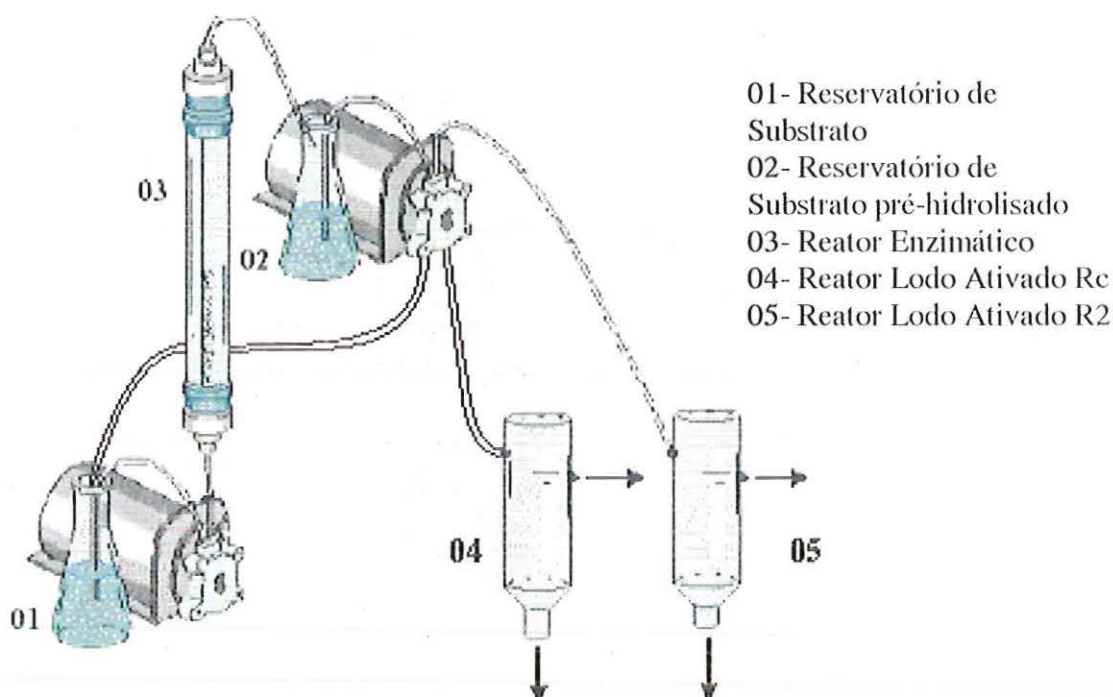


Figura 4.2 - Instalação de laboratório utilizada para a realização dos ensaios de hidrólise enzimática e tratamento por lodos ativados.

No período de operação dos sistemas foram realizadas limpezas diárias nos reservatórios de armazenamento de substrato e substrato pré-hidrolisado, devido à alta concentração de gorduras (lipídios) presente na água residuária sintética empregada. As mangueiras eram limpas semanalmente e, quando necessário, efetuava-se a substituição das mesmas. Os reservatórios contendo substrato bruto e pré-hidrolisado eram, sistematicamente, agitados manualmente quatro vezes ao dia, a fim de se evitar acúmulo de gordura na parte superior dos mesmos, fato que poderia modificar consideravelmente o resultado das análises.

Apesar dos cuidados para não haver acúmulo de gordura nas mangueiras, notou-se a ocorrência de vários entupimentos, fato que dificultou a operação do sistema dispensando grande tempo e atenção no decorrer do experimento. As interrupções do fluxo, decorrente do entupimento das mangueiras, provocaram distúrbios nos sistemas, porém tais distúrbios foram controlados de forma a não ocasionarem danos irreversíveis aos reatores.

O reator enzimático, desenvolvido no doutorado de Douglas José da Silva (Doutorado em andamento no Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento – EESC – USP), constituía-se de uma coluna cilíndrica em acrílico com diâmetro interno de 20mm e comprimento de 600mm (relação L/D igual a 30), equipada com distribuidores de fluxo, tela em aço inox, nas extremidades inferior e superior. O reator continha como “recheio” a enzima lipase, LIPOLASE 100T da NOVONORDISK, imobilizada em polietileno em pó, por adsorção física, para hidrolisar os lipídios afluentes, com o objetivo de melhorar a eficiência do reator R2 na remoção de gorduras. Após o procedimento de imobilização da enzima no suporte, conforme descrito por MURRAY et al 1997, pesava-se 25 g da enzima imobilizada (“recheio”) e colocava-se no reator enzimático para, em seguida, serem iniciadas a partida e a operação do mesmo. O “recheio” do reator era substituído diariamente (período de 24 horas) a fim de se manter a atividade das enzimas imobilizadas a níveis aceitáveis. A Figura 4.3 mostra o reator enzimático utilizado como unidade de pré-tratamento pertencente ao sistema combinado.



Figura 4.3 – Reatores enzimáticos empregados na pesquisa.

Os reatores de lodos ativados, construídos também em acrílico, foram adaptados com inóculos apropriados (provenientes de unidade de lodos ativados de estação de tratamento de esgoto industrial) de acordo com as técnicas usuais para



esse procedimento, descritas mais adiante. Os resultados obtidos nos efluentes dos reatores de lodos ativados, R2 e Rc, foram comparados entre si para se observar às diferenças existentes ao se empregar ou não, o reator enzimático, como unidade de pré-tratamento.

A unidade experimental foi operada durante 94 dias em regime contínuo com tempo de detenção hidráulica (TDH) aproximado de 8 horas, o mesmo para ambos os reatores de lodos ativados R2 e Rc pertencentes, respectivamente, ao sistema combinado e ao sistema de controle. A água residuária sintética com alta concentração de lipídios era produzida em volume adequado (12 litros) para abastecer o sistema por um período de 24h, sendo necessário o reabastecimento diário do reservatório utilizado para armazenamento de substrato. Cabe observar que o volume de 12 litros de substrato serviu, também, para alimentar outro módulo experimental, utilizado na pesquisa de doutorado de Douglas José da Silva.

O bombeamento dos substratos, bruto e pré-hidrolisado, foi realizado por meio de duas bombas peristálticas, adequadas à baixa vazão aplicada aos sistemas. A primeira, da marca ISMATEC, conduzia o afluente bruto ao reator enzimático com vazão total, pois alimentava dois módulos experimentais, de aproximadamente 7,0 L/dia. A segunda, da marca MASTERFLEX modelo P77120-40 com dois canais, foi responsável pela alimentação dos reatores de lodos ativados R2 e Rc conduzindo, respectivamente, o substrato pré-hidrolisado e o substrato bruto a uma vazão em torno de 3,4 L/dia para cada reator.

As vazões dos sistemas foram aferidas diariamente junto à entrada dos reatores R2 e Rc, utilizando-se proveta de 100mL e cronômetro digital. Coletava-se na entrada de cada reator (R2 e Rc) o volume correspondente a 10 minutos, o qual era retornado, em seguida, ao respectivo reator.

O sistema de aeração empregado tinha como finalidade o fornecimento de oxigênio e a agitação dos reatores de lodos ativados (mistura completa). Tal sistema era constituído de um aerador de aquário com duas saídas e duas pedras porosas acopladas a mangueiras de silicone, que forneciam oxigênio aos reatores à concentração aproximada de 4 mgO<sub>2</sub>/L cada. O teor de oxigênio nas câmaras de aeração foi monitorado utilizando-se medidor de oxigênio equipado com sonda.

## 4.2. Construção e Operação dos Reatores de Lodos Ativados

Por tratar-se de experimento em escala de bancada (volume e vazão reduzidos), os sistemas de lodos ativados empregados foram representados por dois reatores constituídos, cada, de única câmara - onde ocorriam as etapas de reação, recirculação, sedimentação e descarte - sendo uma forma simplificada em relação à forma mais usual encontrada nos processos de lodos ativados convencionais.

As câmaras foram construídas com tubos de acrílico transparente de 90mm de diâmetro interno (espessura das paredes de 5mm) e 28cm de altura e placas de acrílico transparente com espessuras de 5 e 10mm (volume total de aproximadamente 1800mL), conforme mostram as Figuras 4.4 e 4.5. O fundo das câmaras, em formato tronco cônico, tinha como finalidade facilitar a sedimentação do lodo e, também, possuía um orifício, conectado a uma mangueira com presilha, utilizado para descarte do excesso de lodo. As câmaras possuíam dispositivos de entrada (canais condutores) e saída (vertedor) objetivando melhorar as suas características hidrodinâmicas e, também, possuíam na sua parte superior uma placa de acrílico, perfurada no centro, que tinha como objetivo direcionar e fixar a mangueira utilizada na aeração.

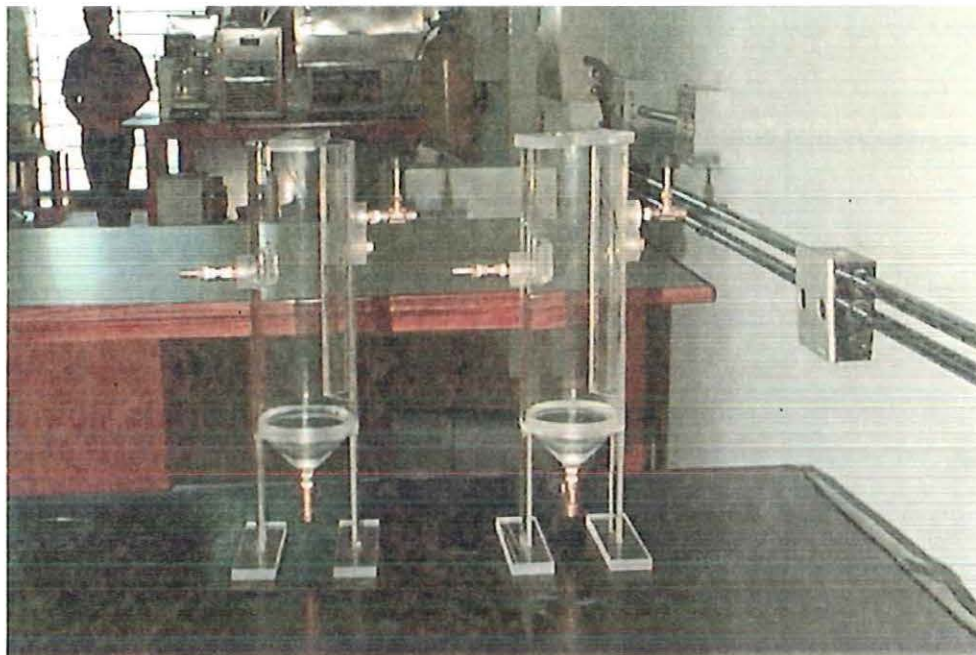


Figura 4.4 - Reatores de Lodos Ativados.

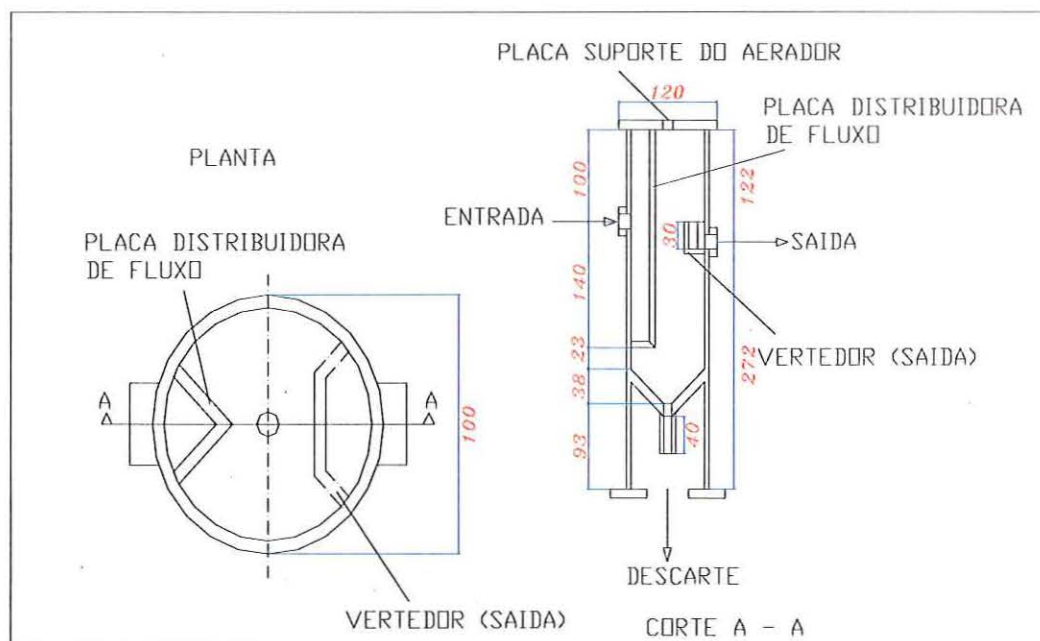


Figura 4.5 - Esquema dos Reatores de Lodos Ativados.

Após adentrar ao reator, o líquido afluyente era conduzido por canal (condutor) em fluxo descendente até a parte inferior da câmara (zona de reação), de onde seguia em fluxo ascendente até ao dispositivo de saída (vertedor), localizado na



parte superior oposta à entrada do reator. No entanto, parte do “mixed liquor” localizado na “zona de reação” tinha fluxo descendente ficando depositada junto ao fundo do reator, região tronco cônica, de onde efetuavam-se os descartes do excesso de lodo. Observa-se o mesmo procedimento para os dois reatores R2 e Rc.

O tempo de retenção celular (idade do lodo) foi utilizado como um dos controles operacionais básicos dos reatores aeróbios empregados na pesquisa. A idade do lodo adotada foi de 10 dias ( $\theta_c = 10\text{dias}$ ), portanto, retirava-se diariamente 1/10 do volume dos reatores por meio de mangueira, dotada de uma presilha, instalada na sua parte inferior (parte tronco cônica). Esse volume não era retirado de uma só vez, mas sim, em duas etapas durante o dia, a fim de não causar possíveis perturbações nos sistemas.

Após o período de partida, aproximadamente 3 dias, os reatores foram operados durante 94 dias com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 horas. Com volumes úteis de 1140mL os reatores foram alimentados com vazão em torno de 3,4 L.dia<sup>-1</sup>.

O lodo de inóculo foi obtido de um reator de lodos ativados em operação na indústria FABER-CASTELL, localizada no município de São Carlos – SP. Após a coleta e transporte adequados efetuou-se o peneiramento do lodo, com auxílio de uma peneira, com o intuito de separar os sólidos grosseiros existentes. Em seguida, os reatores (R2 e Rc) foram inoculados com, aproximadamente, 228 mL de lodo previamente peneirado (20% do volume útil de cada reator) sendo o volume restante completado com substrato 50% diluído. O sistema de aeração foi, enfim, acionado e os reatores foram mantidos por 24 horas sem alterações. Após esse período, retirou-se 300mL do conteúdo de cada reator, descartando-se o sobrenadante após uma hora de sedimentação. O lodo sedimentado foi retornado aos respectivos reatores que tiveram seus volumes completados com substrato 20% diluído. Após período de 24 horas, realizou-se o mesmo procedimento, porém, os reatores foram completados com o substrato integral, ou seja, sem diluição. Após novo período de 24 horas, impôs-se a alimentação contínua dos sistemas, mantendo-se TDH de 8 horas em toda a duração do experimento.

### 4.3. Substrato

As atividades experimentais partiram da utilização de leite UHT diluído em água, como fonte de água residuária sintética. A meta inicial era trabalhar com DQO afluyente de aproximadamente 2000 mg/L. Após a diluição do leite, para adequação do valor da DQO pré-estimado, a concentração de lipídios na água residuária sintética ficou muito baixa, contrariando os objetivos do trabalho.

Assim, optou-se pela utilização de água residuária sintética proposta por DEL NERY (1993), acrescentando-se lipídios (óleo de oliva) e goma arábica (agente emulsionante), como substrato a ser utilizado na presente pesquisa. A composição da água residuária sintética a base de lipídios é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição da água residuária sintética para DQO = 8000 mg/L.

Composto	Concentração (mg/L)
Lipídio (óleo de oliva)	3.000
Goma arábica	0,20
Uréia (NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> )	62,50
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,50
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,50
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,25
CaCl <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	23,50
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,04
SeO <sub>2</sub>	0,035
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	42,50
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10,85
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	16,70
NaHCO <sub>3</sub>	1.000,00

O substrato era preparado diariamente em volume adequado para abastecer o sistema por período de 24 horas. O preparo era iniciado com o cálculo das massas e volumes necessários dos constituintes para a produção de 6 litros de

água residuária. Em seguida, os constituintes eram misturados em um liquidificador industrial, com capacidade para 6 litros, onde efetuava-se agitação por período de 10 minutos para a obtenção de uma emulsão estável. Repetia-se a operação, para a obtenção de 12 litros de substrato, quantidade suficiente para o uso diário.

Para evitar variações nas características da água residuária afluyente, todo procedimento para preparo de substrato era precedido da limpeza do frasco utilizado como reservatório de alimentação dos sistemas. Entretanto, como será notado nos resultados obtidos, foi verificada considerável variação na DQO afluyente.

#### **4.4. Pontos de Amostragem, parâmetros analisados, periodicidade e métodos utilizados**

Foram retiradas amostras na entrada do sistema, correspondendo às amostras de esgoto bruto afluyente, na saída do reator enzimático e nas saídas dos reatores de lodos ativados R2 e Rc, pertencentes, respectivamente, aos sistemas combinado e de controle.

Com a finalidade de atender os objetivos propostos na presente pesquisa, foram adotados como parâmetros de monitoramento: Demanda Química de Oxigênio (DQO), concentração de sólidos totais (ST) e suspensos (SS), alcalinidade, potencial hidrogeniônico (pH), temperatura e oxigênio dissolvido. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR), pertencente ao Departamento de Hidráulica e Saneamento e as análises de óleos de graxas (OG) foram realizadas no Laboratório de Saneamento, pertencente ao mesmo Departamento.

Todas as determinações foram realizadas de acordo com os padrões adotados pela APHA – American Public Health Association – e publicados na 19ª edição do “*Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA/AWWA, 1998), com exceção da determinação do oxigênio dissolvido obtido



por meio de medidor de OD (oxímetro) da marca ANALION, modelo OX-901. A Tabela 4.3 apresenta a frequência da determinação dos parâmetros analisados.

Tabela 4.3 – Frequência dos parâmetros analisados.

Parâmetro	Frequência
pH	diária
OD	diária
Temperatura	diária
DQO	2 x semana
Alcalinidade	2 x semana
ST, STV e STF	2 x semana
SST, SSV e SSF	2 x semana
OG	2 x semana

## **5 – Resultados e Discussões**

### **5.1 – Generalidades**

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na operação dos sistemas de tratamento propostos: combinado e de controle. Serão apresentados separadamente os resultados obtidos referentes ao desempenho do reator enzimático utilizado como unidade de pré-tratamento do sistema combinado.

Inicialmente serão mostrados os resultados obtidos no monitoramento do reator enzimático. Em seguida, apresentar-se-ão os resultados obtidos na operação dos sistemas de tratamento combinado e de controle, objetivando avaliar a estabilidade operacional bem como o desempenho dos processos de modo global.

Para melhor visualização do comportamento dos sistemas empregados na presente pesquisa, todos os parâmetros citados serão apresentados por tabelas e gráficos e, paralelamente, realizar-se-ão discussões com o intuito de possibilitar melhor compreensão dos resultados obtidos.

### **5.2 – Desempenho do Reator Enzimático**

O reator enzimático, como citado anteriormente, foi utilizado como unidade de pré-tratamento do sistema combinado, sendo alimentado diretamente com o afluente bruto, ou seja, com a água residuária sintética bruta. O reator foi operado e monitorado durante período de 94 dias, em regime contínuo. Operou-se o reator com vazão total de 7,0 L/dia e com TDH de 36 minutos. Observa-se que o reator enzimático alimentava, também, a unidade experimental utilizada na pesquisa de doutorado de Douglas José da Silva.

Na parte superior do reator era realizada a alimentação com o afluente bruto, e na parte inferior coletava-se o efluente pré-hidrolisado. Assim, o reator foi

operado com escoamento descendente, adotado com o intuito de melhorar suas características hidrodinâmicas.

### 5.2.1 – pH, alcalinidade e ácidos voláteis

As medições de pH foram realizadas desde o 2º dia de operação. A obtenção dos resultados de alcalinidade e suas fontes e ácidos voláteis deu-se a partir do 10º dia de operação.

Nas Tabelas 5.1 a 5.4 são apresentados os valores de pH, alcalinidade e ácidos voláteis obtidos durante a operação do reator.

Tabela 5.1 – Valores de pH, ácidos voláteis (AVT), e alcalinidade total (al. total) para o afluente.

Operação (dia)	pH	AVT (mgHac/L)	al. total (mgC <sub>a</sub> CO <sub>3</sub> /L)
2	7,95		
3	7,98		
5	8,05		
10	8,02	28,30	544,88
13	8,00	83,76	533,76
15	7,91	62,82	617,99
19	7,97	37,54	507,21
22	7,88	52,07	557,11
26	8,14	42,09	564,55
29	7,74	70,21	548,96
31	7,95	62,90	582,04
36	8,07	66,32	548,42
41	8,28	36,54	508,85
43	8,16	39,57	562,81
46	8,11	62,33	545,79
48	8,06	69,49	525,74
51	8,21	34,88	568,91
54	8,13	61,78	544,79
57	8,27	33,21	579,82
60	8,20	62,69	585,26
64	8,27	50,61	481,59
68	8,24	48,32	547,23
74	8,26	49,53	578,41
78	8,23	33,21	575,00
83	8,17	41,60	581,91
87	8,30	62,40	579,28
89	8,21	63,12	581,79



Tabela 5.2 - Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o afluente.

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
pH		7,74	8,30	8,10	27	0,15	1,83
Alc. Total	mgCaCO <sub>3</sub> /L	481,59	617,99	556,34	24	30,26	5,44
AVT	mgHac/L	28,30	83,76	52,30	24	14,78	28,26

Tabela 5.3 - Valores de pH, ácidos voláteis (AVT), e alcalinidade total (al. total) para o efluente do reator R1 (efluente hidrolisado).

Operação (dia)	pH	AVT (mgHac/L)	al. total (mgC <sub>a</sub> CO <sub>3</sub> /L)
2			
3			
5			
10	7,93	42,45	540,71
13	7,86	78,11	532,09
15	7,67	97,39	520,42
19	7,92	29,45	474,87
22	7,91	46,03	532,65
26	7,91	38,65	531,93
29	8,15	58,05	575,25
31	8,07	43,17	549,96
36	7,98	61,74	535,47
41	8,06	41,36	502,54
43	8,11	43,51	570,61
46	8,26	54,42	481,15
48	8,02	60,95	513,23
51	8,1	36,97	555,85
54	7,98	63,17	562,7
57	8,14	36,04	554,55
60	8,13	53,73	567,67
64	8,11	45,55	474,89
68	8,05	49,97	537,96
74	8,1	43,1	517,26
78	8,1	34,62	549,74
83	8,12	41,93	570,23
87	8,15	44,47	512,97
89	8,07	54,51	544,25

Tabela 5.4 - Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o efluente do reator R1 (efluente hidrolisado).

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
pH		7,67	8,26	8,04	24	0,12	1,55
Alc. Total	mgCaCO <sub>3</sub> /L	474,87	575,25	533,71	24	29,49	5,53
AVT	mgHac/L	29,45	97,39	49,97	24	14,95	29,91

O valor médio do pH afluente foi de 8,10 com valores mínimo e máximo de 7,74 e 8,30, respectivamente. O pH efluente hidrolisado variou entre 7,67 e 8,26, tendo como valor médio 8,04. Assim, observou-se que o pH no reator enzimático (entrada e saída), como mostra a Figura 5.1, pouco variou não necessitando de adição de produtos químicos para correções. Fato esse importante uma vez que as enzimas são sensíveis a variações significativas de pH.

A estabilidade nos valores de pH obtidos no reator enzimático, indica que não houve perturbações significativas, sugerindo a não interferência, digna de nota, da ação de microrganismos no reator enzimático.

A alcalinidade total média afluente foi de 556,34 mg CaCO<sub>3</sub>/L com valores mínimo e máximo iguais a 481,59 mg CaCO<sub>3</sub>/L e 617,99 mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente. O valor médio da alcalinidade total para o efluente hidrolisado foi de 533,71 mg CaCO<sub>3</sub>/L com valores mínimo e máximo iguais a 474,87 mg CaCO<sub>3</sub>/L e 575,25 mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente.

Os valores dos ácidos voláteis para o afluente variaram entre 28,30 mg Hac/L e 83,76 mg Hac/L tendo valor médio de 52,30 mg Hac/L. O valor médio dos ácidos voláteis para o efluente hidrolisado foi de 49,97 mg Hac/L com valores mínimo e máximo iguais a 29,45 mg Hac/L e 97,39 mg Hac/L, respectivamente.

Com relação aos valores de alcalinidade e ácidos voláteis, os mesmos também sugerem que não houve perturbações significativas na operação do reator enzimático.

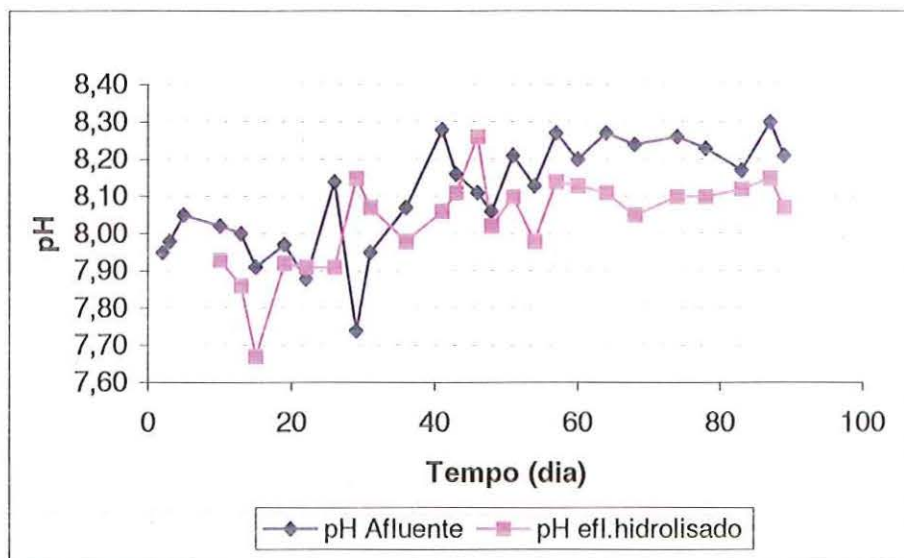


Figura 5.1 – Valores de pH, do afluente e do efluente hidrolisado.

### 5.2.2 – DQO

As variações de DQO total e filtrada referentes ao afluente e ao efluente hidrolisado, bem como as eficiências de remoção de DQO, são apresentadas nas Tabelas 5.5 a 5.8.



Tabela 5.5 - Valores de DQO afluente bruto (DQOab), DQO efluente hidrolisado bruto (DQOebhid) e eficiência de remoção de DQO bruta.

Operação (dia)	DQO ab (mg/L)	DQO ebhid (mg/L)	Remoção DQO Bruta com. %
2	9127	4711	48,4
3	9167	2031	77,8
5	9016	4760	47,2
10	9320	4745	49,1
13	9470	1591	83,2
15	8013	1700	78,8
19	9170	2486	72,9
22	6895	507	92,6
26	9088	1278	85,9
29	9123	3847	57,8
31	9864	4119	58,2
36	8281	2457	70,3
41	8911	3548	60,2
43	9740	4115	57,8
46	9575	2919	69,5
51	9369	1964	79,0
54	8322	2437	70,7
57	8447	3650	56,8
60	9207	4207	54,3
64	8560	3871	54,8
68	8594	2809	67,3
71	8907	2730	69,3
74	7010	2170	69,0
78	8130	2628	67,7
83	8568	2589	69,8
87	8411	2477	70,6
89	8280	2508	69,7
94	8390	2655	68,4

Tabela 5.6 - Valores médios de DQO afluente bruto (DQOab), DQO efluente hidrolisado bruto (DQOebhid) e eficiência de remoção de DQO bruta.

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
DQOab	mg/L	6895	9864	8748	28	711	8,1
DQOebhid	mg/L	507	4760	2911	28	1097	37,7
E(%)	%	47	93	67	28	11	17,1

Tabela 5.7 – Valores de DQO afluente filtrado (DQOaf), DQO efluente hidrolisado filtrado (DQOefhid) e eficiência de remoção de DQO filtrada.

Operação (dia)	DQO ab (mg/L)	DQO af (mg/L)	DQO efhid (mg/L)	Remoção DQO Filtrada (%)
2	9127			
3	9167			
5	9016			
10	9320			
13	9470	1758	644	93,2
15	8013	952	864	89,2
19	9170	682	728	92,1
22	6895	1173	857	87,6
26	9088	1870	410	95,5
29	9123	1603	717	92,1
31	9864	1190	841	91,5
36	8281	1475	853	89,7
41	8911	887	670	92,5
43	9740	869	798	91,8
46	9575	1277	1398	85,4
51	9369	1258	400	95,7
54	8322	930	729	91,2
57	8447	1401	1120	86,7
60	9207	1480	988	89,3
64	8560	1270	890	89,6
68	8594	983	783	90,9
71	8907	1226	751	91,6
74	7010	820	524	92,5
78	8130	911	721	91,1
83	8568	1127	704	91,8
87	8411	1080	917	89,1
89	8280	1373	976	88,2
94	8390	1194	883	89,5

Tabela 5.8 - Valores médios de DQO afluyente filtrado (DQOaf), DQO efluente hidrolisado filtrado (DQOefhid) e eficiência de remoção de DQO filtrada.

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
DQOab	mg/L	6895	9864	8748	28	711	8,1
DQOaf	mg/L	682	1870	1200	24	307	25,6
DQOefhid	mg/L	400	1398	799	24	216	27,0
E(%)	%	85	96	91	24	3	2,8

As eficiências de remoção de DQO filtrada foram calculadas utilizando os valores de DQO do afluyente bruto.

Os valores médios da DQO afluyente bruta e da DQO efluente hidrolisado bruto foram, respectivamente, 8748 mg/L e 2911 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 9864 mg/L e 6895 mg/L para o afluyente bruto e 4760 mg/L e 507 mg/L para o efluente hidrolisado bruto, respectivamente. A eficiência média de remoção de DQO bruta foi de 67 % e os valores máximo e mínimo foram de 93 % e 47 %, respectivamente. As variações de DQO bruta afluyente e efluente hidrolisado e da remoção de DQO bruta, são apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3.

A DQO filtrada média para o afluyente foi de 1200 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 1870 mg/L e 682 mg/L, respectivamente. Os valores da DQO filtrada para o efluente hidrolisado variaram de 400 mg/L a 1398 mg/L, tendo como valor médio 799 mg/L. A eficiência média de remoção da DQO filtrada foi de 91 % e os valores máximo e mínimo foram de 96 % e 85 %, respectivamente.

A remoção de DQO verificada no reator enzimático, tanto bruta como filtrada, pode ter sofrido a influência de alguns fatores como a substituição diária do “recheio” do reator, onde parte da DQO ficava adsorvida no mesmo sendo, posteriormente (diariamente), descartada “aumentando” a eficiência de remoção de DQO do reator enzimático.



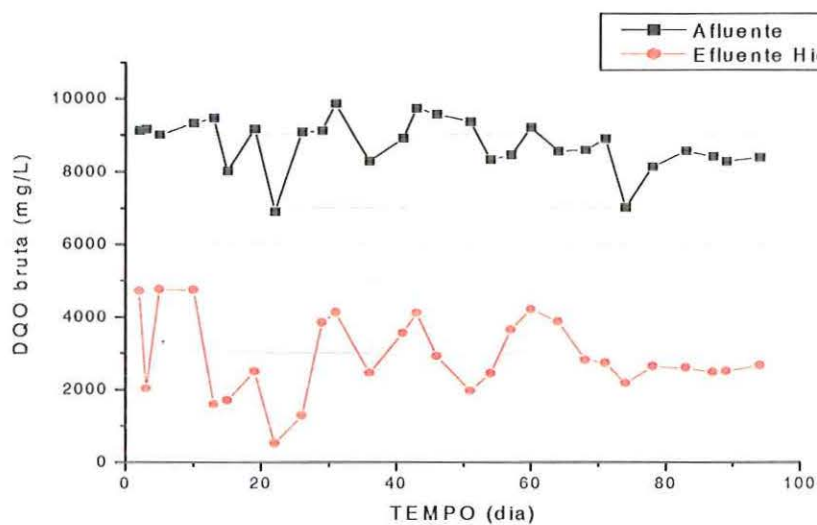


Figura 5.2 - Valores de DQO bruta, no afluente e no efluente hidrolisado.

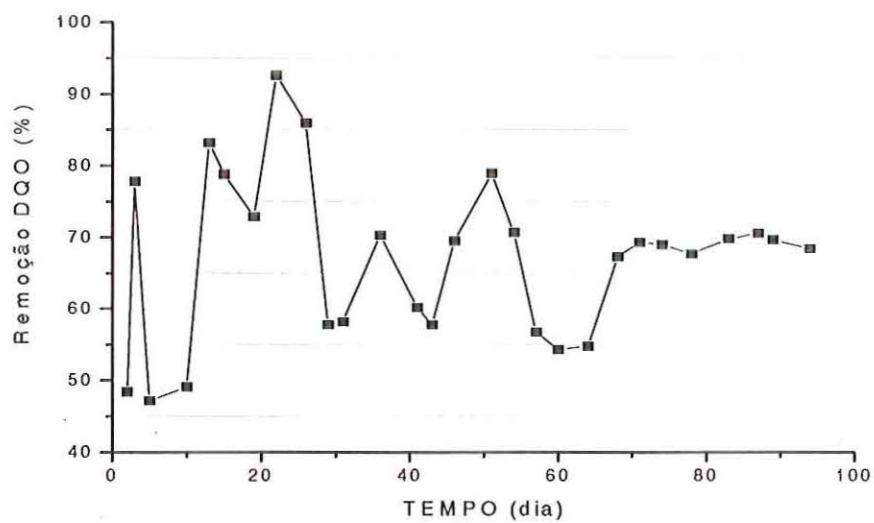


Figura 5.3 - Valores da remoção de DQO bruta, para o reator enzimático.

### 5.2.3 – Óleos e Graxas

As variações da concentração de óleos e graxas obtidas durante a operação do reator enzimático para o afluente e para o efluente hidrolisado, bem como as eficiências de remoção de óleos e graxas, são apresentadas nas Tabelas 5.9 e 5.10 e nas Figuras 5.4 e 5.5.

Observa-se que os resultados obtidos no reator com respeito à concentração de óleos e graxas foram utilizados como parâmetro de principal importância para a análise do desempenho do reator, durante a operação. Convém destacar que houve problemas na frequência de execução das análises de óleos e graxas, ocorridos em função do aparelho utilizado ter apresentado defeitos, os quais demandaram certo tempo para serem solucionados.

Tabela 5.9 – Valores de Óleos e Graxas no afluente (OG af) e no efluente hidrolisado (OG efh) e eficiência de remoção.

Operação	OG af (mg/L)	OG efh (mg/L)	Remoção (%)
1	2953	921	68,8
4	2809	626	77,7
22	1102	244	77,9
31	1750	332	81,0
44	1700	321	81,1
66	1760	341	80,6
74	1240	310	75,0
80	1809	347	80,8
84	1590	281	82,3
87	1680	289	82,8
91	1790	327	81,7
94	1902	370	80,5

Tabela 5.10 – Valores médios, mínimos e máximos de Óleos e Graxas no afluyente (OG af) e no efluente hidrolisado (OG efh) e eficiência de remoção.

Parâmetro	Unidade	Valor Mín	Valor Máx	Valor Médio	Nº	DP	CV (%)
OG af	mg/L	1102	2953	1840	12	540	29,4
OG efh	mg/L	244	921	392	12	192	48,8
E(%) ct	%	69	83	79	12	4	5,0

Os valores médios de óleos e graxas afluyente e efluente hidrolisado foram, respectivamente, 1840 mg/L e 392 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 2953 mg/L e 1120 mg/L para o afluyente e 921 mg/L e 244 mg/L para o efluente hidrolisado, respectivamente. A eficiência de remoção variou entre 69 % e 83 %, tendo como valor médio 79 %.

Os resultados obtidos referentes ao desempenho do reator enzimático na remoção de óleos e graxas, indicam que o mesmo teve comportamento satisfatório. No entanto, parte da concentração de óleos e graxas pode ter ficado aderida à enzima imobilizada sendo descartada diariamente quando da troca do recheio do reator. Provavelmente, a parcela de óleos e graxas descartada diariamente não era significativa uma vez que, se assim fosse, o reator iria entupir ou colmatar com facilidade, fato esse não constatado.

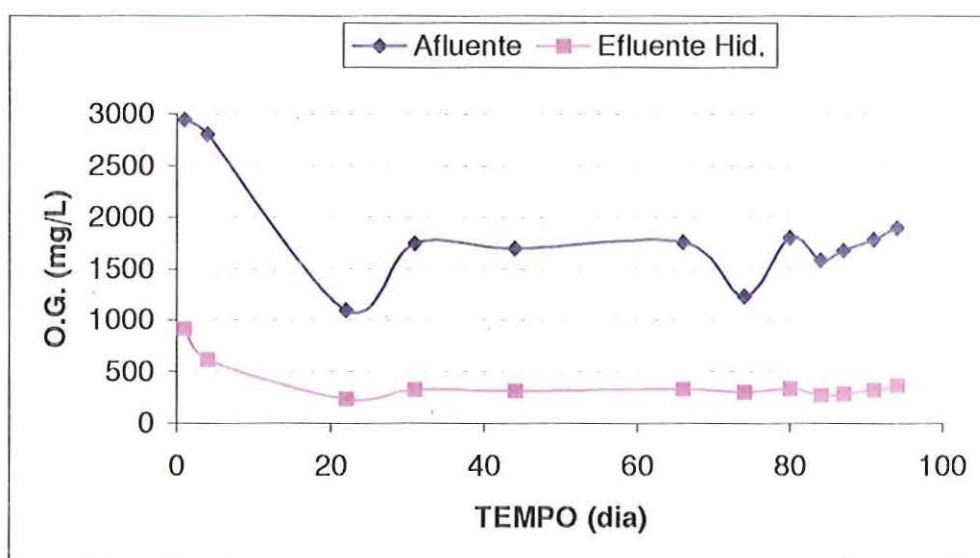


Figura 5.4 – Valores de Óleos e Graxas no afluyente e no efluente hidrolisado.



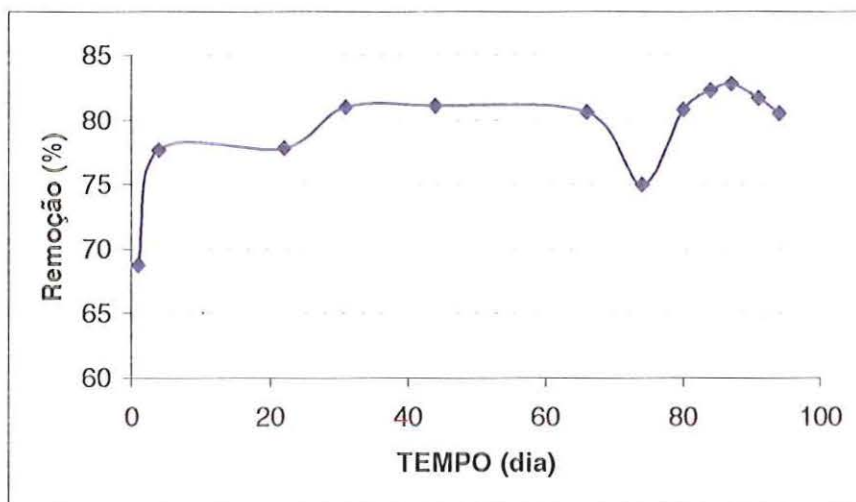


Figura 5.5 - Valores de eficiência de remoção de Óleos e Graxas no reator enzimático.

### 5.3 – Desempenho dos Sistemas Combinado e de Controle.

Após período de partida de aproximadamente 3 dias os sistemas combinado, constituído do reator enzimático e do reator de lodos ativados R2, e de controle, composto do reator de lodos ativados Rc, foram operados em regime contínuo durante 94 dias. O tempo de detenção hidráulica utilizado nos reatores de lodos ativados R2 e Rc, foi de 8 horas durante toda a fase experimental. O tempo de retenção celular (idade do lodo) adotado para ambos os reatores R2 e Rc foi de 10 dias, também mantido durante toda a fase experimental. Com volumes úteis de 1140 mL os reatores foram alimentados com vazão aproximada de 3,4 L/d. A concentração de oxigênio nas câmaras de aeração foi mantida em torno de 4 mgO<sub>2</sub>/L.

Com o intuito de facilitar a compreensão dos resultados, realizar-se-ão discussões nas quais serão comparados os resultados obtidos no sistema de reatores combinado (Enzimático/ Lodos Ativados) com os resultados do reator de lodos ativados utilizado como controle.

### 5.3.1 – pH, alcalinidade e ácidos voláteis

As medições de pH foram realizadas desde o 2º dia de operação. A obtenção dos resultados de alcalinidade e ácidos voláteis deu-se a partir do 10º dia de operação.

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os valores de pH, alcalinidade e ácidos voláteis para o afluente. Os resultados obtidos referentes ao efluente do sistema combinado e ao efluente do sistema de controle são apresentados nas Tabelas 5.11 a 5.14. As variações de pH, alcalinidade total e ácidos voláteis são apresentadas nas Figuras 5.6 a 5.8.

Tabela 5.11 – Valores de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (al. total) para o efluente do reator R2 (sistema combinado).

Operação (dia)	pH	AVT (mgHac/L)	al. Total (mgC <sub>a</sub> CO <sub>3</sub> /L)
2	8,17		
3	8,23		
5	8,19		
10	8,28	39,62	561,56
13	8,34	70,53	557,11
15	8,30	73,58	561,16
19	7,98	32,20	546,42
22	8,41	56,59	572,67
26	7,87	37,49	571,29
29	8,45	48,62	575,25
31	8,32	51,10	555,51
36	8,20	46,44	596,63
41	8,32	58,05	581,35
43	8,34	55,90	570,69
46	8,32	60,86	550,66
48	8,19	47,84	580,28
51	8,14	50,79	539,96
54	7,86	33,21	530,70
57	8,09	56,13	542,12
60	8,52	28,26	584,63
64	8,47	52,99	568,99
68	8,39	61,25	571,14
74	8,29	52,99	581,02
78	8,28	45,22	587,03
83	8,23	47,14	572,17
87	8,35	49,55	567,41
89	8,23	37,57	577,17

Tabela 5.12 – Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o efluente do reator R2 (sistema combinado).

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
pH		7,86	8,52	8,25	27	0,17	2,06
Alc. Total	mgC <sub>a</sub> CO <sub>3</sub> /L	530,70	596,63	566,79	24	16,29	2,87
AVT	mgHac/L	28,26	73,58	49,75	24	11,35	22,81

Tabela 5.13 – Valores de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (al. total) para o efluente do reator Rc (sistema de controle).

Operação (dia)	pH	AVT (mgHac/L)	al. total (mgC <sub>a</sub> CO <sub>3</sub> /L)
2	8,12		
3	8,03		
5	8,15		
10	8,16	28,30	532,37
13	8,19	50,94	535,85
15	8,13	41,24	540,91
19	7,95	39,03	579,48
22	8,39	58,11	587,13
26	7,99	43,16	581,72
29	8,13	58,77	561,34
31	8,09	47,58	571,52
36	8,25	53,69	570,97
41	8,07	52,24	560,28
43	8,12	49,70	563,35
46	8,20	44,26	546,38
48	8,17	50,78	561,47
51	8,07	40,17	542,10
54	8,09	38,71	597,86
57	8,02	66,59	516,06
60	8,23	42,76	567,83
64	7,96	36,04	599,06
68	8,08	39,72	573,47
74	8,27	66,42	599,06
78	8,23	58,65	591,85
83	8,11	46,17	568,94
87	8,16	63,14	596,69
89	8,18	40,76	620,40



Tabela 5.14 – Valores médios de pH, ácidos voláteis (AVT) e alcalinidade total (alc. total) para o efluente do reator Rc (sistema de controle).

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
pH		7,95	8,39	8,13	27	0,10	1,26
Alc. Total	mgCaCO <sub>3</sub> /L	516,06	620,40	569,42	24	25,27	4,44
AVT	mgHac/L	28,30	66,59	48,21	24	10,02	20,78

O valor médio do pH afluente foi de 8,10 com valores mínimo e máximo de 7,74 e 8,30, respectivamente. O pH do efluente do sistema combinado variou entre 7,86 e 8,52, tendo como valor médio 8,25. Já o pH do efluente do sistema de controle teve como valores mínimo e máximo 7,95 e 8,39, respectivamente, sendo que o valor médio foi de 8,13. Verificou-se, deste modo, que os sistemas não sofreram variações significativas nos valores do pH, o que sugere certa estabilidade durante a operação dos reatores e, também, a não necessidade de adição de produtos químicos, ácido ou base, para correção do pH.

A alcalinidade total média afluente foi de 556,34 mg CaCO<sub>3</sub>/L com valores mínimo e máximo iguais a 481,59 mg CaCO<sub>3</sub>/L e 617,99 mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente. O valor médio da alcalinidade total para o efluente combinado foi de 566,79 mg CaCO<sub>3</sub>/L com valores mínimo e máximo iguais a 530,70 mg CaCO<sub>3</sub>/L e 596,63 mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente. Os valores mínimos e máximos da alcalinidade total para o efluente controle foram 516,06 mg CaCO<sub>3</sub>/L e 620,40 mg CaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente, sendo que o valor médio foi de 569,42 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Os valores dos ácidos voláteis para o afluente variaram entre 28,30 mg Hac/L e 83,76 mg Hac/L tendo valor médio de 52,30 mg Hac/L. O valor médio dos ácidos voláteis para o efluente do sistema combinado foi de 49,75 mg Hac/L com valores mínimo e máximo iguais a 28,26 mg Hac/L e 73,58 mg Hac/L, respectivamente. Os valores mínimos e máximos dos ácidos voláteis para o efluente do sistema de controle foram 28,30 mg Hac/L e 66,59 mg Hac/L, respectivamente, sendo que o valor médio foi de 48,21 mg Hac/L.

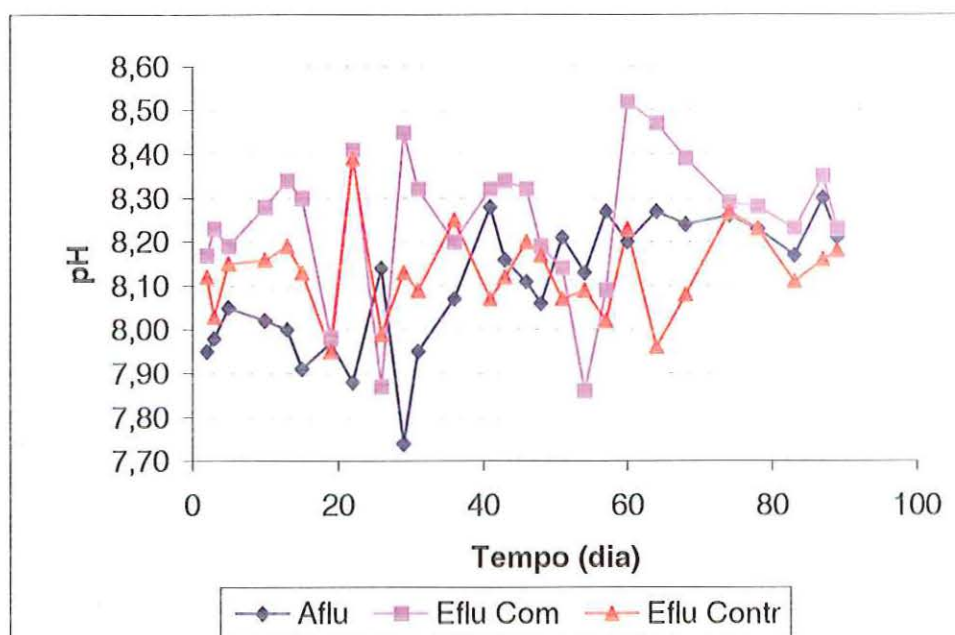


Figura 5.6 - Valores de pH para o afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle.

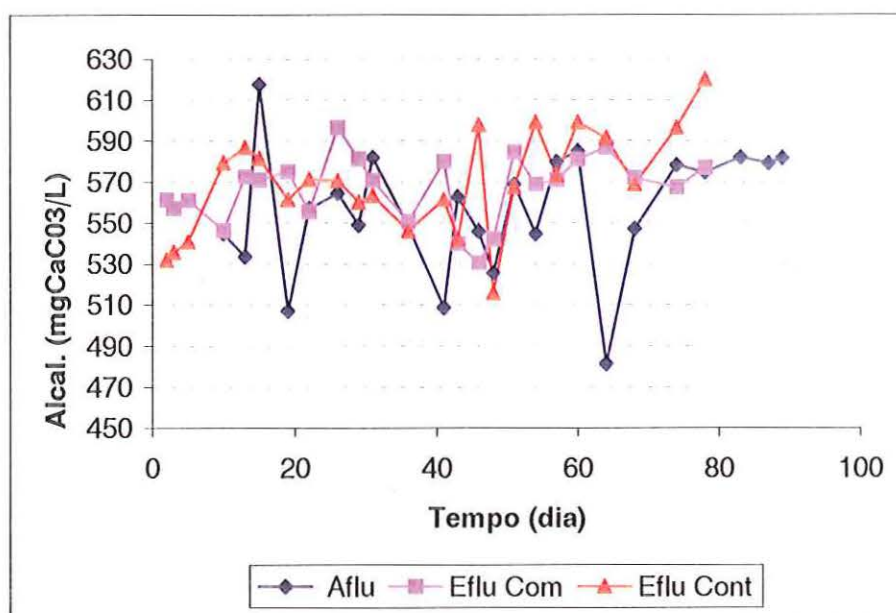


Figura 5.7 - Valores de Alcalinidade Total para o afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle.

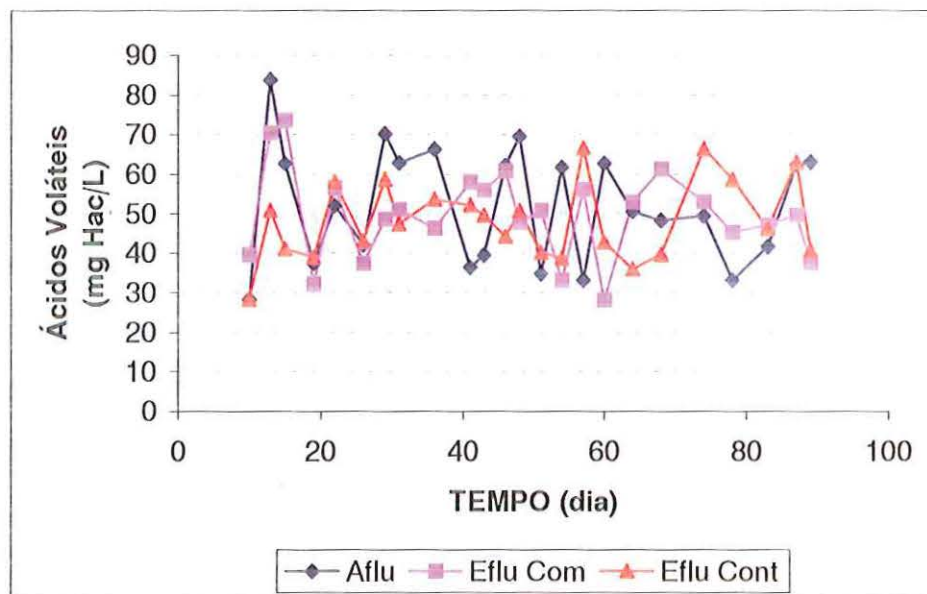


Figura 5.8 - Valores de Ácidos Voláteis para o afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle.

### 5.3.2 - Sólidos

Os valores dos sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos fixos e sólidos suspensos voláteis obtidos durante a operação dos sistemas são apresentados nas Tabelas 5.15 a 5.20 e nas Figuras 5.9 a 5.11. As análises para a obtenção dos valores das concentrações de sólidos foram iniciadas a partir do 10º dia de operação.



Tabela 5.15 - Valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o afluyente.

Operação (dia)	ST (mg/L)	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)
2						
3						
5						
10				1447	1	1446
13	4026	548	3478	2512	0	2512
15	4208	666	3542	2310	0	2310
19	4537	571	3966	2166	16	2150
22	3664	518	3146	2598	0	2598
26	2779	577	2202	1521	12	1509
29	2517	633	1884	1707	5	1702
31	4256	498	3758	2243	57	2186
36	5954	646	5308	2924	27	2897
41	4250	572	3678	1985	20	1965
43	3409	651	2758	2008	18	1990
46	3966	666	3300	1915	0	1915
48	4308	570	3738	2168	0	2168
54	4028	540	3488	2924	30	2894
57	4220	660	3560	2598	1	2597
60	4208	668	3540	2574	198	2376
64	3604	682	2922	2140	10	2130
68	3710	615	3095	2300	33	2267
74	3602	694	2908	2046	4	2042
78	3814	720	3094	2180	75	2105
83	4002	687	3315	2122	49	2073
87	4311	652	3659	2398	34	2364
89	5468	947	4521	3145	209	2936

Tabela 5.16 - Valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o afluyente.

Parâmetro	Unidade	Valor Min.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
ST	mg/L	2517	5954	4038	22	733	18,1
SFT	mg/L	498	947	636	22	93	14,7
SVT	mg/L	1884	5308	3403	22	709	20,8
SST	mg/L	1447	3145	2258	23	424	18,8
SSF	mg/L	0	209	35	23	57	164,2
SSV	mg/L	1446	2936	2223	23	400	18,0

Tabela 5.17 - Valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do reator R2 (sistema combinado).

Operação (dia)	ST (mg/L)	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)
2						
3						
5						
10						
13	1490	568	922	296	16	280
15	1636	632	1004	254	11	243
19	1226	592	634	102	5	97
22	1342	581	761	280	18	262
26	1110	532	578	60	15	45
29	1648	614	1034	350	8	342
31	1410	671	739	297	22	275
36	1270	652	618	290	40	250
41	1372	630	742	207	17	190
43	1258	499	759	312	21	291
46	1254	696	558	176	10	166
48	1324	624	700	260	2	258
54	1360	654	706	191	12	179
57	1676	628	1048	405	97	308
60	976	710	266	68	7	61
64	1278	566	712	184	53	131
68	1191	609	582	304	29	275
74	1134	594	540	118	2	116
78	1514	52	1462	358	8	350
83	1387	620	767	211	17	194
87	1232	613	619	391	22	369
89	1263	587	676	313	18	295

Tabela 5.18 - Valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do reator R2 (sistema combinado).

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
ST	mg/L	976	1676	1334	22	177	13,3
SFT	mg/L	52	710	587	22	129	22,0
SVT	mg/L	266	1462	747	22	239	32,1
SST	mg/L	60	405	247	22	100	40,4
SSF	mg/L	2	97	20	22	21	102,0
SSV	mg/L	45	369	226	22	93	41,1

Tabela 5.19 – Valores de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do reator Rc (sistema de controle).

Operação (dia)	ST (mg/L)	SFT (mg/L)	SVT (mg/L)	SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)
2						
3						
5						
10						
13	1388	590	798	804	35	769
15	1554	534	1020	238	1	237
19	1476	616	860	366	4	362
22	1842	574	1268	650	1	649
26	1387	254	1133	237	9	228
29	1853	583	1270	456	17	439
31	1534	641	893	309	11	298
36	1734	652	1082	695	22	673
41	1508	588	920	230	8	222
43	1631	546	1085	274	10	264
46	1446	746	700	237	12	225
48	1938	526	1412	623	25	598
54	1478	666	812	181	2	179
57	1670	616	1054	305	17	288
60	1428	690	738	327	23	304
64	1412	514	898	261	52	209
68	1502	574	928	245	16	229
74	1430	640	790	231	36	195
78	1610	148	1462	400	260	140
83	1551	609	942	324	28	296
87	1490	627	863	194	7	187
89	1532	586	946	269	23	246

Tabela 5.20 – Valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (SFT), sólidos totais voláteis (SVT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) para o efluente do reator Rc (sistema de controle).

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
ST	mg/L	1387	1938	1563	22	156	10,0
SFT	mg/L	148	746	569	22	132	23,2
SVT	mg/L	700	1462	994	22	209	21,0
SST	mg/L	181	804	357	22	177	49,6
SSF	mg/L	1	260	28	22	53	189,6
SSV	mg/L	140	769	329	22	180	54,6



O valor médio dos sólidos totais afluentes foi de 4038 mg/L, tendo como valores mínimo e máximo 2517 mg/L e 5954 mg/L, respectivamente. Os valores mínimo e máximo dos sólidos suspensos totais afluentes foram respectivamente 1447 mg/L e 3145 mg/L e o valor médio foi de 2258 mg/L. Nota-se que fração de 55,92 % dos sólidos da água residuária utilizada era constituído de sólidos suspensos.

Ainda em relação ao afluente, o mesmo apresentava a maior parte dos sólidos na sua forma volátil, o que correspondia à fração de 84,27 % dos sólidos totais. A variação dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis afluentes é apresentada na Figura 5.9.

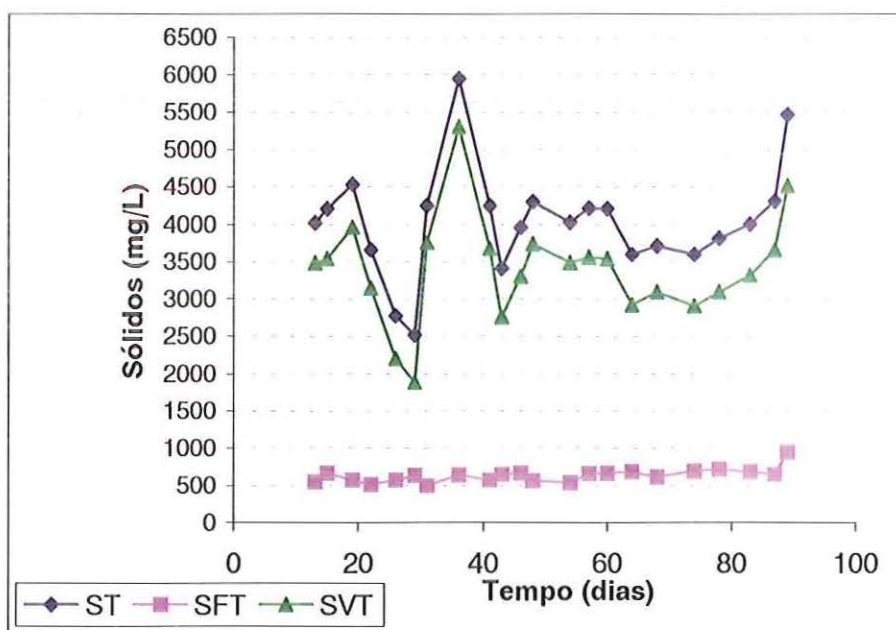


Figura 5.9 - Valores de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (SFT) e Sólidos Totais Voláteis (SVT) para o afluente.

O desempenho dos sistemas combinado e de controle, na remoção de sólidos totais, foi de 66,96 % e 65,65 %, respectivamente. Na Figura 5.10 são apresentadas as variações dos valores de sólidos totais para o afluente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.

Os valores médios dos sólidos suspensos voláteis afluentes, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle foram de 2223 mg/L, 226 mg/L e 329 mg/L, respectivamente. Deste modo, as eficiências de remoção de sólidos suspensos voláteis desenvolvidas pelos sistemas combinado e de controle,

foram respectivamente 89,83 % e 85,20 %. Os valores de sólidos suspensos voláteis para o afluente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle tiveram variações significativas, como pode ser visto na Figura 5.11.

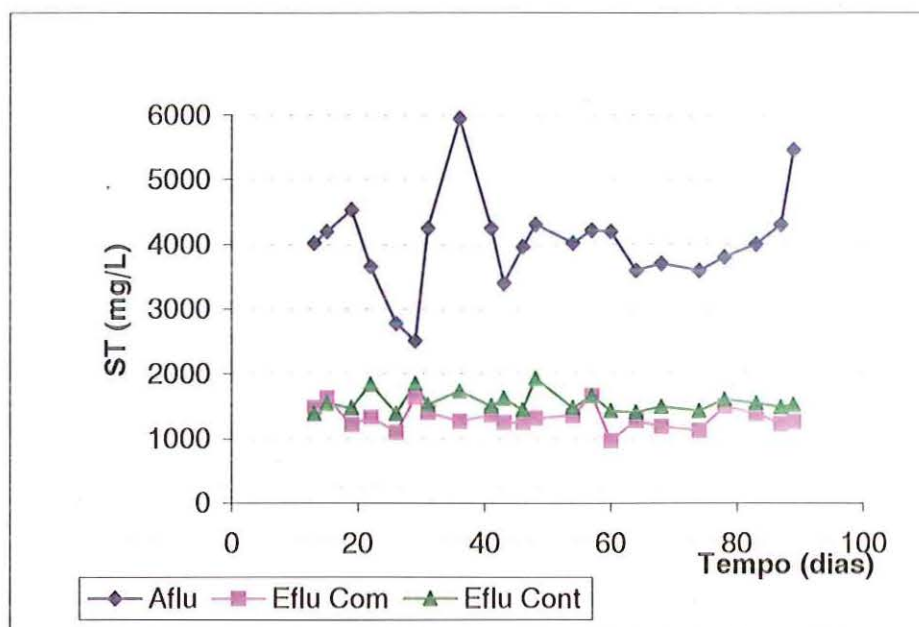


Figura 5.10 - Valores de Sólidos Totais (ST) para o afluente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.

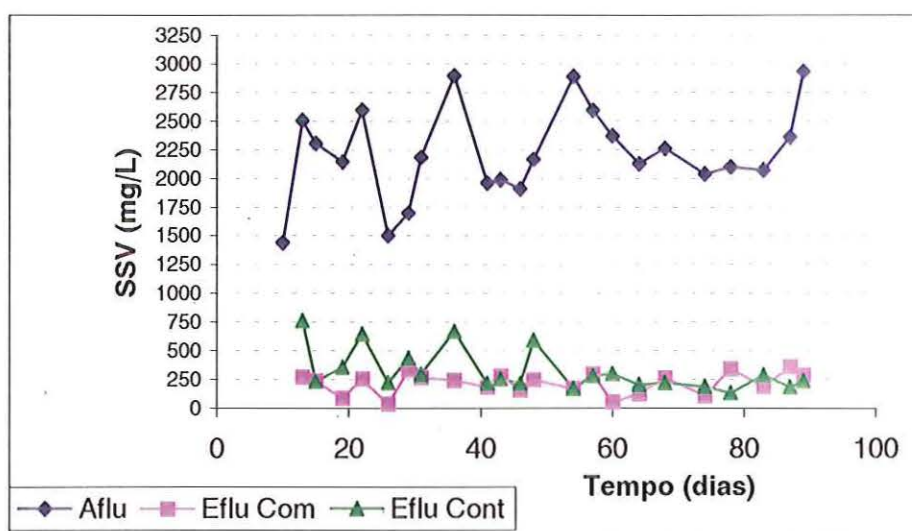


Figura 5.11 - Valores de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) para o afluente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.

Observou-se, tanto em relação aos sólidos totais como em relação aos sólidos suspensos voláteis, que os sistemas combinado e de controle tiveram comportamentos semelhantes durante o período de operação, o que resultou, portanto, em desempenhos parecidos em ambos sistemas. Deve-se relevar que o afluente possuía elevado teor de sólidos totais e de sólidos suspensos voláteis, valores médios de 4038 mg/L e 2223 mg/L respectivamente, o que, provavelmente, contribuiu para o entupimento das mangueiras de silicone utilizadas no experimento.

As altas concentrações de sólidos voláteis verificadas nos efluentes dos reatores R2 (sistema combinado) e Rc (sistema de controle) podem ter ocorrido em função da ausência de decantadores secundários nos respectivos sistemas, uma vez que os reatores aeróbios utilizados, R2 e Rc, eram constituídos de única câmara conforme descrito no capítulo anterior.

### 5.3.3 – DQO

As análises referentes à demanda química de oxigênio foram iniciadas a partir do 2º dia de operação. Os resultados obtidos, no afluente e nos efluentes dos sistemas combinado e de controle, em termos de concentração de DQO bruta e filtrada e, também, em termos de eficiência de remoção de DQO bruta e filtrada, são apresentados nas Tabelas 5.21 a 5.24 e nas Figuras 5.12 a 5.15.

É digno de nota que ocorreram flutuações diárias na concentração de DQO afluente, como mostram a Tabela 5.21 e as Figuras 5.12 e 5.14. Fatores como a ocorrência de atividade fermentativa antes da entrada do afluente nos reatores, a coleta de amostra em diferentes instantes de tempo, a ausência de agitação no reservatório de líquido afluente e problemas ocorridos no procedimento de preparo do substrato – principalmente quanto à emulsão – podem ter contribuído na oscilação dos valores de DQO afluente verificados ao longo da operação do experimento.



As eficiências de remoção de DQO filtrada foram calculadas utilizando os valores de DQO do afluente bruto.

Tabela 5.21 – Valores de DQO bruta para o afluente (QDOab), efluente do sistema combinado (DQO R2), efluente do sistema de controle (DQO Rc) e valores da eficiência de remoção de DQO bruta dos sistemas combinado (DQO Bruta R2) e de controle (DQO Bruta Rc).

Operação (dia)	DQO ab (mg/L)	DQO R2 (mg/L)	DQO Rc (mg/L)	Remoção DQO Bruta R2 (%)	Remoção DQO Bruta Rc (%)
2	9127		2820		69,10
3	9167	1235	1118	86,53	87,80
5	9016	3325	2565	63,12	71,55
10	9320	2867	3128	69,24	66,44
13	9470	1269	3459	86,60	63,47
15	8013	1770	1218	77,91	84,80
19	9170	797	1448	91,31	84,21
22	6895	1217	2560	82,35	62,87
26	9088	602	1004	93,38	88,95
29	9123	2003	1990	78,04	78,19
31	9864	1578	2191	84,00	77,79
36	8281	1961	3024	76,32	63,48
41	8911	1107	1195	87,58	86,59
43	9740	1305	1674	86,60	82,81
46	9575	850	1045	91,12	89,09
51	9369	955	2166	89,81	76,88
54	8322	740	861	91,11	89,65
57	8447	1173	1977	86,11	76,60
60	9207	543	1684	94,10	81,71
64	8560	1071	1630	87,49	80,96
68	8594	1158	1746	86,53	79,68
71	8907	1362	1689	84,71	81,04
74	7010	686	1171	90,21	83,30
78	8130	1764	1158	78,30	85,76
83	8568	1223	1510	85,73	82,38
87	8411	524	996	93,77	88,16
89	8280	1037	1644	87,48	80,14
94	8390	794	1927	90,54	77,03

Tabela 5.22 – Valores médios de DQO bruta para o afluentes (QDOab), efluente do sistema combinado (DQO R2), efluente do sistema de controle (DQO Rc) e valores médios da eficiência de remoção de DQO bruta dos sistemas combinado e de controle.

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
DQOab	mg/L	6895	9864	8748	28	711	8,1
DQO R2	mg/L	524	3325	1293	27	662	51,2
DQO Rc	mg/L	861	3459	1807	28	710	39,3
E(%) R2	%	63	94	85	27	7	8,6
E(%) Rc	%	63	90	79	28	8	10,2

Tabela 5.23 – Valores da DQO filtrada para o afluentes (QDOaf), efluente do sistema combinado (DQO R2), efluente do sistema de controle (DQO Rc) e valores da eficiência de remoção de DQO filtrada dos sistemas combinado (DQO Filtrada R2) e de controle (DQO Filtrada Rc).

Operação (dia)	DQO af (mg/L)	DQO R2 (mg/L)	DQO Rc (mg/L)	Remoção DQO Filtrada R2 (%)	Remoção DQO Filtrada Rc (%)
2					
3					
5					
10					
13	1758	801	921	91,54	90,27
15	952	899	496	88,78	93,81
19	682	159	93	98,27	98,99
22	1173	567	791	91,78	88,53
26	1870	370	460	95,93	94,94
29	1603	448	720	95,09	92,11
31	1190	381	435	96,14	95,59
36	1475	653	811	92,11	90,21
41	887	832	817	90,66	90,83
43	869	734	812	92,46	91,66
46	1277	605	498	93,68	94,80
51	1258	483	579	94,84	93,82
54	930	500	523	93,99	93,72
57	1401	870	959	89,70	88,65
60	1480	522	868	94,33	90,57
64	1270	444	908	94,81	89,39
68	983	651	739	92,42	91,40
71	1226	857	923	90,38	89,64
74	820	335	726	95,22	89,64
78	911	173	254	97,87	96,88
83	1127	560	688	93,46	91,97
87	1080	402	642	95,22	92,37
89	1373	807	537	90,25	93,51
94	1194	349	848	95,84	89,89

Tabela 5.24 – Valores médios da DQO filtrada para o afluente (QDOaf), efluente do sistema combinado (DQO R2), efluente do sistema de controle (DQO Rc) e valores médios da eficiência de remoção de DQO filtrada dos sistemas combinado e de controle.

Parâmetro	Unidade	Valor Mín.	Valor Máx.	Valor Médio	Nº	DP	CV(%)
DQOaf	mg/L	682	1870	1200	24	300	25,0
DQO R2	mg/L	159	899	558	24	216	38,8
DQORc	mg/L	93	959	669	24	222	33,3
E(%) R2	%	89	98	94	24	3	2,7
E(%) Rc	%	89	99	92	24	3	2,9

Os valores médios da DQO bruta para o afluente, o efluente do sistema combinado e o efluente do sistema controle foram, respectivamente, 8748 mg/L, 1293 mg/L e 1807 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 9864 mg/L e 6895 mg/L para o afluente bruto, 3325 mg/L e 524 mg/L para o efluente combinado bruto e 3459 mg/L e 861 mg/L para o efluente controle bruto, respectivamente. A eficiência média de remoção de DQO bruta no sistema de tratamento combinado foi de 85 %, tendo como valores máximo e mínimo de 94 % e 63 %, respectivamente. Já, a eficiência de remoção de DQO bruta para o sistema de tratamento de controle variou entre 63 % e 90 %, sendo que o valor médio foi de 79 %.

Destaca-se que até o 5º dia de operação do experimento bem como nos dias 15º, 29º e 78º de operação, a eficiência de remoção de DQO bruta do sistema de controle foi superior à eficiência do sistema combinado, porém nos demais dias de operação a eficiência de remoção de DQO do sistema combinado foi sempre superior à obtida no sistema de controle, em média 6%.

As variações de DQO bruta e da remoção de DQO bruta, são apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13.

A DQO filtrada média para o afluente foi de 1200 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 1870 mg/L e 682 mg/L, respectivamente. Os valores da DQO filtrada para os efluentes dos sistemas combinado e de controle variaram, respectivamente, de 159 mg/L a 899 mg/L e de 93 mg/L a 959 mg/L, tendo como valores médios 558 mg/L para o sistema combinado e 669 mg/L para o sistema de controle. As eficiências médias de remoção da DQO filtrada foram de 94 % e



92 % para os sistemas combinado e de controle, respectivamente. Nota-se que não houve variação significativa nos valores obtidos da remoção de DQO filtrada para ambos os sistemas. As variações de DQO filtrada e da remoção de DQO filtrada, são apresentadas nas Figuras 5.14 e 5.15.

A ausência de decantadores secundários nos reatores aeróbios R2 e R<sub>c</sub>, provavelmente influenciou - contribuiu com parcela de DQO - os valores das concentrações de DQO nos efluentes dos sistemas combinado e de controle.

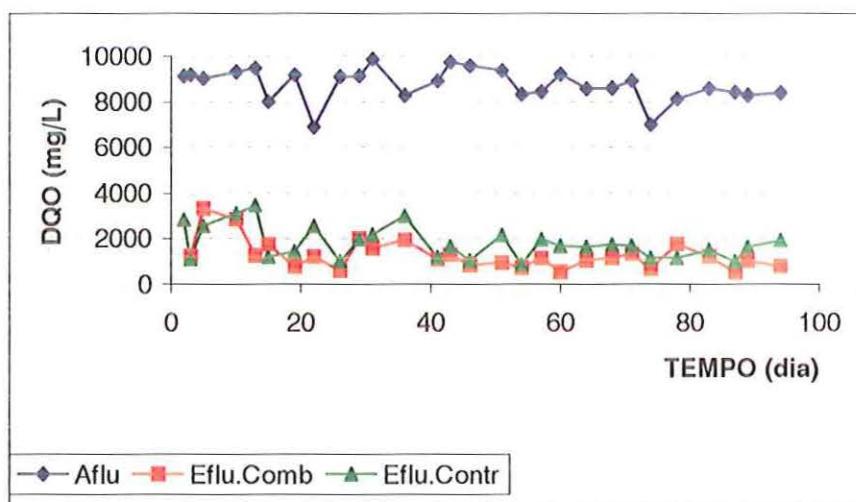


Figura 5.12 - Valores de DQO bruta para o afluente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.

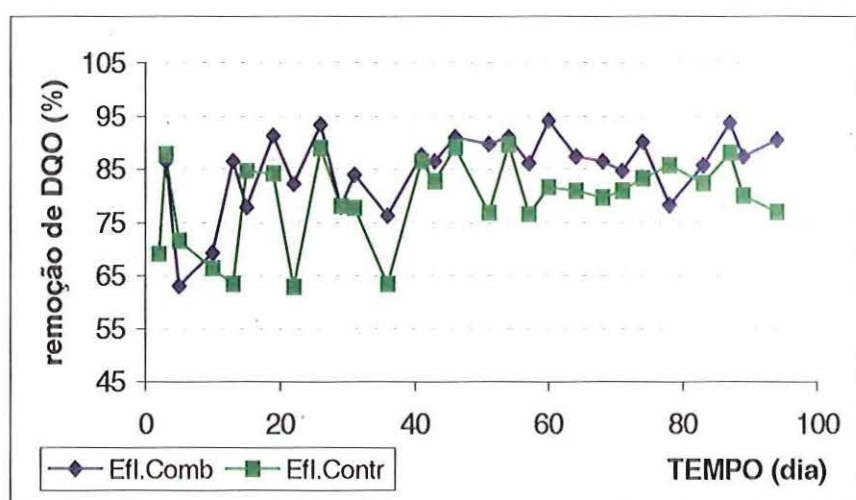


Figura 5.13 - Valores da remoção de DQO bruta para os sistemas combinado e de controle.

Como podemos verificar nas Figuras 5.14 e 5.15, a variação dos valores das concentrações de DQO filtrada foi mais acentuada quando comparada à variação dos valores de DQO bruta o que sugere certa instabilidade no desempenho dos reatores aeróbios.

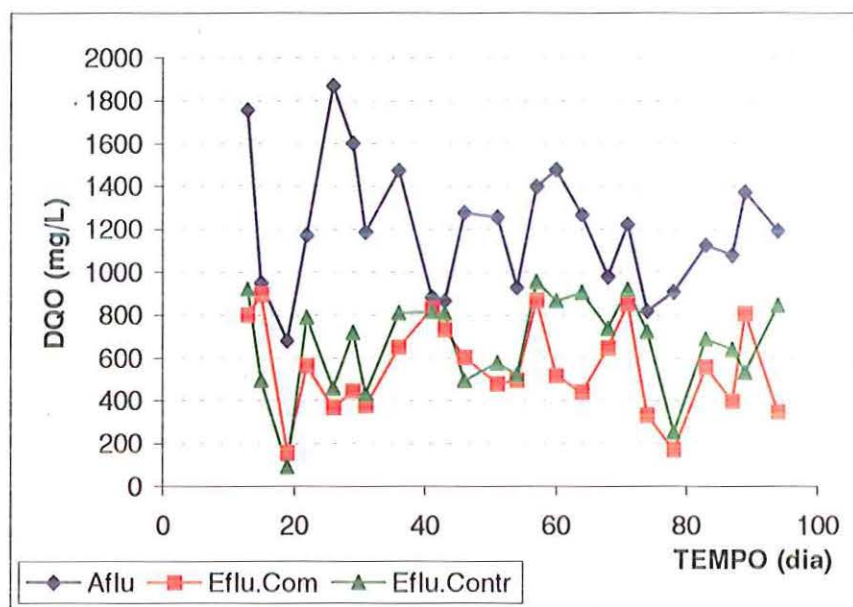


Figura 5.14 - Valores de DQO filtrada para o afluente, o efluente do sistema combinado e para o efluente do sistema de controle.

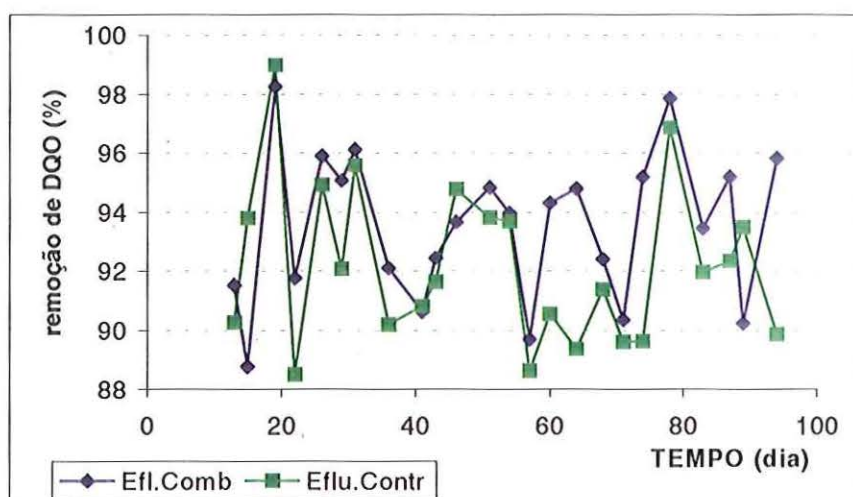


Figura 5.15 - Valores da remoção de DQO filtrada para os sistemas combinado e de controle.

### 5.3.4 – Óleos e Graxas

As variações da concentração de óleos e graxas obtidas durante a operação dos sistemas de tratamento combinado e de controle, bem como as eficiências de remoção de óleos e graxas, são apresentadas nas Tabelas 5.25 e 5.26 e nas Figuras 5.16 e 5.17.

Convém destacar, como citado anteriormente, que houve problemas na frequência de execução das análises de óleos e graxas, ocorridos em função do aparelho utilizado ter apresentado defeitos, os quais demandaram certo tempo para serem solucionados.

Tabela 5.25 – Valores de Óleos e Graxas para o afluentes (OGaf), efluente do sistema combinado (OG R2), efluente do sistema de controle (OG Rc) e valores da eficiência de remoção para os sistemas combinado(R2 %) e de controle (Rc %).

Operação	OG af (mg/L)	OG R2 (mg/L)	OG Rc (mg/L)	remoção R2 (%)	Remoção Rc (%)
1	2953				
4	2809				
22	1102	100	197	90,9	82,1
31	1750	180	230	89,7	86,9
44	1700	173	302	89,8	82,2
66	1760	102	247	94,2	86,0
74	1240	230	264	81,5	78,7
80	1809	156	251	91,4	86,1
84	1590	130	267	91,8	83,2
87	1680	141	276	91,6	83,6
91	1790	116	214	93,5	88,0
94	1902	80	240	95,8	87,4



Tabela 5.26 - Valores médios de Óleos e Graxas para o afluente (OGaf), efluente do sistema combinado (OGefcm), efluente do sistema de controle (OGefct) e valores médios da eficiência de remoção para os sistemas combinado (comb %) e de controle (contr %).

Parâmetro	Unidade	Valor Mín	Valor Máx	Valor Médio	Nº	DP	CV (%)
OG af	mg/L	1102	2953	1840	12	540	29,4
OG efcm	mg/L	80	230	141	10	45	32,1
OG efct	mg/L	197	302	249	10	31	12,3
E(%) comb	%	81	96	91	10	4	4,3
E(%) contr	%	79	88	84	10	3	3,5

Os valores médios de óleos e graxas afluente, efluente do sistema combinado e efluente do sistema de controle foram, respectivamente, 1840 mg/L, 141 mg/L e 249 mg/L, sendo que os valores máximos e mínimos foram de 2953 mg/L e 1120 mg/L para o afluente, 230 mg/L e 80 mg/L para o efluente combinado e 302 mg/L e 197 mg/L para o efluente controle, respectivamente. A eficiência de remoção para o sistema combinado variou entre 81 % e 96 %, tendo como valor médio 91 %. O valor médio da remoção de óleos e graxas para o sistema de controle foi 84 %, sendo que os valores máximo e mínimo foram de 88 % e 79 %, respectivamente.

Nota-se que durante todo o período de operação do experimento a eficiência de remoção de óleos e graxas do sistema combinado foi sempre superior à eficiência obtida no sistema de controle, em média 7%.

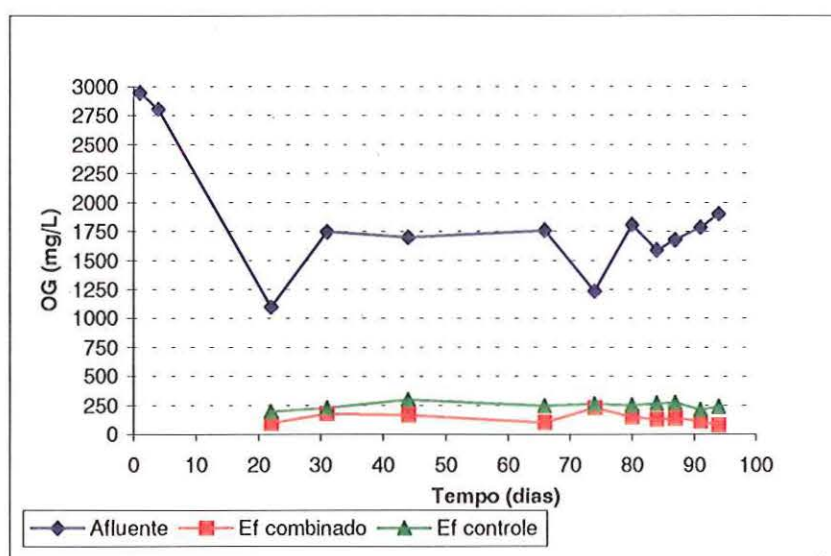


Figura 5.16 - Valores de Óleos e Graxas afluente e efluentes combinado e de controle.

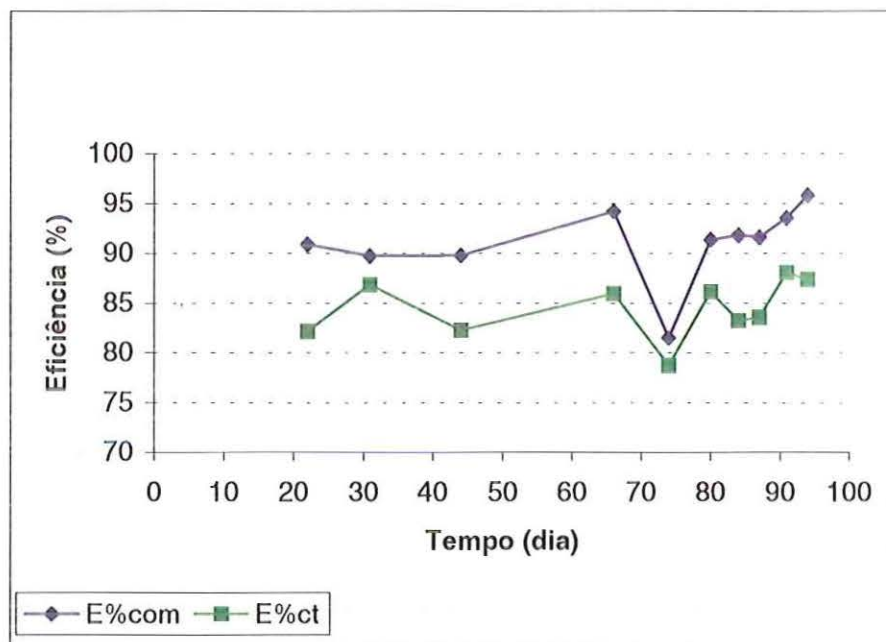


Figura 5.17 - Valores de remoção de Óleos e Graxas para os sistemas combinado e de controle.

## 6 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na operação dos sistemas propostos, já apresentados e discutidos anteriormente, permitem as seguintes conclusões:

- O reator enzimático apresentou certa estabilidade quanto ao pH, com valores próximos aos do pH afluente, ou seja, houve pouca variação do pH quando comparados os seus valores na entrada e na saída do reator. Por tratar-se de reator contendo enzimas, a estabilidade do pH é de fundamental importância para o desempenho do sistema;
- A eficiência média de remoção de óleos e graxas do reator enzimático foi de 79 %. No entanto, convém observar que o número de análises realizadas foi inferior ao programado podendo, assim, não representar corretamente a sua variação durante o tempo total de operação do reator;
- Os sistemas, combinado e de controle, comportaram-se de maneira estável em relação ao pH, aos ácidos voláteis e à alcalinidade total. Suas variações aparentemente não comprometeram o desempenho dos sistemas;
- O desempenho dos sistemas na remoção dos sólidos totais e na remoção dos sólidos suspensos voláteis foi semelhante. A remoção média de sólidos totais foi de 66,96 % e 65,65 % para o sistema combinado e de controle, respectivamente. Já as eficiências na remoção de sólidos suspensos voláteis desenvolvidas pelos sistemas combinado e de controle foram respectivamente 89,83 % e 85,20 %;



- As eficiências médias de remoção de DQO bruta dos sistemas combinado e de controle foram, respectivamente, 85 % e 79 %. Portanto, o desempenho do sistema combinado, em relação à remoção de DQO, demonstrou ser superior ao desempenho verificado na operação do sistema de controle;
- As percentagens médias de remoção de óleos e graxas obtidas para os sistemas combinado e de controle foram respectivamente 91 % e 84 %. Os valores obtidos mostram certa vantagem do sistema combinado na remoção dos óleos e graxas;
- O emprego do reator enzimático, como unidade de pré-tratamento, antecedendo o reator de lodos ativados para o tratamento da água residuária utilizada na presente pesquisa, resultou em aumento, ainda que pouco expressivo, no desempenho do sistema, quando comparado ao sistema de controle. Assim, os resultados obtidos sugerem a realização de novos trabalhos relacionados ao tema com o intuito de desenvolver, ou aprimorar, o sistema combinado enzimático/biológico empregado na presente pesquisa.

## 7 – RECOMENDAÇÕES

Visando futuras pesquisas relacionadas ao emprego de reator enzimático antecedendo reator de lodos ativados para o tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídios, são citadas, a seguir, algumas recomendações, tendo em vista os resultados e conclusões obtidos no presente trabalho:

- Utilizar reator de lodos ativados cujas características construtivas e operacionais sejam conhecidas permitindo, assim, comparações reais e precisas a respeito do desempenho dos sistemas;
- A fim de se evitar variações significativas nas características do afluente, deve ser instalado agitador no reservatório de substrato;
- Utilizar a mesma amostra para a realização de todas análises e exames, a fim de possibilitar melhor representatividade do que está ocorrendo no instante da coleta;
- Realizar periodicamente a calibração das vazões de água residuária afluente aos sistemas, a fim de evitar grandes variações no tempo de detenção hidráulica adotado;
- Acompanhar sistematicamente o desenvolvimento microbiano no “mixed liquor” das câmaras de aeração, a fim de possibilitar o reconhecimento dos principais microrganismos indicadores de bom funcionamento do sistema bem como de

possibilitar comparações, quantitativas e qualitativas, entre o reator de lodos ativados do sistema combinado e o reator de lodos ativados de controle;

- Acompanhar periodicamente a concentração de sólidos suspensos voláteis na câmara de aeração dos reatores de lodos ativados;
- Utilizar método operacional preciso para controlar a concentração de sólidos suspensos voláteis nas câmaras de aeração;
- Controlar a concentração de oxigênio dissolvido nas câmaras de aeração com maior precisão, instalando medidor de oxigênio “on line” nas câmaras de aeração;
- Proceder com muita cautela no preparo da água residuária sintética, uma vez que a qualidade da emulsão exerce grande influência na hidrólise enzimática dos lipídios;
- Avaliar o desempenho dos sistemas, também em relação à concentração de lipídios, porém com a utilização de método mais preciso, como por cromatografia gasosa;
- Estudar e desenvolver a configuração do reator enzimático empregado no presente trabalho, a fim de otimizar seu desempenho;
- Estudar a utilização de outras configurações de reatores enzimáticos como, por exemplo, reator em batelada;
- Realizar balanço de massa relativo aos lipídios presentes no afluente e no sistema combinado de tratamento.



## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF (1998). *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, American Public Health Association, Washington.

BAKKEN, A. P.; HILL, C. G. Jr; and AMUNDSON, C. H. (1990). *Biotechnol. Bioeng.*, 1990, 36, 293-309.

BALCÃO, V. M.; PAIVA, A. L.; and MALCATA, F. X. (1996). *Bioreactors with immobilized lipases: State of the art*. *Enzyme and Microbial Technology*, 18, 392-416.

BECKER, P. et al (1998). *Biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions*. *Water Research*, 33, nº 3, p. 653-660.

BENNET, T. P.; FRIEDEN, E. (1971). *Tópicos modernos de bioquímica: estrutura e função das moléculas biológicas*. Edgard Búcker, São Paulo.

BLUNDI, C. E. (1982). *Processos de Lodos Ativados: Modelos Matemáticos e Determinação de Parâmetros em Instalação Piloto*. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

- CAMPOS, J. R. (1990). *Proyecto y operacion de filtros anaeróbios para tratamiento de efluentes líquidos industriales*. In: I TALLER REGIONAL Y CONFERENCIA SOBRE TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUALES EN AMÉRICA LATINA. México, 6-9 nov., 46p.
- CETESB - "Tratamento de Águas Residuárias de Indústrias de Laticínios". TAP/TAPE - Série Didática: Água 37. São Paulo, junho de 1992.
- CHIBATA, L. (1978). *Production of L-amino acids*, in Chibata, L. (ed): *Immobilized Enzymes: Research and Development*, 168-178. John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto.
- CONN, E. E.; STUMPF, P. K. (1980). *Introdução à Bioquímica*. Tradução de Lélia Mennucci et al.. São Paulo, Edgard Blücker, 1980. Cap. 7, p. 61-131.
- DEL NERY, V. (1993). *Digestão anaeróbia em duas fases com culturas mistas acidogênicas e metanogênicas imobilizadas separadamente em gel Agar*. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo - São Carlos, S.P., 320p.
- DONKIN, M. J.; RUSSELL, J. M. (1997). *Treatment of a milkpowder/butter wastewater using the AAO activated sludge configuration*. Water Science Technology, Vol. 36, nº 10, p. 79-86.
- GARCIA, H. S.; MALCATA, F. X.; HILL, C. G., Jr. and AMUNDSON, C. H. (1992). *Use of Candida Rugosa lipase immobilized in a spiral wound membrane reactor for the hydrolysis of milkfat*. Enzyme Micro. Technol., 14, 535-545.

- IVANOV, A. E.; SCHNEIDER, M. P. (1997). *Methods for the immobilization of lipases and their use for ester synthesis*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 3, 303-309.
- KAMIMURA, E. S. (2000). *Modelagem e simulação do processo de purificação de lipase por cromatografia de afinidade*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas - Campinas, S.P., 221p.
- KNEZEVIC, Z.; MOJOVIC, L.; ADNADJEVIC, B. (1998). *Palm oil hydrolysis by lipase from Candida cylindracea immobilized on zeolite type Y*. Enzyme and Microbial Technology, 22, p. 275-280.
- LAGE FILHO., F. A. (1986). *Caracterização, Tratabilidade e Impactos Ambientais Provocados por Águas Residuárias de Indústrias de Laticínios*. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da USP - Universidade de São Paulo - São Paulo, S.P., 101p.
- LEHNINGER, A. L. (1976). *Bioquímica*; tradução da 2ª edição americana, supervisão: JOSÉ REINALDO MAGALHÃES. São Paulo, Edgard Blücker, v.1, 1976.
- LIMA, H. O. E. S. (1996). *Produção de ciclodextrina por fermentação e ciclização simultâneas*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, P.R., 130p.
- MAEDA, R. A. (1999). *Tratamento biológico de esgoto sanitário empregando reator aeróbio compartimentado*. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, S.P., 151p.
- MASSE, L.; KENNEDY, K. J.; CHOU, S. (2001). *Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater*. Bioresource Technology, 77, p. 145-155.

- MAGALHÃES, A. P. (1989). *Enzimas: situação de mercado e tendências*. Revista Brasileira de Engenharia Química, Maio, p. 05-22.
- METCALF & EDDY, INC. (1991). *Wastewater engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. USA, McGraw-Hill, Inc., Third Edition, 1334p.
- PEREIRA, E. B. (1999). *Lipase livre e imobilizada em Quitosana: caracterização e potencial de aplicação em reações de hidrólise e síntese*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá - Maringá, P.R.
- SANT'ANNA, F. S. P., (1982). *Tratamento de Águas Residuárias da Industrialização de Frutas Cítricas pelo Processo de Lodos Ativados*. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo - São Carlos, S.P., 165p.
- SILVA, D. J. (1998). *Produção de maltodextrina com baixo teor de glicose*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá - Maringá, P.R., 77p.
- TAVARES, C. R. G. (1992). *Tratamento aeróbio de efluentes em bio-reatores de leito fluidizado trifásico..* Tese de Doutorado - COOPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, R.J., 203p.
- UTIDA, M. M. (1996). *Utilização de enzimas em reatores aeróbios para tratamento de águas residuárias*. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Carlos, S.P., 107p.
- VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. (1999). *O comportamento do Sistema de Lodo Ativado*. Campina Grande, epgraf.



- VITOLO, M. (1996). *Aplicações industriais de enzimas*. In: Anais do IV Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassas. (Editado por G.M. ZANIN e F.F. de MORAES). Universidade Estadual de Maringá – Maringá, P.R. p. 98-105.
- VON SPERLING, M. (1995). *Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos*. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Belo Horizonte, DESA/UFGM, v.2, 211p.
- VON SPERLING, M. (1997). *Lodos Ativados*. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Belo Horizonte, DESA/UFGM, v.4, 415p.
- ZANIN, G. M. (1989). *Sacarificação de amido em reator de leito fluidizado com enzima amiloglicosidase imobilizada*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, S.P., 499p.