



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente
Mestrado em Engenharia Ambiental



**BIODEGRADAÇÃO DE GORDURA EM EFLUENTE ATRAVÉS DA ADIÇÃO
CONTROLADA DE ENZIMAS E MICROORGANISMOS EM REATORES
AERÓBIOS EM SÉRIE**

Andréa Azevedo Veiga

Orientadora: Elisabeth Ritter
Co-orientador: Gandhi Giordano

Rio de Janeiro
Outubro de 2003

**BIODEGRADAÇÃO DE GORDURA EM EFLUENTE, ATRAVÉS DA ADIÇÃO
CONTROLADA DE ENZIMAS E MICROORGANISMOS EM REATORES
AERÓBIOS EM SÉRIE**

Andréa Azevedo Veiga

Trabalho Final submetido ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada por:

Prof^a. Elisabeth Ritter, D.Sc.
PEAMB/UERJ

Prof. Gandhi Giordano, D.Sc.
PEAMB/UERJ

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
PEAMB/UERJ

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.
COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro
Outubro de 2003

AZEVEDO VEIGA, ANDRÉA

Biodegradação de Gordura em Efluente através da Adição Controlada de Enzimas e Microorganismos em Reatores Aeróbios em Série [Rio de Janeiro] 2003.

xix, 118 p. 29,7 cm (FEN/UERJ, Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Área de Concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial, 2003.)

Dissertação - Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

1. Óleos e Graxas
2. Bioumentação
3. Carga Orgânica
4. Efluentes Industriais
5. Gordura

I. FEN/UERJ II. Título (série)

A DEUS,

Pela concessão de infinita coragem
e confiança durante todos os
momentos.

AOS MEUS PAIS,

Pela ajuda através da presença espiritual,
durante os momentos mais difíceis.

AOS MEUS FILHOS, PEDRO E JULLIANA, E AO ALMIR,

Pela compreensão, amor e o constante incentivo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Elizabeth Ritter e Gandhi Giordano, pelo grande incentivo, interesse e apoio, durante a realização desta tão grande conquista.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia Sanitária da UERJ, pela paciência e colaboração na realização das análises físico-químicas dos efluentes.

Aos colegas da Tecma – Tecnologia em Meio Ambiente Ltda., pelo carinhoso apoio e pela valiosa ajuda na realização das diversas análises e experimentos, sem os quais a realização deste trabalho não teria sido possível.

Ao Adriano, pela tão importante colaboração para a conclusão deste trabalho.

Às professoras Elizabeth Ritter e Juacyara Carbonelli Campos, pelo empréstimo do Laboratório de Engenharia Sanitária da UERJ, possibilitando a realização dos estudos preliminares, tão importantes para a realização deste trabalho.

Ao professor Gandhi Giordano, pela concessão da minha permanência no Laboratório da Tecma, durante todo o período dos ensaios e acompanhamento dos experimentos deste estudo.

À amiga Cynthia Mossé, pela amizade e disponibilidade de sempre para qualquer colaboração.

À professora Juacyara Carbonelli Campos, pela tão carinhosa e paciente atenção dispensada na elaboração final deste trabalho.

RESUMO

Biodegradação de Gordura em Efluente, Através da Adição Controlada de Enzimas e Microorganismos em Reatores Aeróbios em Série.

Os contaminantes orgânicos, tais como gorduras, encontram-se entre as maiores fontes de contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Produzidas a partir de diversas atividades industriais, estas gorduras estão presentes em quantidades significativas em vários efluentes, como por exemplo, os gerados por indústrias de processamento de alimentos, de cosméticos e restaurantes em geral. Por apresentar baixa degradabilidade na natureza, a gordura acumulada no meio ambiente tem sido objeto de constantes pesquisas, com desenvolvimento de tecnologias que visem um equilíbrio entre o binômio custo *versus* eficiência de remoção. Constitui-se objeto de estudo do presente trabalho a verificação da eficiência de remoção da gordura presente em um efluente industrial, quantificando-se os parâmetros OG e SSV, quando na aplicação da técnica de bioaumentação, ao adicionar-se, de forma controlada, enzimas e microorganismos em reatores aeróbios sequenciais. Com esta solução biológica e natural, demonstrou-se a viabilidade do processo de degradação acelerada da gordura já utilizada, deixando esta de ser um resíduo amplamente descartado aleatoriamente no meio ambiente, para se tornar fonte de alimento e energia de fácil assimilação pelos próprios microorganismos já encontrados na natureza.

Palavras-Chave: Óleos e Graxas, Bioaumentação, Carga Orgânica, Efluentes Industriais, Gordura.

ABSTRACT

Biodegradation of Fat in Effluent, Through the Controlled Addition of Enzymes and Microorganisms in Aerobic Reactors in Series

The organic contaminants, such as fats, are amongst the biggest sources of contamination of the ground, superficial and underground Waters. A byproduct from many industrial activities, these fats are present in significant amounts in some industrial effluents, like, food processing, cosmetics and restaurants in general. Presenting low solubility in nature, the fat accumulated in the environment has been object of constant research, with development of new technologies that aim at a balance between costs versus removal efficiency. The object of study consists in the verification of the removal efficiency of the fat existing in an industrial effluent, quantifying the parameters OG and SSV, when in the application of the bioaugmentation technique, when adding it in a controlled form, enzymes and microorganisms in sequential aerobic reactors. With this biological and natural solution, it has been demonstrated the viability of the accelerated solubility process of used fat, leaving this widely discarded environmental residue, to become food source and energy of easy assimilation for the proper found microorganisms already in nature.

Key words: Oils and Greases, Bioaugmentation, Organic Load, Industrial Effluent, Fat.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	01
Objetivos	03
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Resíduos Gordurosos em Efluentes	04
2.1.1. Tipos de óleos e gorduras utilizados: lipídios e glicerídios	04
2.2. Problemas Operacionais Causados por Efluentes Contendo Óleos e Graxas	11
2.2.1. Problemas operacionais em redes de esgoto	11
2.2.2. Opções de reutilização e reciclagem	19
2.2.2.1. Reciclagem de óleo em cozinhas industriais	19
2.2.2.2. Biodiesel	20
2.2.2.3. Sabões e detergentes	22
2.2.3. Legislação	23
2.3. Atuação de Enzimas em Compostos Orgânicos	26
2.3.1. Lipases	28
2.4. Processos Biológicos	30
2.4.1. Processo de Bioaugmentação	34
2.4.1.1. Objetivos da Bioaugmentação	36
2.4.1.2. Aplicações da Bioaugmentação	38
2.4.2. Biorreatores	41
2.4.2.1. Tratamento Biológico por lodos ativados	42
2.4.2.2. Biorreatores aerados	43
2.5. Parâmetros Importantes no Sistema Reator Enzimático e Biorreator Aeróbio	44
2.5.1. Cinética do Processo	44
2.5.2. Salinidade	50
3. METODOLOGIA	51

3.1.	Experimentos Preliminares	51
3.1.1.	1ª Etapa dos Experimentos	51
3.1.1.1.	Preparo dos efluentes a serem tratados	51
3.1.1.2.	Preparados enzimáticos e microbiológicos	55
3.1.1.3.	Metodologia inicialmente aplicada	55
3.2.	Unidade Experimental	57
3.2.1.	2ª Etapa dos Experimentos	57
3.2.1.1.	Caracterização do efluente a ser tratado	58
3.2.1.2.	Descrição dos equipamentos	59
3.2.1.3.	Ativação e preparo da solução enzimática e de microorganismos	60
3.2.1.4.	Parâmetros de monitoramento	60
3.2.1.5.	Cálculo dos parâmetros de monitoramento dos reatores	60
3.2.1.6.	Operação dos reatores	61
3.2.2.	Metodologia de cálculo	62
3.2.2.1.	Métodos Analíticos	64
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1.	Experimentos Prévios	71
4.1.1.	Dificuldades gerais	71
4.1.2.	Observações conclusivas	73
4.2.	2º Experimento	74
4.2.1.	Reator Enzimático (RE)	74
4.2.2.	Biorreator (RM)	74
4.2.3.	Constante de velocidade de consumo de substrato (“k”)	78
4.2.4.	Eficiência de Remoção de O&G	79
4.2.5.	Salinidade	75
	Conclusões	77
	RECOMENDAÇÕES	78

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Representação estrutural de glicerídeos, glicerina e cera.	6
Figura 2.2.	Reação de saponificação de um glicerídeo	9
Figura 2.3.	Obtenção da acroleína.	10
Figura 2.4.	Dosador automático de produtos biológicos diretamente na rede coletora.	15
Figura 2.5.	Rede de esgoto, antes e depois do tratamento com agentes biológicos.	16
Figura 2.6.	Gordura acumulada em caixa de gordura, proveniente de restaurantes industriais de Shopping Center (RJ), sendo removida por sucção para um caminhão tipo “limpa-fossas”.	17
Figura 2.7.	Gordura depositada em caixa de gordura.	18
Figura 2.8.	Esquema de uma caixa de gordura (Vistas lateral e superior).	18
Figura 2.9.	Representação da fórmula estrutural de um sabão.	23
Figura 2.10.	Exemplos de reações de triacilgliceóis por lipases.	29
Figura 3.1.	Vista frontal da disposição e composição dos reatores dos sistemas I e II, durante o experimento preliminar – LES/UERJ.	57
Figura 3.2.	Reator enzimático (RE) e biorreator (RM).	59
Figura 3.3.	Esquema do reator enzimático e biorreator aeróbio (reator biaumentado).	62
Figura 3.4.	Representação esquemática da equação 3.2 (batelada de ordem zero).	63
Figura 4.1.	Relação A/M ao longo do período de estudo do experimento realizado, e medida através da relação das concentrações de OG/SSV nos reatores RE e RM.	70
Figura 4.2.	Visualização dos efluentes dos reatores RE e RM (vista superior).	71
Figura 4.3.	Concentrações de O&G nos reatores RE e RM, ao longo do período do estudo.	71
Figura 4.4.	Linearização da curva das concentrações de O&G, ao longo do período de decaimento, no reator RM.	73
Figura 4.5.	Relação A/M ($\text{mg OG/mg SSV} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot 10^4$) no reator RM, e as respectivas concentrações de substrato (mg OG/L) ao longo do	74

	período de estudo.	
Figura 4.6.	Relação A/M (mg OG/mg SSV. dia ⁻¹ .10 ⁴) no reator RM, ao longo do período de decaimento.	75
Figura 4.7.	Salinidade no efluente do reator RM, durante o período de estudos do experimento.	76
Figura 7.I.1.	Caixa de gordura quadrada.	87
Figura 7.I.2.	“Layout” de caixa de gordura.	90
Figura 7.II.1.	Exemplo de detergente biodegradável.	91
Figura 7.IV.1.	Valores da DQO e DBO do efluente de saída antes e após (*) a aplicação dos microorganismos.	97
Figura 7.IV.2.	Valores médios da DQO e DBO do efluente de saída dos meses de fevereiro e março de 2001 (sem adição de produto biológico), e de 2002 (com adição de produto biológico).	97
Figura 7.IV.3.	Valores de DQO e DBO do efluente de entrada e saída após adição de microorganismos.	98
Figura 7.IV.4.	Porcentagem de nitrogênio total (Nt), nitrogênio amoniacal (NH ₄), açúcares livres (AL) e sólidos suspensos totais (SST) presentes no esterco antes e após tratamento com microorganismos.	100
Figura 7.IV.5.	Valores da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em mg/L e de fósforo total (PO ₄) em mg/kg de esterco, antes e após o tratamento com microorganismos.	101
Figura 7.IV.6.	Valores da DQO de entrada e saída, obtidos em uma estação de lodo ativado, após implantação da tecnologia de bioaugmentação - Efluente de indústria de pescado.	103
Figura 7.IV.7.	Efeito da variação da carga orgânica, medida através das concentrações da DQO, no efluente na saída do reator da estação de tratamento de efluente (lodo ativado). Efluente de indústria de pescado.	104
Figura 7.IV.8.	Efeito da adição de microorganismos, em estação de tratamento de efluente por lodo ativado, sobre a porcentagem de remoção da DQO. Efluente de indústria de pescado.	104
Figura 7.IV.9.	Valores médios de pH, temperatura (°C), observados em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado submetidos à adição de	107

- microorganismos.
- Figura 7.IV.10.** Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO (mg de O₂/ L) e Demanda Química de Oxigênio – DQO (mg de O₂/ L) observados em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado submetidos à adição de microorganismos. 108
- Figura 7.IV.11.** Efeitos da adição de microorganismos, avaliados pela percentagem de remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose. 109
- Figura 7.IV.12.** Efeitos da adição de microorganismos, avaliados pela porcentagem de remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose. 110
- Figura 7.IV.13.** Variação da carga orgânica de entrada, em toneladas por dia, avaliados pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), antes e após a adição de microorganismos, em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose. 111
- Figura 7.IV.14.** Caixa de gordura utilizada antes da Estação de Tratamento de Esgotos do Hotel –Angra dos Reis – RJ. 112
- Figura 7.IV.15.** Vista superior da caixa de gordura de “polimento” – Hotel em Angra dos Reis – RJ. 113
- Figura 7.IV.16.** Leito de secagem com gordura retirada da caixa de gordura de “polimento” – Hotel em Angra dos Reis – RJ. 114
- Figura 7.IV.17.** Caixa de gordura principal – Vista superior antes da limpeza mecânica e do início do tratamento enzimático/biológico – Hotel em Angra dos Reis – RJ. 114
- Figura 7.IV.18.** Caixa de passagem a jusante a caixa de gordura principal, após o início do tratamento enzimático/biológico – Hotel em Angra dos Reis – RJ. 115

LISTA DE QUADROS

- Quadro 3.1.** Cronograma de dosagens dos produtos enzimáticos e microbiológicos nos reatores dos sistemas I e II. 56
- Quadro 4.1.** Cronograma de operação, dosagens e observações realizadas nos reatores dos sistemas I e II. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Exemplos de ácidos graxos saturados e insaturados.	5
Tabela 2.2.	Exemplos de óleos.	7
Tabela 2.3.	Exemplos de gorduras.	7
Tabela 2.4.	Teores percentuais aproximados de ácidos graxos, saturados e insaturados em alguns óleos e gorduras.	8
Tabela 2.5.	Índices de saponificação e de iodo de alguns óleos e gorduras.	10
Tabela 2.6.	Parâmetros de controle e respectivos limites e/ou condição para lançamento de efluente em corpo receptor.	25
Tabela 2.7.	Quadro resumo das formas de metabolismo da degradação biológica de substratos orgânicos.	33
Tabela 2.8.	Vantagens e desvantagens dos processos aeróbios naturais.	33
Tabela 2.9.	Proporcionalidade das relações A/M, para diferentes ácidos graxos, calculadas pelos métodos da DQO e de O&G.	49
Tabela 2.10.	Influência da concentração de íons sódio sobre a atuação de microorganismos presentes em meio aquoso.	50
Tabela 3.1.	Composição e caracterização dos efluentes a serem tratados, utilizados nos reatores do sistema I, após adições do 2º dia.	52
Tabela 3.2.	Composição e caracterização dos efluentes a serem tratados, utilizados nos reatores do sistema II, após adições do 2º dia.	53
Tabela 3.3.	Análises de caracterização inicial dos efluentes brutos e efluentes a serem tratados nos reatores do estudo preliminar (1º dia).	54
Tabela 3.4.	Composição e caracterização dos efluentes utilizados no preparo do efluente final a ser tratado.	59
Tabela 3.5.	Parâmetros de monitoramento e periodicidade das análises realizadas nos reatores aeróbios RE e RM, ao longo do estudo.	61
Tabela 7.I.1.	Base de cálculo para dimensões de caixa de gordura, no caso de estabelecimentos comerciais e restaurantes industriais.	88
Tabela 7.I.2.	Dimensões da caixa de gordura x Nº de pessoas ou Nº de refeições/dia no estabelecimento predial/industrial .	89
Tabela 7.IV.1.	Laudo das análises físico-químicas e microbiológicas	116

LISTA DE ANEXOS

7.I .	Metodologia para Cálculo de Caixas de Gordura	87
7.II.	Fabricação de Sabões e Detergentes	91
7.III.	Fichas Técnicas do Produto Enzimático (HPA Parte A) e do Produto Microbiológico (HPA FCN)	94
7.IV.	Relato de Casos Utilizando Técnicas de Biorremediação/ Bioaumentação	96
7.IV.1.	CASO 1: Utilização de produtos biológicos em estação de tratamento de efluente sanitário para otimização da eficiência de remoção de carga orgânica.	101
7.IV.2.	CASO 2: Aplicação de microorganismos para o tratamento de dejetos animais em esterqueiras.	103
7.IV.3.	CASO 3: Aplicação de microorganismos para o tratamento da estação de efluentes (planta de lodo ativado) de uma empresa de pescados.	106
7.IV.4.	CASO 4: Utilização de produtos biológicos em uma unidade de tratamento de águas para remoção de amônia.	110
7.IV.5.	CASO 5: Efeito da adição de microorganismos (bioaumentação) em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado em uma indústria de papel e celulose.	111
7.IV.6.	CASO 6: Adição de enzimas e microorganismos em caixa de gordura, para a degradação aeróbia de gordura presente em efluente de um restaurante turístico.	116
7.V.	Planilha de Cálculos	118

INTRODUÇÃO

Diversas são as formas de atividades humanas que constituem fontes potenciais de contaminações. Pode-se citar como as principais atividades geradoras de resíduos potencialmente poluentes para o meio ambiente: o lixo, o esgoto, a agricultura e as atividades industriais em geral.

Parte desses poluentes é constituído de matéria orgânica biodegradável, sendo esta, fonte de alimento para diversos microorganismos existentes na natureza. Dentre os principais organismos vivos encontrados nos solos, rios e efluentes domésticos, as bactérias se constituem, talvez, como o elemento de maior importância, sendo responsável pela decomposição e estabilização da matéria orgânica (Jordão & Pessoa, 1995), ou seja, transformando componentes complexos em compostos simples, tais como: sais minerais, gás carbônico e outros.

Segundo estudos do Clube de Roma, realizados no final da década de sessenta, a população, a produção industrial e de alimentos, vêm crescendo exponencialmente, levando ao esgotamento dos recursos naturais e à degradação ambiental. A demanda de oxigênio pela matéria orgânica excessiva despejada nos cursos d'água sufoca a vida aquática e desequilibra a biosfera natural, sendo esta a responsável pela sustentação do complexo ecossistema global. O processo natural de decomposição envolvido na reciclagem de elementos, como carbono e nitrogênio, é então insuficiente (Hábil Química, 2000).

A degradação microbiológica é um conceito geral que inclui todos os processos e ações que atuam na transformação biológica de rejeitos lançados no meio ambiente até o seu estado original, podendo ou não este meio já se encontrar impactado e alterado. Como a biosfera existe “com sucesso” há milhões de anos, a eficiência básica do processo natural não pode ser contestada, sendo possível aproveitar esta eficiência através de técnicas de bioaugmentação aplicada.

Muitos poluentes orgânicos são produzidos a partir de atividades de extração, refino e distribuição de derivados de petróleo, processos de indústrias de beleza, laticínios, abatedouros, curtumes, cervejarias, de usinas de açúcar e álcool, entre outros. Em particular, efluentes gerados pela indústria de processamento de alimentos, ricos em óleos e graxas provenientes do uso de manteiga, óleos vegetais e gordura animal nos processos de fabricação, sempre trarão inconvenientes para se chegar ao tratamento biológico, visto que aderem as paredes da canalização, podendo obstruí-las, provocam odores desagradáveis e formam ainda espuma por aderência ao floco microbiológico (Jordão & Pessoa, 1995).

Parte desta carga orgânica, de baixa biodegradabilidade, pode ser removida por tratamentos físico-químicos (Cammarota *et al*, 2001) e com flotação por ar dissolvido (Teixeira, 2001), porém necessitando da utilização de uma grande quantidade de produtos químicos, tais como coagulantes, ácidos e bases, bem como da disposição do resíduo gorduroso gerado neste processo (Chigusa *et al.*, 1996). O custo destes agentes químicos é elevado e a eficiência de remoção de DQO dissolvida é baixa (Vidal *et al.*, 2000). Problemas, como a solidificação destes lipídios, acarretando processos de colmatação nos reatores e desenvolvimento de odores desagradáveis, são bastante freqüentes. Desta forma, tem-se no tratamento por processos enzimáticos/biológicos uma grande alternativa.

A aplicação de uma tecnologia híbrida (tratamento enzimático associado ao tratamento biológico) se constitui num importante recurso a ser empregado no tratamento de efluentes com elevados teores de gordura. Exemplos destes, são efluentes gerados em indústrias alimentícias, restaurantes industriais, abatedouros, laticínios, indústrias de pescados, etc.

De acordo com a legislação ambiental vigente, efluentes contendo rejeitos orgânicos complexos e de baixa biodegradabilidade na natureza, tais como gorduras, necessitam passar por processos de tratamento antes de serem encaminhados para os corpos receptores. Porém, mesmo com a grande preocupação ambiental que vem ocorrendo nos últimos anos, mais de 90% destes efluentes não recebem qualquer tipo de tratamento, sendo uma das razões para este fato, a grande carência de sistemas de tratamento que apresentem simultaneamente, viabilidade econômica e técnica (Teixeira, 2001). Pesquisas que visem a aplicação de soluções que venham em auxílio à natureza nos processos de degradação, sem ônus para o meio ambiente, se fazem extremamente necessárias e urgentes. Portanto, tem-se um mercado em potencial, para a implementação de sistemas de tratamento de efluentes com elevados teores de gordura baseados em processos de biodegradação/biorremediação, em reatores biológicos aeróbios, utilizando a aplicação de uma tecnologia híbrida (tratamento enzimático associado ao biológico). A técnica de bioaumentação aplicada, através da adição seqüencial de enzimas e microorganismos selecionados a biorreatores aerados, objeto do presente estudo, é um sistema de tratamento de alta eficiência e baixo custo de operação, que visa reduzir ou eliminar os grandes problemas operacionais e as baixas eficiências, gerados quando efluentes gordurosos, tais quais os oriundos das indústrias alimentícias, são tratados biologicamente por processos convencionais.

Objetivos

Como objetivo geral, o presente trabalho propõe, apresentar uma solução biológica, de baixo custo e natural, para a redução/eliminação de elevados teores de gorduras, resíduo de efluente proveniente de uma indústria alimentícia.

Como objetivo específico, o método consiste em:

- Avaliar dois reatores aeróbios em série, como estágio de pré-hidrólise enzimática de um efluente rico em óleos e graxas;
- Avaliar a adição de cepas microbianas pré-selecionadas como estágio sequencial à hidrólise enzimática, visando a redução dos teores de óleos e graxas presentes no efluente final e em resíduos ricos em óleos e graxas.

A metodologia é proposta para atuar após a caixa de gordura e anterior a um estágio biológico passível de se processar em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado. Os pré-estágios de hidrólise enzimática e de adição de microorganismos promovem a degradação parcial/total de teores de óleos e graxas ainda presentes no efluente após a passagem pelas caixas de gordura e, conseqüentemente, diminuem ou eliminam o tempo de retenção em reatores biológicos a jusante, reduzindo também problemas operacionais tais quais aos aqui já mencionados.

2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Resíduos Gordurosos em Efluentes

2.1.1 Tipos de óleos e gorduras utilizados: lipídios e glicerídios

De um modo bastante amplo, o termo *lipídio* engloba numerosas substâncias gordurosas existentes nos reinos vegetal e animal (do grego *lipos*, gordura). São substâncias untuosas ao tato, deixam manchas translúcidas sobre o papel (“mancha de gordura”), são insolúveis em água e solúveis nos solventes orgânicos (éter, clorofórmio, benzeno, etc.). Indispensáveis à alimentação dos Homens e animais, os óleos e gorduras são também matéria-prima para a fabricação de sabões, sabonetes e outros produtos de limpeza e beleza.

Os lipídios podem ser classificados primeiramente em simples ou complexos. Os lipídios simples são ditos como ésteres de ácidos graxos com os mais variados álcoois. Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos, de cadeia normal, saturados ou insaturados, e que contém um número par de átomos de carbono (geralmente superior a dez) , conforme alguns exemplos da **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 – Exemplos de ácidos graxos saturados e insaturados.

		Ácidos Graxos	Ocorrência
Saturados	Ácido láurico:	$C_{11}H_{23} - COOH$ ou $\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$	Gordura de coco
	Ácido mirístico:	$C_{13}H_{27} - COOH$ ou $\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$	Noz moscada
	Ácido palmítico:	$C_{15}H_{31} - COOH$ ou $\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$	Gordura de Palma
	Ácido esteárico:	$C_{17}H_{35} - COOH$ ou $\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$	Gordura de boi
Insaturados	Ácido oléico:	$C_{17}H_{33} - COOH$ ou $\wedge\wedge\wedge\wedge / \wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$ 9 10 1	Óleo de oliva
	Ácido linoléico:	$C_{17}H_{31} - COOH$ ou $\wedge\wedge / \wedge\wedge / \wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$ 13 9 12 10 1	Óleo de soja
	Ácido linolênico:	$C_{17}H_{31} - COOH$ ou $\wedge / \wedge\wedge / \wedge\wedge / \wedge\wedge\wedge\wedge / COOH$ 15 13 9 16 12 10 1	Óleo de linhaça

Fonte: Feltre, 2001.

Nos lipídios simples, o álcool mais freqüente é a glicerina, também chamada de glicerol – triálcool responsável pela formação de óleos e gorduras vegetais e animais. As ceras, por sua vez, são formadas a partir de reações entre ésteres de ácidos graxos e álcoois de cadeias longas (chamados de álcoois superiores), cuja fórmula estrutural demonstra-se através da **Figura 2.1**.

As gorduras e óleos, que são principalmente ésteres de alta massa molecular, são chamados coletivamente de lipídios (Allinger, 1978). As gorduras (sólidos) e os óleos (líquidos) são ésteres formados a partir de ácidos graxos superiores ($R = C_{12} - C_{22}$) e glicerina; estes ésteres são freqüentemente chamados de glicerídios, tendo suas fórmulas observadas na **Figura 2.1**.

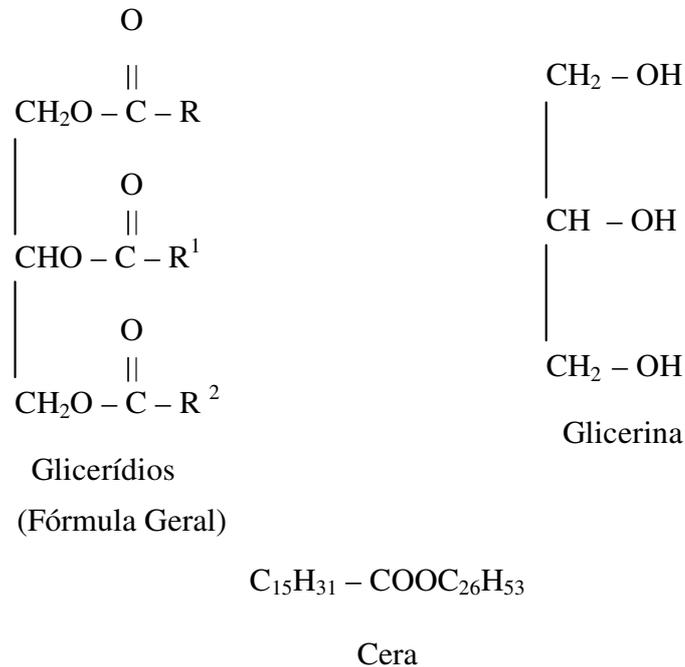


Figura 2.1 – Representação estrutural de glicerídeos, glicerina e cera.

Fonte: Feltre, 2001.

Lipídios complexos em geral não são ésteres, mas moléculas grandes, freqüentemente cíclicas, contendo nitrogênio, fósforo, etc.

Os óleos e as gorduras, também chamados de óleos e graxas (O&G), não são glicerídios simples, pois contêm vários ácidos graxos distribuídos mais ou menos ao acaso, em torno das várias moléculas de glicerídio (Allinger, 1978). Os óleos possuem uma percentagem de glicerídios de ácidos insaturados maior do que as gorduras.

Uma classificação de importância prática, é a que divide os glicerídios em óleos – quando são líquidos em condições ambientes, e gorduras – quando são sólidos em condições ambientes, conforme exemplificado nas **Tabelas 2.2 e 2.3**, respectivamente.

Tabela. 2.2 – Exemplos de óleos.

ÓLEOS		
COMESTÍVEIS		SECATIVOS (secam as tintas)
VEGETAIS	ANIMAIS	
Óleo de algodão Óleo de amendoim Óleo de oliva Óleo de coco Óleo de soja	Óleo de baleia Óleo de fígado de bacalhau	Óleo de linhaça Óleo de tungue Óleo de cânhamo

Fonte: Feltre, 2001.

Tabela. 2.3 – Exemplos de gorduras

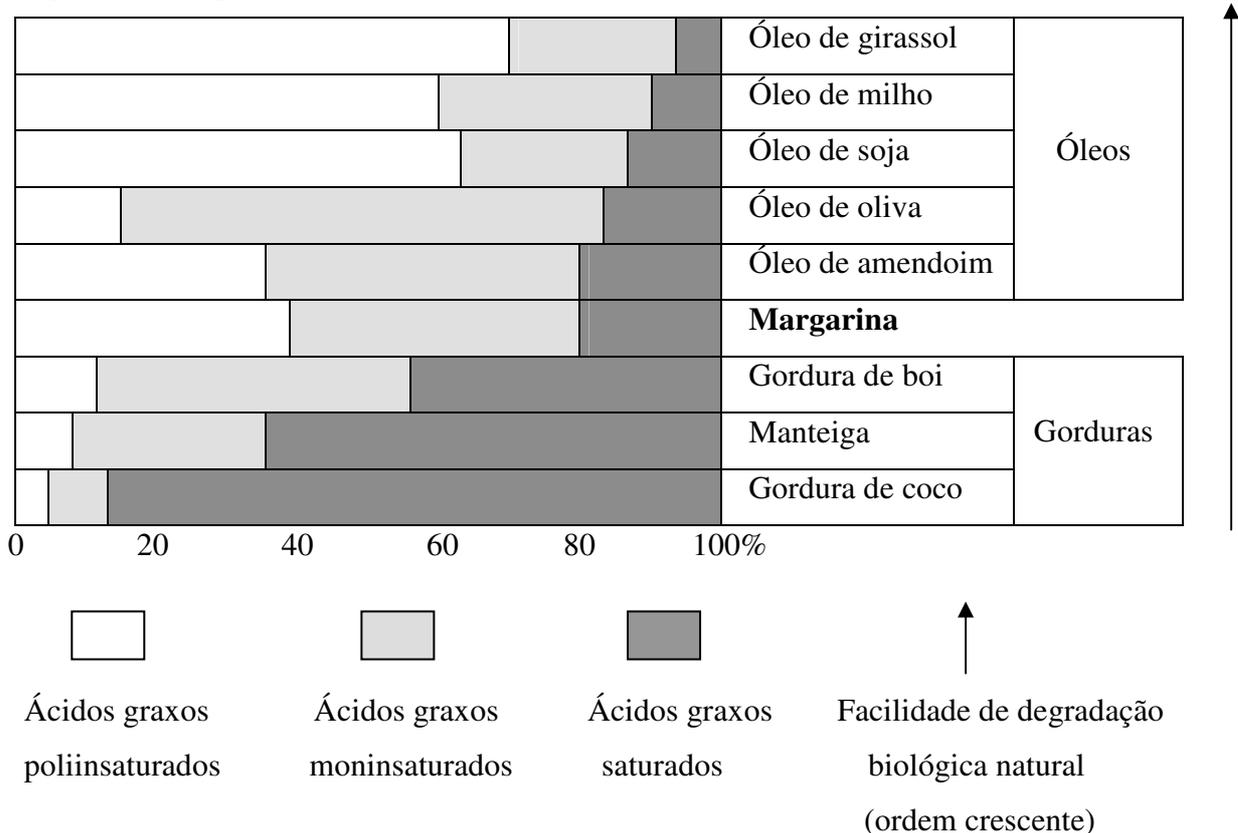
GORDURAS	
VEGETAIS	ANIMAIS
Gordura de coco Manteiga de cacau	Banha de porco Manteiga (do leite) Sebo de boi

Fonte: Feltre, 2001.

Do ponto de vista químico, verifica-se que os óleos são formados, principalmente, por ésteres de ácidos insaturados (ligações Carbono-Carbono com duplas ou triplas ligações), enquanto as gorduras são formadas por ésteres de ácidos saturados (ligações Carbono-Carbono com apenas ligações simples).

A **Tabela 2.4**, apresenta teores percentuais aproximados de ácidos graxos, saturados e insaturados em alguns óleos e gorduras.

Tabela. 2.4 – Teores percentuais aproximados de ácidos graxos, saturados e insaturados em alguns óleos e gorduras.



Fonte.: Feltre, 2001.

As duplas ligações existentes num óleo podem ser hidrogenadas, (reação de hidrogenação, com gás Hidrogênio + Níquel como catalisador) transformando-o em uma gordura. Esse é o princípio de fabricação das margarinas através de óleos vegetais.

Ácidos orgânicos servem como alimento para muitos microorganismos e são oxidados a dióxido de carbono e água. Acredita-se que a taxa de oxidação aumente na presença de ligações insaturadas, de acordo com a **Tabela 2.4**. A taxa de ataque biológico sobre ácidos graxos de alta massa molecular é frequentemente limitada pela sua solubilidade em água. Este é um problema particular em digestão de lodos, onde materiais gordurosos tendem a flotar, separando-se através de escumas (Sawyer, *et al*, 1994).

Nos processos de degradação biológica de substratos orgânicos, a cinética das reações envolvidas na metabolização das moléculas, é função, entre outras, do tamanho das cadeias de

carbono presentes, do número de ramificações e insaturações constituídas na molécula e da complexidade estrutural da mesma. Sendo assim, os ácidos graxos, compostos por longas cadeias alquílicas contendo insaturações (ceras e óleos), serão mais facilmente metabolizados por processos naturais biológicos do que àqueles de cadeias de mesmo tamanho, contendo apenas ligações carbono-carbono (C-C) simples (gordura animal). Geralmente as ligações insaturadas de compostos orgânicos são mais facilmente oxidadas por bactérias do que as saturadas, uma vez que as forças que envolvem uma ligação insaturada são menores (Sawyer *et al*, 1994).

Pode-se então classificar os ácidos graxos, quanto a sua facilidade de degradação biológica natural, em ordem crescente, começando pelas gorduras, margarina e óleos, conforme pode-se observar na **Tabela 2.4**.

- Reação de saponificação dos glicerídios

Na fabricação de sabões (**Figura 2.2**), os glicerídios reagem com bases fortes gerando como subproduto a glicerina, utilizada como umectante em sabonetes e cremes de beleza.

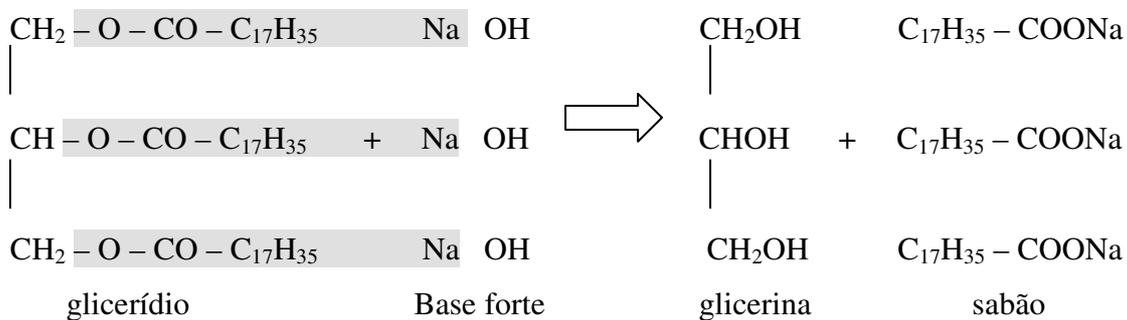


Figura. 2.2 – Reação de saponificação de um glicerídio.

Fonte: Feltre, 2001.

- Rancificação

A rancificação se compõe de reações complexas, provocadas por microorganismos e pelo oxigênio do ar, que acarretam a quebra da cadeia dos glicerídios, com formação de ácidos de cheiro rançoso (p.e. rancificação da manteiga).

- Aquecimento

Os óleos e gorduras se decompõem, sob aquecimento intenso, e, em particular, a glicerina dá origem à acroleína, conforme pode ser observado na **Figura 2.3**, sendo esta última uma das responsáveis pelo cheiro penetrante de óleo ou gordura queimados.

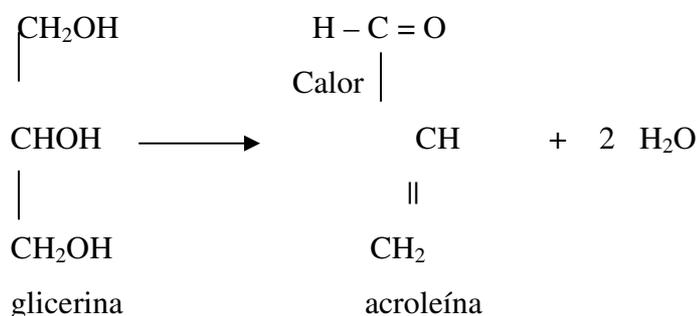


Figura. 2.3 – Obtenção da acroleína.

Fonte.: Feltre, 2001.

- Índices de óleos e gorduras

- Índice de saponificação – é o número de miligramas de KOH necessário para saponificar completamente 1 g de óleo ou gordura.
- Índice de iodo – é o número de gramas de iodo necessário para reagir com 100 g de óleo ou gordura. Quanto maior for o índice de iodo, maior será o número de ligações duplas existentes no óleo ou gordura.

Alguns exemplos podem ser observados na **Tabela 2.5** a seguir:

Tabela. 2.5 – Índices de saponificação e de iodo de alguns óleos e gorduras

	Índice de saponificação	Índice de iodo
Manteiga	210 a 235	25 a 50
Banha de porco	190 a 200	45 a 60
Óleo de algodão	190 a 200	100 a 120
Óleo de linhaça	190 a 195	175 a 180

Fonte: Feltre, 2001.

Através da **Tabela 2.5** podemos concluir, por exemplo, que o óleo de linhaça contém um número maior de duplas ligações do que a manteiga, por possuir este primeiro, um índice de iodo maior quando se comparando os índices de iodo de ambos. É importante aqui ressaltar

que, avaliando-se somente pelo aspecto da quantidade maior de insaturações contidas no óleo de linhaça, não podemos afirmar que o mesmo será mais facilmente oxidado de forma natural pelas bactérias do que a manteiga, pois a complexidade, número de ramificações e tamanho espacial do composto orgânico também é função da maior ou menor facilidade de degradação biológica natural.

2.2 - Problemas Operacionais Causados por Efluentes Contendo Óleos e Graxas

2.2.1 - Problemas operacionais em redes de esgotos

Efluentes das indústrias de alimentos, em geral, apresentam facilidade de degradação por via biológica, uma vez que a maior parte da carga a ser digerida é de natureza orgânica biodegradável. Contudo, tais efluentes apresentam freqüentemente, altos teores de lipídios (gorduras) que adsorvem na superfície do lodo microbiológico ativo, reduzindo significativamente a eficiência do tratamento biológico.

No preparo de alimentos, diversas são as operações que contribuem para a geração de efluentes que contribuem para a deficiência da atividade dos microorganismos nos tratamentos biológicos, tais como gordura animal, vegetal, detergentes e lubrificantes. Podemos citar como exemplos, entre outras, as lavagens e desinfecções freqüentes de equipamentos e utensílios de cozinha, a lavagem de pisos, quebra de embalagens contendo óleos e gorduras e a lubrificação de correias transportadoras. A deficiência na segregação de restos de alimentos, assim como a utilização atual de trituradores de alimentos em pias, contribui para a redução do tempo de residência do efluente nas caixas de gordura, obrigatória a todos os estabelecimentos que gerem efluentes que possam conter gorduras/óleos. Como consequência direta, há o aumento da carga orgânica lançada nas estações de tratamento biológico e/ou nas redes de esgotos a jusante.

Nas etapas de limpeza, o principal objetivo é a remoção de resíduos orgânicos e minerais aderidos às superfícies, sendo as proteínas, gorduras, amido e os sais minerais, os principais resíduos após a remoção dos sólidos de restos de alimentos.

A etapa de sanitização objetiva a eliminação de microorganismos patogênicos até níveis considerados seguros. A aplicação de soluções alcalinas tem o objetivo de remover resíduos gordurosos e protéicos das superfícies. Agentes ácidos, em menos freqüência, são aplicados quando existe a formação de incrustações minerais, sendo função do tipo de alimento.

As gorduras, em temperatura ambiente, encontram-se na forma sólida. Porém, em altas temperaturas se saturam rompendo-se ligações químicas e liquefazendo-se. Há assim uma

grande liberação de gordura quando, por exemplo, carnes gordas, tais quais as suínas, bovinas e de aves, são levadas a serem fritas ou assadas em fornos. Estas gorduras, depositadas em fritadeiras, assadeiras, bandejas e utensílios, serão posteriormente removidas através das lavagens e esterilizações destes, com detergentes, água quente, etc. Os frequentes processos de lavagens com água quente, ou seja, com temperaturas em torno de 80 a 90 °C, além de promoverem a desinfecção dos utensílios, facilitam a remoção de óleos e gorduras presentes nos mesmos. Quando gerados, estes efluentes gordurosos e quentes percorrem a superfície interna das tubulações da rede de esgotos, propiciando a remoção superficial das gorduras ali já depositadas, sob a forma sólida. À medida que estes efluentes perdem calor ou se resfriam, as moléculas de gordura ali presentes retornam à forma sólida, esclerosando as tubulações e contribuindo para os constantes entupimentos de pias, ralos e redes de esgotos. Erroneamente, a fim de promover a desobstrução das redes e tubulações de esgotos, constantemente introduz-se água quente às mesmas, ocasionado apenas a liquefação da gordura de um determinado ponto e a solidificação desta em outro local mais a diante, transferindo-se apenas o problema de um local para outro. Além disto, efluentes com temperatura acima de 40°C, provocam a destruição da microbiota presente nas caixas de gordura, nas redes de esgoto e nas estações de tratamento biológico.

Efluentes ácidos, tais como os gerados por máquinas de “Coca-Cola” também são bastante comuns em cozinhas industriais e devem ser neutralizados antes de chegarem às caixas de gordura, uma vez que os microorganismos que ali atuam não sobrevivem a meios muito ácidos ou alcalinos, apresentando sua máxima eficiência quando o pH do meio encontra-se em torno de 7 (neutralidade).

É fundamental ressaltar, que existe uma grande diversidade na utilização de produtos para limpeza em indústrias que geram resíduos/efluentes ricos em óleos e graxas, tornando-se necessário primeiramente, uma correta caracterização das águas de lavagem a fim de corrigir etapas preliminares à geração do efluente e determinar as etapas posteriores de pré-tratamento do mesmo.

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) ainda são poucas no país, devendo seu número aumentar nos próximos anos, através de sistemas de concessões a iniciativa privada. A grande extensão das redes coletoras de esgotos, sujeitas a vazamentos e entupimentos constantes, pode receber águas residuárias de uma grande variedade de fontes, sendo este um fator de dificuldade adicional para a operação das ETE.

Estima-se que cada R\$ 1,00 investido em saneamento básico pode gerar uma economia de até R\$ 5,00 nos gastos com saúde (Brasworld, 1998), o que representa uma economia substancial para um país onde apenas cerca de 10% dos esgotos sanitários são tratados.

Justamente por isto, o Brasil é considerado o maior mercado ambiental da América Latina, com potencial estimado em US\$ 30 bilhões (Brasworld, 1998). Paralelamente, a iniciativa da Agência Nacional de Águas (ANA) de cobrança pelo uso da água, transformando-a numa espécie de "commodity", deve contribuir significativamente para o aumento do interesse no setor.

- Redução e acúmulo de óleos e graxas em redes coletoras

Gorduras e proteínas presentes nos efluentes possuem um baixo coeficiente de biodegradabilidade (Vidal, 2000). Além disto, as gorduras podem solidificar a baixas temperaturas e causar problemas operacionais tais como entupimentos nas redes coletoras, no sistema de bombeamento do efluente e nas estações elevatórias, além de provocar o desenvolvimento de odores desagradáveis, representando também, um sério problema para os processos de digestão biológica nas ETE. Teores elevados de óleos e graxas (O&G) presentes no efluente, provocam a flotação do lodo, o desenvolvimento de lodos com diferentes características físicas ou pobres em atividade, ocasionando perda de biomassa do reator através de processo de arraste, diminuindo sua quantidade no interior do mesmo, assim como reduzindo a eficiência do tratamento biológico. Além do mais, óleos e graxas adsorvidos na superfície do lodo, podem limitar o transporte de substratos solúveis para a biomassa e conseqüentemente reduzir a taxa de conversão de substrato (Rinzema *et al*, 1994).

Segundo informações junto a CEDAE, Companhia Estadual de Águas e Esgotos, (empresa responsável pelo abastecimento de água e tratamento de esgotos no Estado do R.J.), as obstruções que ocorrem freqüentemente nas redes coletoras de esgoto, devem-se, exclusivamente ou em parte, ao acúmulo de gordura em coletores e poços-de-visita (PV), principalmente em áreas como o Centro da Cidade, onde a concentração de cozinhas industriais é muito grande. O problema pode tornar-se crítico quando, por sobrecarga ou obstrução parcial dos coletores, estes passam a operar em regime de conduto forçado com o nível do esgoto nos poços-de-visita superior à geratriz superior da tubulação. Neste caso, a gordura flota e fica retida no interior dos PV, formando cilindros de material compacto acumulado, verdadeiras "rolhas" com o diâmetro interno dos PV, e cuja altura é crescente com o passar do tempo. Se, por determinado motivo, o nível do esgoto diminui, este material se encaminha para o coletor, bloqueando-o.

A fim de se evitar tais problemas, diferentes métodos são empregados para remover óleos e graxas de efluentes. Unidades que promovam métodos físicos de remoção, empregados a montante de estações de tratamento biológico e redes receptoras de esgotos, tais

como caixas de gordura, separadores de óleo/água ou sistemas de flotação, não retém óleos e graxas emulsionados ou dissolvidos e, entrando estes, dentro dos sistemas de tratamento, provocam considerável inconveniência (Masse *et al*, 2001).

A adição de produtos biológicos em ETE acelera e aumenta a eficiência da digestão biológica nas mesmas, resultando em reduções de custo na operação da ETE. Normalmente, atinge-se valores de 40-60% no manejo e disposição dos biosólidos em sistemas de lodo ativados, com uma significativa redução na carga de aeração. Em lagoas assoreadas, o custo do tratamento pode ficar em até 1/3 do custo de dragagem mecânica, isto sem contabilizar o custo do gerenciamento do resíduo removido (Brasworld, 1998).

Uma importante observação a ser feita, está na remoção da gordura depositada em caixas de gordura, assim como do lodo excedente de ETE. Caminhões do tipo “limpa fossa” têm sido a opção, quase que exclusiva, utilizada pela maior parte dos condomínios, *Shopping Centers* e indústrias da cidade do Rio de Janeiro para a remoção destes resíduos. Misturada com o lodo de estações de tratamento de efluentes, a gordura é destinada à Estação de Tratamento de Esgotos da CEDAE, que, segundo as empresas que operam estes caminhões, é a entidade que recebe estes resíduos, para posterior tratamento em suas estações biológicas de efluentes, sendo estes resíduos controlados pela FEEMA- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente/RJ, órgão fiscalizador ambiental do também Estado, através do preenchimento de formulários. Através de informações obtidas na CEDAE, esta não recebe gordura proveniente de caixas de gorduras. No controle do lodo recebido, proveniente de caminhões do tipo “limpa fossa”, a CEDAE informa que analisa teores de óleos e graxas no resíduo (lodo), rejeitando-o caso este seja de proveniência industrial. A CEDAE também informa que não aceita lodo de ETE, caso sejam constatados quaisquer valores de óleos e graxas de origem mineral, porém não faz restrições para óleos e graxas de origem vegetal ou animal. Resíduos gordurosos, com teores de umidade acima de 70%, ou com teor de óleo maior do que 10% do seu peso, conforme DZ 1311.R4 da FEEMA-RJ, devem ser recolhidos pela empresa responsável pela coleta de lixo domiciliar da cidade; no caso do Rio de Janeiro, a COMLURB (Companhia de Limpeza Urbana da Cidade do Rio de Janeiro) e enviados para aterros sanitários. A dificuldade está na identificação e destinação adequada destes resíduos, uma vez que a logística que envolve uma adequada gestão ambiental neste caso, é bastante complexa.

Uma atuação pró-ativa e contínua na identificação e gestão dos aspectos ambientais que envolvem a questão, certamente identificaria e reduziria seus respectivos impactos, minimizando os danos, quase sempre irreversíveis, causados ao meio ambiente.

- Tratamento biológico/enzimático em redes coletoras de esgoto/caixas de gordura

Cidades que possuem regiões com alta concentração de restaurantes, apresentam problemas sérios de acúmulo de gorduras nas redes coletoras de esgotos. Nestas regiões, a espessura da gordura nas paredes internas das tubulações das redes pode sofrer um incremento de 15 a 20 cm, num intervalo de tempo de 60 dias (Brasworld, 1998).

O objetivo do tratamento biológico nas redes coletoras de esgotos é controlar os principais problemas:

- Controle de odores
- Geração de gás sulfídrico (H_2S)
- Acúmulo de óleos e graxas na tubulação e nos sistemas de bombeamento

O tratamento biológico se inicia diretamente nas redes coletoras acima dos pontos problemáticos e a aplicação dos agentes biológicos pode ser realizada por um dosador automático a bateria (Brasworld, 1998), conforme a **Figura 2.4**. O princípio de ação visa remover biologicamente o acúmulo de gorduras e sólidos orgânicos, para manter o perfeito escoamento dos esgotos e evitar entupimentos, de acordo com a **Figura 2.5**. Os odores e o H_2S são controlados impedindo a sua formação.



Figura 2.4 – Dosador automático de produtos biológicos diretamente na rede coletora.

Fonte.: Brasworld, 1998.

Foto 1 - Antes**Foto 2 - Depois (25/06/1998)****Figura 2.5** – Rede de esgoto, antes e depois do tratamento com agentes biológicos.

Fonte: Brasworld, 1998.

A gordura, que vem das pias de cozinhas, não pode ser lançada na rede coletora de esgoto, pois causa entupimentos. Para evitar isso, existem as caixas de gordura, que vão separar a gordura da água. Elas podem ser construídas em concreto ou em alvenaria de tijolo maciço revestida com argamassa de cimento, podendo ser confeccionadas em fibra ou

material plástico. Seu formato pode ser circular, quadrado ou retangular, devendo ser limpa freqüentemente.

A visualização da gordura acumulada em caixa de gordura, e proveniente de cozinhas industriais de restaurantes instalados dentro de um Shopping Center na cidade do Rio de Janeiro, pode ser observada através da **Figura 2.6**, onde a mesma é retirada através de sistema de sucção para um caminhão tipo “limpa-fossas”.



Figura 2.6 – Gordura acumulada em caixa de gordura, proveniente de restaurantes de Shopping Center (RJ), sendo removida por sucção para um caminhão tipo “limpa-fossas”.

Fonte: Autora, 2000.

As caixas retentoras de gordura são unidades destinadas a reter, na sua parte superior, gorduras, graxas e óleos contidos no esgoto, formando camadas que devem ser removidas periodicamente, evitando que estes componentes escoem livremente pela rede, obstruindo a mesma. No dimensionamento das mesmas, estas podem ser simples, duplas ou especiais, dependendo do número de cozinhas que irão atender. Devem ser divididas em duas câmaras, sendo uma receptora e a outra, vertedoura. Devem ainda ser separadas por um septo não

removível (NBR 8160, 1999). Através da **Figura 2.7**, pode-se observar uma caixa de gordura com a gordura excessiva, então depositada, sendo removida.



Figura 2.7 – Gordura depositada em caixa de gordura.

Fonte: Autora, 2000.

As caixas retentoras de gordura são utilizadas no tratamento preliminar de águas residuárias de cozinhas, curtumes, frigoríficos, laticínios, indústrias pesqueiras, alimentícias, de beleza, etc. O princípio se dá pela diferença de densidade entre a água e a gordura, conforme demonstrado na **Figura 2.8**.

Além disso, a caixa de gordura serve para recolher a gordura que deve ser tratada apropriadamente para evitar a poluição, já que a gordura é um poluente com natureza similar a do petróleo. O tratamento biológico cumpre todas essas funções “in-situ”.

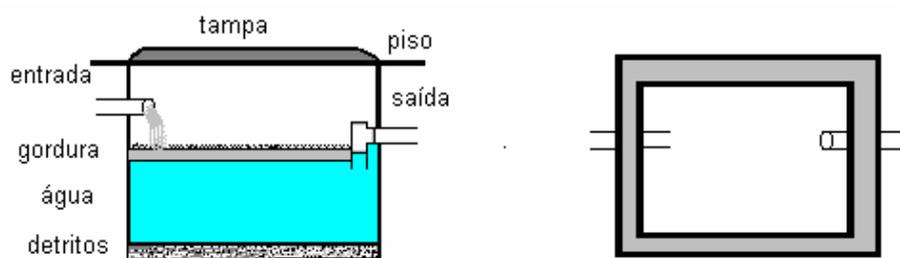


Figura 2.8 - Esquema de uma caixa de gordura (Vistas lateral e superior)

Fonte: Hábil Química, 2000.

- As funções de uma caixa de gordura são:

- ⇒ Separar a gordura da água - gordura em cima (sobrenadante) e água em baixo.
- ⇒ Evitar ao máximo que a gordura seja arrastada para fora da caixa, podendo ocasionar entupimentos nas tubulações após a caixa e redução da atividade microbiológica a jusante.
- ⇒ Reter a gordura para ser consumida pelos microorganismos.
- ⇒ Sedimentar sólidos no fundo da caixa (plástico, metal e resíduos alimentares).
- ⇒ Escoar para fora da caixa somente água suja com detergente.

O cálculo do tamanho adequado de uma caixa de gordura encontra-se em detalhes no Anexo I, e para tal, necessita-se obter algumas informações fundamentais, tais quais o número de refeições servidas por dia no estabelecimento (edifício, restaurante, indústria, casa, etc), uma vez que o efluente ali gerado, em grande parte, deve-se a lavagem de utensílios de cozinha, pratos e pisos, que concentrarão mais ou menos gorduras ao efluente.

2.2.2 - Opções de reutilização e reciclagem

2.2.2.1 - *Reciclagem de Óleo de Cozinhas Industriais*

Atualmente, já se encontram disponíveis iniciativas ecologicamente corretas a fim de se direcionar óleo vegetal e animal já processados. Óleos provenientes de frituras e do cozimento de alimentos gordurosos, tais como carnes e seus derivados, podem e devem ser recolhidos, quando deixam de oferecer propriedades e características saudáveis a ingestão humana. O óleo vegetal, após ser submetido a elevadas temperaturas, apresenta alterações, que geram substâncias carcinogênicas, sendo esse o principal motivo para não ser reutilizado, acarretando a necessidade de descarte. Porém, estes óleos, já inservíveis para o consumo por ingestão humana, são insumos para a fabricação de diversos outros produtos, também de consumo, tais quais cremes de beleza, sabões, ração animal, massa para fixação de vidros e outras inúmeras utilizações ainda pouco exploradas.

Galões de plásticos, devidamente identificados, podem ser disponibilizados gratuitamente para as empresas geradoras do óleo a ser descartado, por empresas recolhedoras e centralizadoras deste resíduo (MBR, 2003). A frequência de recolhimento e troca dos galões contendo o óleo descartado por novos vazios, assim como o custo para tal, é função da quantidade gerada em cada estabelecimento. O custo atual deste processo está em torno de R\$ 0,45/litro de óleo descartado, podendo o mesmo também ser trocado por outras mercadorias, tais como detergentes, panos utensílios de cozinha, sabão, etc, com a empresa

recolhedora, como uma forma de escambo. O óleo descartado e recolhido é então revendido para empresas de sabões, de beleza, e para as demais indústrias já mencionadas acima, entre outras (MBR, 2003).

Os grandes potenciais de fornecimento deste tipo de resíduo, encontram-se nas redes de “Fast-Food”, cozinhas e restaurantes industriais em geral, onde o número de refeições servidas diariamente é bastante elevada e rica em alimentos com gordura (Oliveira, 2002).

Iniciativas no sentido de incentivar o recolhimento de óleos vegetais inservíveis em restaurantes industriais, geralmente provenientes de fritadeiras, têm sido observadas em empresas e indústrias geradoras de efluentes gordurosos. Sejam através de palestras informativas direcionadas à equipe que trabalha no preparo dos alimentos, nos restaurantes industriais, geralmente ministradas por fabricantes de produtos biológicos e enzimáticos como uma forma de marketing, ou sejam pelas necessidades de implementação de processos de gestão ambiental, dentro das próprias empresas, na busca de certificações de qualidade ambientais.

2.2.2.2 - Biodiesel

A reciclagem de resíduos de frituras vem ganhando espaço investigativo no Brasil o que leva ao surgimento de novas proposições para o seu reciclo, destacando-se, entre outros, a produção de ésteres metílicos (biodiesel).

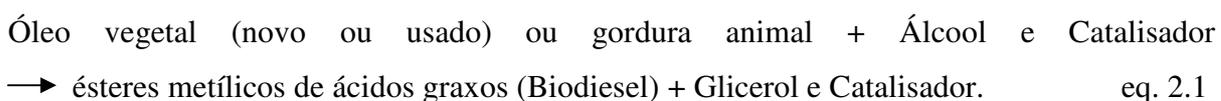
O biodiesel, combustível de grande relevância ambiental e fonte estratégica de energia renovável, em substituição ao óleo diesel de derivados de petróleo, está sendo testado no Brasil com a finalidade de substituir o óleo diesel, tanto em uso veicular quanto na geração de energia elétrica. Entre outros objetivos, visa-se identificar a viabilidade técnico-econômico-ambiental dos óleos vegetais disponíveis no mercado nacional, tanto virgens quanto usados, assim como de gordura animal, matérias-primas residuais, de baixo custo, oriundas das caixas de gorduras e das fossas sépticas de restaurantes, que têm sido depositadas em aterros sanitários ou em estações de tratamento de efluente cuja degradação biológica é lenta (Barros, 2003).

Nos Estados Unidos, o "biodiesel" tornou-se o primeiro combustível alternativo a atender as exigências do Clean Air Act Amendments de 1990, nos testes para verificação dos efeitos sobre a saúde humana, não indicando toxicidade à exposição às emissões resultantes da combustão do biodiesel (Icepa, 2003).

Além de se reduzir a competição sobre a oferta atual, basicamente usada com finalidade alimentar, irá se reduzir, reutilizar, reciclar e reaproveitar energeticamente os rejeitos de óleos

e gorduras já utilizados e atualmente sem destinação ambientalmente adequada, permitindo-se a criação e a elaboração de um manual sobre o processamento de todos os tipos de óleos e gorduras analisados (Oliveira, 2002).

Combustível limpo, o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais, novos ou usados, ou gorduras animais, através do processo de transesterificação ou alcoólise. Este processo consiste na linearização da molécula tri-dimensional do óleo ou gordura, tornando-a similar à do óleo diesel, assim como na redução da acidez e no deslocamento de glicerol pela ação do álcool utilizado (Oliveira, 2002), segundo a reação da equação 2.1.



As reações de obtenção do biodiesel ocorrem em temperatura ambiente e pressão atmosférica, e, como em qualquer processo, requerem monitoramento das eficiências de conversão e controle de qualidade dos produtos obtidos.

A oferta de matéria-prima, o desenvolvimento de mercados para os sub-produtos (ou derivados) do processo, o subsídio cruzado com o qual o óleo diesel (concorrente direto do biodiesel) conta atualmente, resolução na emissão de poluentes, a possibilidade do uso de catalisadores nos veículos ciclo diesel, redução na importação de petróleo e derivados, exportação de créditos de carbono relativos ao (Protocolo de Kyoto) o Efeito Estufa, entre outros, são questões ainda a serem debatidas (Oliveira, 2002).

O biodiesel funciona como um substituto do diesel, mas reduz em 78% a emissão de gás carbônico, em 98% a de enxofre e em 50% a de material particulado (fumaça preta). Diminui ainda os níveis de metano, gás eliminado durante a decomposição da gordura hidrogenada, cujo impacto para a atmosfera é 21 vezes maior que o provocado pelo CO₂. O biodiesel é ainda biodegradável, no caso de ocorrência de vazamentos, e não exige a adaptação do motor. O potencial de redução de emissões de gases do efeito estufa é de 78%, quando comparado à queima de óleo diesel (Oliveira, 2002).

Utilizando-se vários outros tipos de óleos vegetais de baixo valor comercial (p.e: mamona), poderá se reduzir consideravelmente o consumo anual de óleo diesel do Brasil, de cerca de 40 bilhões de litros, e a quantidade de gás carbônico lançada na atmosfera, que chega a 70 milhões de toneladas (Oliveira, 2002). Destes 40 bilhões de litros de óleo diesel consumidos no Brasil, 10% são importados já refinados e outros 20% refinados aqui, do petróleo importado, enquanto a produção de óleos vegetais é de 3,5 bilhões de litros (Oliveira, 2002).

Além de diversos esforços paralelos de Órgãos Governamentais e privados, a Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro (COMLURB) está disponibilizando caminhões para que o combustível seja testado em campo, assim como está iniciando a plantação de oleaginosas nos aterros sanitários para produzir o combustível. Um outro projeto de importância e de base para a implementação do biodiesel no Brasil, foi realizado pela Fundação Núcleo de Desenvolvimento Industrial do Estado do Ceará (NUTEC) no decorrer da década de 1980, que chegou a produzir querosene de aviação a partir de óleos vegetais.

Recentemente, o governo federal lançou o Programa Combustível Verde-Biodiesel, com o objetivo de estimular o consumo do biodiesel. Testes para a viabilidade do projeto estão sendo feitos em uma planta-piloto em Mossoró (RN), cuja unidade já demandou R\$ 5 milhões em investimentos. Utilizando inicialmente a mamona como matéria prima, a unidade entrará em operação a partir de 2005, com uma capacidade de produção de 5,6 mil l/dia de biodiesel, sendo um grande ponto de partida para que projetos, utilizando matéria-prima já utilizada, sejam também implementados (Oliveira, 2003).

Empresas do setor privado participam do projeto fornecendo a matéria-prima (óleos vegetais usados e gordura animal), realizando a coleta dos 25 mil litros mensais de óleo de fritura usados doados pelos 40 restaurantes próprios da rede McDonalds, pré-purificando este insumo e o fornecendo a COPPE (UFRJ-RJ) para produção, em sua planta de beneficiamento ainda em fase de testes, com capacidade para 5,5 milhões de litros mensais de biodiesel (Oliveira, 2002).

2.2.2.3 - Sabões e detergentes

Os óleos e gorduras descartados também podem ser utilizados como matéria-prima para a fabricação de sabões e detergentes, entre outros, sendo estes de grande interesse econômico para as indústrias correlatas.

Segundo Allinger (1978), os sabões e os detergentes são compostos de moléculas que contêm grandes grupos hidrocarbônicos, ou grupos hidrofóbicos (que não possuem afinidade com a água), e um ou mais grupos polares, os grupos hidrofílicos (que possuem afinidade com a água). As partes apolares de tais moléculas (cadeia carbônica longa) dissolvem-se em gorduras e óleos, e as porções polares (grupo carboxílico, - COO⁻) são solúveis em água, conforme **Figura 2.9**:

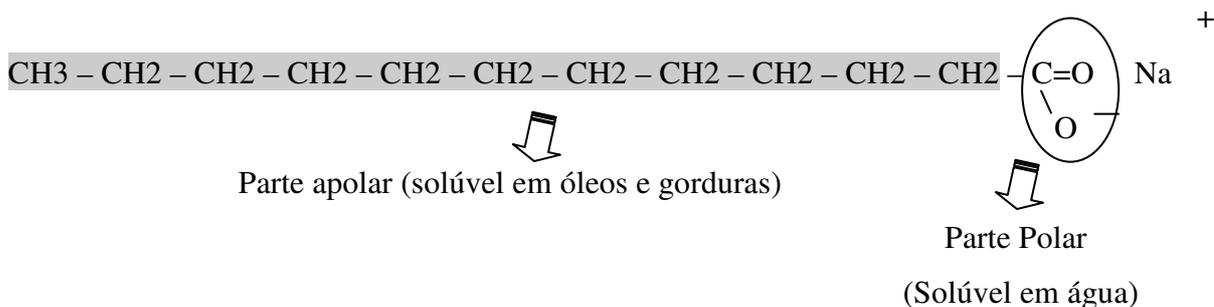


Figura 2.9 – Representação da fórmula estrutural de um sabão.

Fonte: Allinger, 1978.

A fabricação de sabões e de detergentes biodegradáveis encontram-se com mais detalhes no anexo II, tendo como destaque a utilização de detergentes enzimáticos na pré-hidrólise das gorduras e dos óleos presentes em efluentes.

Existem inúmeras maneiras viáveis e necessárias de se reduzir a utilização de detergentes e desinfetantes, que sejam prejudiciais ao meio ambiente, utilizando-se de matéria prima natural e de baixo custo. Um grande exemplo destas está nos óleos vegetais usados provenientes de frituras e nas gorduras provenientes de caixas de gordura, cuja problemática encontra-se na logística para a segregação, recolhimento e destinação adequada destes resíduos. A falta de uma conscientização ambiental, aliadas a uma dificuldade de espaço físico para disposição adequada dos mesmos, nos estabelecimentos geradores, contribui para a destinação incorreta destes resíduos, geralmente em locais proibidos, tais como encostas de rios, lixões a céu aberto, valões, etc. Outra forma de disposição muito comum destes resíduos é o despejo diretamente na rede pública de esgotos. Este procedimento causa a morte dos microrganismos naturais e nativos, principais responsáveis pela degradação natural da matéria orgânica presente nos efluentes, e normalmente encontrados desde as tubulações próximas a geração destes efluentes, até e inclusive, aos corpos hídricos receptores.

2.2.3 - Legislação

De acordo com a Resolução nº 20 do CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 1986), as águas são classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes. Os efluentes líquidos não deverão conferir ao corpo hídrico receptor, características em desacordo com os padrões de qualidade de água atribuídos aos diversos usos previstos para o corpo d'água. Os limites de lançamento podem variar de acordo com o corpo hídrico receptor, que é classificado de acordo com os órgãos fiscalizadores locais e de acordo com as classes acima mencionadas.

Os limites de lançamento para efluentes líquidos no Estado do Rio de Janeiro são estabelecidos pela FEEMA, órgão de fiscalização ambiental competente, e apresentados através dos principais parâmetros de caracterização dos mesmos, conforme **Tabela 2.6**.

Em relação à implementação de processos de remoção de despejos líquidos gordurosos, estão os estabelecimentos que gerem efluentes, obrigados a instalação de caixas coletoras de gorduras e/ou separadoras de água e óleo, sendo estes de origem predial ou industrial, através do DECRETO Nº 553, de 16 de janeiro de 1976 e seu anexo, que aprova o Regulamento dos Serviços Públicos de Abastecimento de Água e esgotamento Sanitário do Estado do Rio de Janeiro, a cargo da Companhia Estadual de Águas e Esgotos – CEDAE.

Para o esgotamento de efluentes de estabelecimentos prediais em Zonas desprovidas ou não de Rede Pública de Esgotos Sanitários, no Capítulo II, Das Instalações Prediais, Art. 64, do Decreto Nº 553, lê-se: “Os esgotos que contiverem resíduos gordurosos serão conduzidos para caixa de gordura instalada em área de uso comum, com acesso por área de condomínio ou, em casos especiais, em locais a critério da CEDAE”. No Art. 91 do mesmo Decreto, e para áreas desprovidas de Rede Pública de Esgotos Sanitários lê-se “Os esgotos de cozinha deverão passar por caixa de gordura antes de serem encaminhados às fossas sépticas ou outros dispositivos de tratamento”.

A legislação brasileira, porém, quanto à obrigatoriedade da construção de caixas de gorduras, não faz menção as suas dimensões mínimas, dimensões estas que deveriam se basear no volume máximo de efluente gerado “*per capita per dien*”, a fim de se garantir integralmente a inexistência de sistemas de pré-tratamento sub-dimensionados, ocasionado problemas de entupimentos das redes de esgotamento sanitário, alagamentos de galerias e dificuldade de digestão biológica nas ETE receptoras.

A LEI Nº 3843, de 24 de maio de 2002, do Estado do Rio de Janeiro, nos seus art. 1º, 2º, 3º e Parágrafo único, obriga os estabelecimentos que tiverem ou que vierem a implantar cozinha comercial ou cozinha profissional com vazão média do efluente igual ou superior a 20 m³/dia e/ou prepararem 800 ou mais refeições por dia, para atender funcionários internos e/ou externos, a obterem licença ambiental. Ficam proibidas instalações que não tiverem controle dos efluentes líquidos, tais como fossa séptica, filtro biológico e caixa de gordura, quando instalados em locais onde não exista rede pública de esgotamento sanitário, devendo o estabelecimento apresentar comprovante de manutenção por firma responsável.

Tabela 2.6 – Parâmetros de controle e respectivos limites e/ou condição para lançamento de efluente em corpo receptor.

Parâmetros	Limite e/ou condição de lançamento de efluente
DBO ₅ [*]	- Remoção maior ou igual a 90 %, para cargas iguais ou superiores a 100 kg/dia, e - Remoção maior ou igual a 70 %, para cargas inferiores a 100 kg/dia.
DQO [*]	400 mg/L
Óleos e Graxas	- Óleos vegetais e gorduras animais, até 30 mg/L - Óleos minerais, até 20 mg/L
Detergentes	2 mg/L
pH	entre 5,0 e 9,0
Temperatura	inferior a 40 °C
Materiais Sedimentáveis	até 1ml/l em teste de uma hora em cone Imhoff

Fonte: FEEMA, NT-202.R-10 (1986).

(*) FEEMA, DZ-205.R5 (1991).

A legislação brasileira obriga à coleta de todos os óleos usados, a qual só pode ser realizada por empresas credenciadas pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, e devidamente licenciadas pelos órgãos de proteção ambiental do Estado onde são gerados. Porém, esta não faz menção aos óleos vegetais e animais, só fazendo restrições aos óleos minerais usados (p.ex.: lubrificantes), por serem considerados produtos perigosos e por apresentarem toxicidade. Conforme a norma ABNT 10004 e a Resolução CONAMA 9/93, é crime ambiental não só descartar óleo mineral na Natureza, como também comercializar, fornecer, transportar, queimar ou dar outro destino que não a reciclagem através do rerrefino. Tais crimes estão capitulados na Lei nº 9.605/98, Seção III, Artigos 54 e 56, bem como no Decreto Federal nº 3.179, Seção III, Artigos 41 e 43. O rerrefino restabelece as condições do óleo mineral lubrificante básico, cuja qualidade é tão boa ou melhor do que o básico de primeiro refino. Similarmente aos óleos rerrefinados, os óleos vegetais usados, por possuírem utilizações nas áreas de fabricação de cosméticos, sabões e, mais recentemente, na fabricação de combustíveis, devem retornar ao mercado, gerando empregos, economizando divisas e evitando a poluição ambiental

2.3 – Atuação de Enzimas em Compostos Orgânicos

A decomposição bioquímica ou biológica das substâncias ou produtos orgânicos é chamada de biodegradação ou biodegradabilidade.

Todas as substâncias orgânicas formadas naturalmente podem, em maior ou menor grau, sofrer decomposição biológica. Mesmo as mais recalcitrantes – como a celulose e a lignina – sofrem uma lenta degradação. Desta forma, verifica-se que qualquer substância orgânica componente de um ser vivo pode vir a se constituir em fonte energética para outro organismo (Braile *et al*, 1979).

Todos os seres vivos são formados por moléculas orgânicas. Para haver biodegradação de um determinado material orgânico é necessário que a célula viva possua uma substância específica destinada à sua decomposição. E nesse sentido, admite-se que todas as substâncias e compostos naturalmente elaborados pelas células, possuam tais substâncias decompositoras denominadas enzimas.

Quimicamente, as enzimas podem ser proteínas simples, isto é, quando hidrolisadas dão apenas aminoácidos, ou conjugadas, quando possuem uma parte não protéica chamada co-enzima.

Em relação à ação exercida pelas enzimas, pode-se dizer que, de uma maneira geral, existem dois tipos principais: as hidrolases (exoenzimas) e as desmolases (endoenzimas) (Braile, 1979).

As hidrolases promovem a transformação de moléculas complexas em cadeias mais simples ou então, solubilizam algumas partículas orgânicas propiciando a sua absorção pela membrana da célula.

As desmolases atuam no interior da célula, sendo responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos de onde provém a energia para os processos vitais.

A demanda por enzimas de uso industrial, principalmente aquelas com origem microbiana, é crescente devido a sua aplicação em uma enorme variedade de processos. Reações mediadas por enzimas são alternativas eficazes a métodos químicos, geralmente dispendiosos. As enzimas têm grande utilização em diversas áreas, como indústrias de alimentos, farmacêuticas, de detergentes, têxteis e cosméticas. As propriedades hidrolíticas de enzimas como proteases, amilases e lipases encaixam-se perfeitamente nos usos e requerimentos supracitados (UFRGS, 2003).

Alguns dos motivos pelos quais a utilização de tratamento enzimático na degradação de compostos orgânicos tem sido vista com interesse, são citados (Karam & Nicell, 1997):

- há um reconhecimento crescente da capacidade das enzimas em atuar sobre poluentes específicos;
- uma vez que se tem aumentado a taxa de introdução de poluentes orgânicos xenobióticos e recalcitrantes no meio ambiente, diminui-se a eficiência de tratamento por processos convencionais biológicos ou químicos;
- recentes avanços na biotecnologia permitiram a produção de enzimas, viáveis econômica e tecnicamente, uma vez que foram desenvolvidos procedimentos de isolamento e purificação de microorganismos.

As enzimas são catalisadores biológicos e que, quando utilizadas no tratamento de efluentes, podem fornecer várias vantagens (Karam & Nicell, 1997):

- facilidade e simplicidade no controle do processo;
- aplicação em processos com alta ou baixa concentração de poluentes;
- não há efeito de choque por carga de poluentes;
- operação em amplas faixas de pH, salinidade e temperatura;
- não existe a necessidade de aclimação da biomassa.

Porém, a utilização de enzimas em tratamento de efluentes também apresenta alguns inconvenientes, tais como: suscetibilidade ao ataque por proteases, instabilidade térmica, impossibilidade de separação e reutilização do catalisador livre ao final da reação e inibição da atividade (Crecchio *et al*, 1995). Entretanto, o custo elevado tem sido o fator primordial nas dificuldades de implementação de tecnologias ambientais com aplicação de enzimas.

Um estudo de biodegradação de um efluente de uma fábrica de óleo de oliva, foi realizado utilizando-se a espécie *Penicillium* P4, isolada deste. Com uma DQO inicial de 114.000 mg de O₂/L, o efluente foi incubado e, após 20 dias a uma temperatura de 28°C, foi observada uma redução de 61% na DQO inicial do efluente.

2.3.1 Lipases

As lipases (glicerol éster hidrolase) são um grupo de enzimas hidrolíticas que atuam na interface orgânica-aquosa, catalisando a hidrólise de ligações éster carboxílicas presentes em acilgliceróis para liberar ácidos orgânicos e glicerol (Jaeger *et al*, 1994).

As lipases encontram-se amplamente distribuídas na natureza em animais, vegetais e microorganismos, tendo recentemente crescido muito o interesse pelas lipases microbianas, pelo grande desafio e necessidade de se encontrar lipases com características diferentes das já reportadas na literatura (Macre & Hamond, 1985; Stead, 1986; Hou & Johnson, 1992). Perspectivas científicas e comerciais promissoras seriam abertas, com a descoberta de novas lipases, a partir da seleção de microorganismos, com características interessantes e desejáveis (estabilidade a altas temperaturas e pH, alta especificidade e enancioseletividade) (Bjorkling *et al*, 1991).

As enzimas de interesse industrial, em especial as lipases, são capazes de catalisar reações específicas de hidrólise de triacilgliceróis, seus substratos de cadeia longa, o que confere a elas grande potencial para aplicações diversas, tais como a hidrólise de lipídeos em efluentes gordurosos. Com base nesta propriedade, as lipases têm como definição serem “hidrolases de ésteres que contém ácidos graxos de cadeia longa” (Saxena *et al*, 1999).

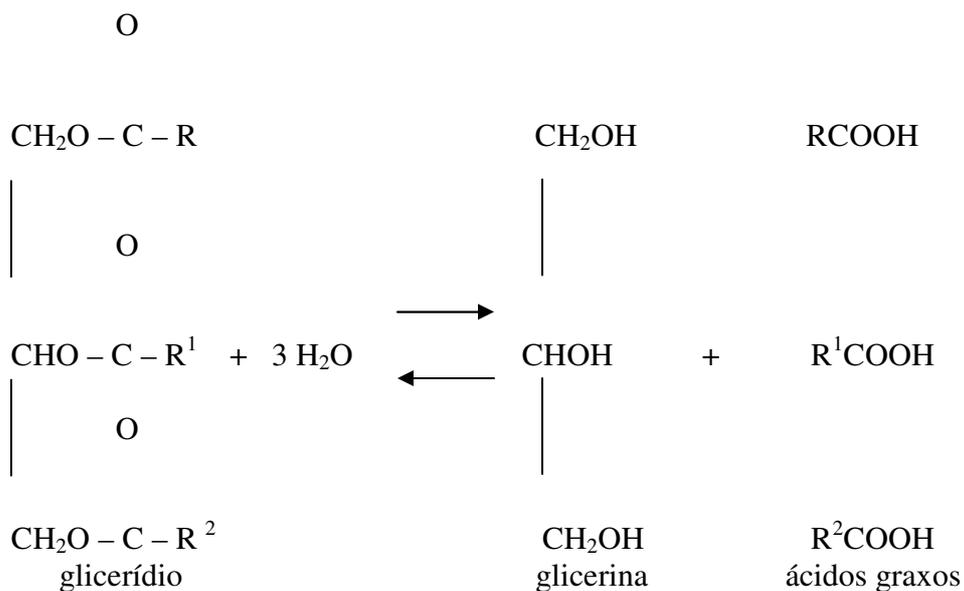
A hidrólise de um efluente com concentrações iniciais de óleos e graxas de 830 mg/L e com uma concentração de um preparado líquido enzimático de 0,5% (v/v), foi conseguida de maneira satisfatória, após 12 horas a temperatura de 35°C (Teixeira, 2001).

A função biológica destas enzimas é basicamente catalisar a hidrólise de triglicerídeos insolúveis para gerar ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis e glicerol. Porém, a maioria das lipases pode exercer sua atividade invertida, caso as condições do meio sejam de água restringida, isto é, podem gerar, entre outras, reações de esterificação e transesterificação (Teixeira, 2001). A **Figura 2.10** exemplifica as reações catalisadas pelas lipases.

São muitas as aplicações da lipase na indústria óleoquímica, sendo que o emprego de biocatalisadores reduz os gastos com energia e minimiza a degradação térmica dos compostos, quando comparado às vias químicas tradicionais (Hoq *et al*, 1985).

Na hidrólise química de óleos e graxas, através do processo industrial convencional, são utilizadas temperaturas e pressões extremamente elevadas. A eficiência do processo é da ordem de 96%, obtendo-se como resultado, as fases oleosa e aquosa que são separadas por processo de destilação. As perdas da qualidade e de rendimento dos produtos são inconvenientes deste processo e são resultados das altas temperaturas empregadas. Há também a formação de ácidos graxos escuros, que sofrerão posteriormente redistilação para separação dos sub-produtos e para remoção de sua cor (Lienfield, *et al*, 1984).

Hidrólise e Síntese



TRANSESTERIFICAÇÃO

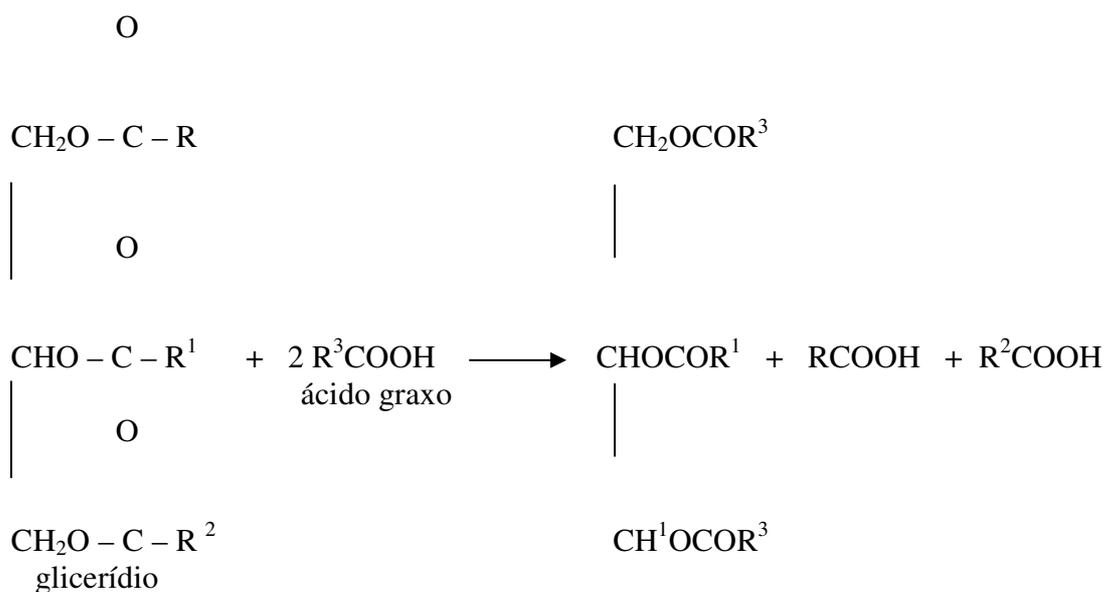


Figura 2.10 - Exemplos de reações de triacilgliceróis catalisadas por lipases

Fonte: Santaniello *et al.*, 1993.

Uma vez que a hidrólise enzimática ocorre sob condições brandas, esta pode ser vista como uma tecnologia bastante promissora na obtenção de ácidos graxos. Na hidrólise de óleos e graxas, o procedimento usual, utilizando-se a lipase como catalisador da reação, é de

misturar a gordura com a lipase solubilizada em água (Teixeira, 2001). Uma vez que o custo do processo enzimático, para a hidrólise de óleos e graxas, ainda é elevado, busca-se, constantemente, processos de produção de enzimas a custos mais reduzidos.

A aplicação da lipase no tratamento de efluentes ricos em lipídeos foi estudada, tendo sido a lipase produzida a partir do cultivo de *Pseudomonas aeruginosa*, isolada de uma amostra de efluente de restaurante, em um meio sintético a base de 1% p/v de glicose como fonte de carbono. A enzima (3,5 U/mL) foi adicionada a um efluente de restaurante com teor de lipídeos de 98 mg/L, na proporção de 1:1 e incubada em “shaker” a 37°C. Nas primeiras 24 horas, o teor de lipídeos foi reduzido em 70%, e após 48 horas, não foi mais detectado. Num experimento paralelo conduzido nas mesmas condições, porém sem a adição da enzima (branco), após 48 horas foi observado apenas 4% de redução do teor de lipídeos (Dharmsthiti & Kuhasuntisuk, 1998).

Em um efluente de matadouro, foi realizado um pré-tratamento enzimático com enzima lipase de origem animal (lipase pancreática – PL250), a fim de se avaliar o aumento da DQO solúvel e a redução no tamanho das partículas de gordura (Masse *et al*, 2001). O efluente de matadouro, que continha 2,5 g/L de gordura, apresentou uma redução no tamanho médio de suas partículas, após 4 horas de um pré-tratamento com PL250. A razão entre o diâmetro final e o diâmetro inicial das partículas variou entre 0,71, com a aplicação de 25 mg/L de PL250, e 0,32, com 250 mg/L de PL250. A DQO solúvel não apresentou aumento significativo em decorrência do pré-tratamento, indicando que a mesma pode não ser considerada um bom indicador da hidrólise enzimática. Segundo os autores, este fato deve-se a processos de adsorção/dessorção da lipase na superfície das partículas de gordura.

Pode-se assim afirmar que é grande a potencialidade de utilização da lipase no tratamento de efluentes gordurosos, uma vez que sua especificidade e capacidade de hidrolisar gorduras que estejam presentes nesses efluentes são elevadas.

2.4 - Processos Biológicos

Os processos metabólicos, aeróbios ou anaeróbios, se diferem pela forma de utilização do carbono orgânico como substrato. Os contaminantes utilizados como substratos primários são concomitantemente fontes de energia e de carbono para os microorganismos. Os substratos secundários não fornecem energia suficiente para sustentar a população microbiana, sendo necessária a presença de um substrato primário, cujo processo de biodegradação gere enzimas capazes de biodegradar o substrato secundário em um processo de cometabolização.

Os processos anaeróbios baseiam-se na utilização de microorganismos na ausência de oxigênio livre, para degradação de matéria orgânica (substrato). Nestes processos de degradação, ocorrem diversas reações químicas, enzimáticas e microbiológicas, onde as dimensões das partículas são reduzidas, tornando-as solúveis, ou seja, cadeias moleculares ou ligações triplas e duplas existentes são quebradas. Como produtos finais destes processos, obtém-se em anaerobiose, gás metano e compostos inorgânicos, incluindo a amônia e o dióxido de carbono (McCarty, 1982). No caso de processos aeróbios, onde os microorganismos presentes utilizam-se do oxigênio livre para a digestão (degradação) do substrato, são produzidos: água, dióxido de carbono assim como compostos inorgânicos.

É muito grande o número de espécies de microorganismos que coexistem em sistemas anaeróbios/aeróbios, porém os principais microorganismos que atuam no processo aeróbio são as bactérias (Malina, 1992). A capacidade de uma bactéria decompor um determinado substrato é específica, e depende principalmente das enzimas que esta é capaz de sintetizar. Responsáveis pelas reações do processo de decomposição, as enzimas apresentam também alto grau de especificidade.

A eficiência de cada reação, o equilíbrio entre as diversas espécies e entre os grupos de bactérias presentes no sistema, é que vão determinar a eficiência global de conversão da matéria orgânica (substrato) em produtos estabilizados (Lema *et al*, 1991). A velocidade do processo será influenciada pela velocidade de cada reação, e as reações mais lentas, denominadas de etapas limitantes, irão determinar a velocidade da reação global (Pavlostathis *et al*, 1991).

A degradação da matéria orgânica (substrato) pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias. Em condições aeróbias, os microorganismos precisam de oxigênio para respiração celular e metabolização do substrato orgânico, sendo o oxigênio o acceptor final de elétrons. Em condições anaeróbias, as atividades biológicas se dão sem a presença de ar. As reações anaeróbias podem ser divididas em respiração anaeróbia e fermentação. Na respiração anaeróbia, são utilizados como aceptores de elétrons, os nitratos, sulfatos e dióxido de carbono. Na fermentação, os compostos orgânicos são tanto doadores como receptores de elétrons (Schmidt, 2000).

As reações de oxidação podem ser realizadas em presença de oxigênio livre ou na sua ausência (Braile *et al*, 1979). A principal característica dessas reações é a retirada de hidrogênio (ou de elétrons) do composto e não necessariamente, a adição de oxigênio. O hidrogênio retirado da molécula é transferido a outro composto, que é o oxidante. É portanto, uma reação de oxi-redução

Geralmente, referindo-se a um processo biológico, a equação é assim simbolizada:



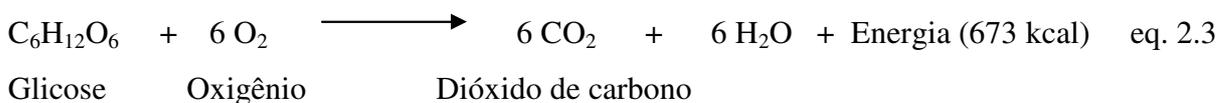
Onde:

A.H₂ = composto redutor (o que vai ser oxidado) ou doador de hidrogênio (elétron);

B = composto oxidante (o que vai ser reduzido) ou acceptor de hidrogênio.

Quando o composto acceptor de hidrogênio é o oxigênio molecular, a respiração é chamada aeróbia; quando o acceptor não é o oxigênio, mas um outro composto qualquer, a respiração é denominada anaeróbia.

De modo simplificado, o processo respiratório aeróbio pode ser expresso pela seguinte reação química:



A respiração constitui uma reação pela qual a energia armazenada nas moléculas orgânicas é liberada. Passa-se de altos níveis energéticos para níveis mais baixos, sendo então feita a sua eliminação ao meio.

Os compostos orgânicos são instáveis face à presença de microorganismos que os possam utilizar como alimento. O grau de instabilidade de um composto orgânico depende da maior ou menor frequência de enzimas capazes de catalisar a sua decomposição.

O resíduo orgânico, portanto, para ser decomposto por atividade biológica, deve servir como alimento ou fonte produtora de energia ao organismo, o que implica na existência de uma enzima necessária a sua decomposição. A esse respeito, verifica-se que nenhum organismo vivo possui necessariamente uma carga enzimática capaz de decompor moléculas orgânicas inexistentes na natureza viva (Braile *et al*, 1979). Tal é o caso de muitos detergentes sintéticos, tipo ABS. No entanto, existem muitos compostos conhecidos como tóxicos que, por serem sintetizados biologicamente, podem sofrer biodegradação, tais como, fenóis, cianetos, etc.

Os compostos minerais – excetuando a amônia, os nitritos, etc., que são utilizados em reações quimiossintetizantes, bem como os orgânicos sintéticos já referidos – tendem a acumular-se no meio ambiente, o que representa quase que um bloqueio no ciclo de certos elementos como o do carbono, por exemplo (Braile *et al*, 1979).

Na **Tabela 2.7**, um quadro resumo das formas de metabolismo descritas com doadores e aceptores de elétrons e produtos finais, na biodegradação de substratos orgânicos, é apresentado (Suthersan, 1998 in Schmidt, 2000).

Tabela 2.7 – Quadro resumo das formas de metabolismo da degradação biológica de substratos orgânicos.

Forma de Metabolismo	Doador de elétrons (reductor)	Receptor de elétrons (oxidante)	Produtos Finais
Respiração Aeróbia		O ₂	CO ₂ , H ₂ O
Respiração Anaeróbia	Substratos Orgânicos (proteínas, gorduras, carboidratos, benzeno, tolueno, fenol, tricloroetileno)	NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ , CO ₂	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻ S ²⁻ , CO ₂ , H ₂ O, Cl ⁻
Fermentação		Compostos	Compostos

Fonte: Suthersan, 1998.

Uma das desvantagens da degradação biológica, via condições anaeróbias, é o fato de que alguns subprodutos são mais nocivos que o original (Gusmão, 1999). Além de serem mais lentos que os processos aeróbios, as técnicas de estimulação e otimização são ainda pouco aplicadas e conhecidas, e não são, portanto, objeto desta pesquisa.

Na **Tabela 2.8**, podemos apresentar as principais vantagens e desvantagens dos sistemas aeróbios naturais de biodegradação, comparadas aos sistemas anaeróbios.

Tabela 2.8 – Vantagens e desvantagens dos processos aeróbios naturais.

Vantagens
<ul style="list-style-type: none"> • As bactérias aeróbias propiciam a partida do processo de forma rápida, mesmo na ausência de lodo de semeadura adaptado; • As bactérias aeróbias são resistentes à inibição por um grande número de compostos; • Formas de pós-tratamento geralmente são desnecessárias; • Geração de efluentes com aspecto sem turbidez e inodoro; • Geração de produtos inertes (CO₂, H₂O e H₂).
Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Consumo elevado de energia devido à necessidade de aeração contínua; • Maior produção de sólidos do que nos processos anaeróbios;

- Remoção insatisfatória de nitrogênio, fósforo e patogênicos.
-

Fonte: Chernicharo (1997), Starckenburg (1997), Von Sperling (1996).

A reação de biodegradação aeróbia em um efluente que apresente o composto orgânico já como fonte de energia disponível para os microorganismos no meio, se processa numa velocidade maior do que naquele onde o alimento ainda tenha que vir a ser disponibilizado. A utilização de enzimas específicas torna o composto orgânico disponível através de reações de hidrólise, onde o consumo da carga orgânica será proporcional a concentração de microorganismos presentes no efluente.

2.4.1 – Processo de Bioaugmentação

Embora em muitos países a tecnologia de bioaugmentação já seja utilizada há mais de 20 anos, no Brasil é relativamente nova e ainda cercada de preconceitos.

As técnicas de biodegradação de contaminantes, em geral, ocorrem com a atuação efetiva de apenas um percentual de microorganismos. A técnica de bioaugmentação ou bioestimulação, primeiramente preocupa-se em identificar e promover o crescimento destes microorganismos, externamente ao meio contaminado, para, em seguida, adicioná-los novamente ao meio, estimulando assim uma maior atividade no processo de degradação e aumentando a cinética das reações envolvidas.

O processo de bioaugmentação é uma das técnicas de biorremediação aplicada, onde se permite aumentar a atividade microbiana através das condições de contorno (pH, temperatura, nutrientes) e/ou pela adição de microorganismos. Já foi desenvolvida no Brasil a partir da seleção, adaptação, concentração e reprodução em larga escala, de agentes biológicos desejáveis, de ocorrência rara na natureza, com atividade metabólica extremamente alta e aptidão para decompor substratos específicos. Os agentes ativos são enzimáticos e aceleram a biodegradabilidade dos microorganismos facultativos (toleram a presença de oxigênio livre) de ocorrência 100% natural.

Os microorganismos indígenas (naturais do solo ou do efluente) do sistema fazem com que o oxigênio dissolvido no meio seja rateado entre as diversas cepas (colônias de um mesmo microorganismo) existentes. Cerca de 90% dessas cepas somente utilizam o oxigênio para energia vital, não metabolizando a matéria orgânica presente no meio e fazendo assim com que o sistema se torne ineficiente. Mesmo já existindo bactérias naturais presentes no

meio, o processo de bioaugmentação por agentes biológicos decompõem com maior facilidade e eficiência os poluentes existentes nos efluentes (Hábil Química, 2000).

A bioaugmentação consiste na utilização de populações de bactérias indígenas e desejáveis, cientificamente selecionadas e concentradas, para intensificar os processos recuperadores naturais. O processo inicia-se através da coleta de amostras dos efluentes para identificação, em laboratório, de todos os microorganismos presentes. Em seguida, é feito o isolamento das colônias degradadoras e ensaios são realizados para se conhecer as mais efetivas cepas na metabolização. As cepas selecionadas são cepas facultativas (anaeróbias e aeróbias), e já conhecidas na literatura como degradadoras de contaminantes orgânicos (Hábil Química, 2000). No processo de fabricação, determinam-se quais os nutrientes que serão adicionados para manter as cepas em equilíbrio na fase de bioaugmentação, ou seja, na fase da multiplicação das bactérias em pés de cuba. Depois de multiplicadas, as cepas passam por um processo de liofilização, realizado através de temperaturas baixas e sob pressão reduzida, onde ocorrem a secagem e a eliminação de substâncias voláteis. É nesta fase que se adicionam os nutrientes, sacarose e nitrogênio, e as cepas mantêm-se em dormência. O veículo de aplicação é o amido de milho, e as bactérias assim inativas serão posteriormente ativadas, quando em contato com a água (Minatel, 2000) .

Após esta seleção, o produto já ativado é adicionado ao meio, incrementando ali o número de microorganismos com capacidade de degradação. Devido ao fluxo contínuo de efluente nos sistemas de tratamento, freqüentemente, muitas bactérias são carreadas para fora do sistema, sendo que se as condições adversas permanecerem, a adição das cepas selecionadas deverá ser constante, de forma a garantir a dominância dos microorganismos desejáveis e a reposição daqueles que foram levados para fora do sistema (balanço de massa) (Minatel, 2000).

Entre os sistemas aeróbios que podem se beneficiar da tecnologia da bioaugmentação, destacam-se os lodos ativados, filtros biológicos, lagoas de estabilização e lagoas aeradas, sendo estes classificados de acordo com o tipo de reator, a eficiência e a forma de crescimento de microrganismos.

2.4.1.1 – *Objetivos da Bioaugmentação*

A seguir são apresentadas algumas das atuações conferidas à aplicação da bioaumentação, quando a mesma é utilizada em sistemas de tratamento biológico de efluentes (Hábil Química, 2000).

- Eliminação/control de odores

A decomposição da matéria orgânica por microorganismos naturais pode gerar produtos metabólicos com odores nocivos/desagradáveis. Em alguns processos o ciclo do enxofre gera como produto final o sulfeto de hidrogênio (H_2S), cujo odor é desagradável e cuja toxicidade é alta, mesmo em baixas concentrações (Obs.: a toxicidade do H_2S compara-se com a do cianeto – HCN - por ter ação similar).

Nos processos anaeróbios geralmente conhecidos, tem-se como resultado da ação microbiana, a produção de gás metano (CH_4) por bactérias do tipo metanogênicas, também produtoras de odores. Os agentes biológicos utilizados no processo de bioaumentação geram, como resultado de seu metabolismo, dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), que são inodoros, gerando um benefício substancial no controle de odores nocivos. Além do mais, tais agentes biológicos ajudam na competição do efluente por substratos, entre os quais os sulfatos. Ao estabelecer-se a predominância ecológica com a bioaumentação destes agentes, consegue-se a degradação destes substratos com redução da produção de gases nocivos.

- Ação sobre proteínas

Muitos despejos orgânicos, como aqueles resultantes do processamento de bovinos, suínos e aves, são ricos em proteínas. As proteínas são degradadas por enzimas (protease), sendo convertidas em pequenos polímeros, denominados peptídeos, ou em aminoácidos propriamente ditos. Os agentes biológicos selecionados metabolizam esses compostos para constituir suas próprias proteínas.

- Ação sobre carboidratos

Os grãos de cereais e seus derivados contêm polímeros carboidratados denominados amidos. O amido é normalmente uma cadeia composta de moléculas de glicose. Esses polímeros podem ser fragmentados por enzimas (amilases), sendo convertidos em glicose ou maltose que são rapidamente degradados com alta eficiência.

- Ação sobre resíduos tóxicos/perigosos

Microorganismos indígenas utilizam vários caminhos metabólicos para degradar resíduos tóxicos/perigosos. Com a atuação dos agentes biológicos específicos, o resíduo tóxico/perigoso é degradado até que o poluente possa ser utilizado por microorganismos nas reações produtoras de energia das células.

- Redução de lodo orgânico

Alguns agentes biológicos específicos são utilizados para, além de degradar gorduras, consumir lodo orgânico.

- Formação de subprodutos

Na maioria dos casos, os subprodutos do metabolismo dos agentes biológicos utilizados são dióxido de carbono, água e produtos oxidados intermediários de carboidratos, proteínas, e lipídios, todos não poluentes e sem odores nocivos.

- Degradação de óleos, gorduras e graxas

As gorduras, óleos e graxas pertencem a um grupo de compostos denominados lipídios. Os agentes biológicos são capazes de completar, sozinhos, o ciclo de digestão da matéria orgânica através de enzimas específicas lipolíticas, quebrando as cadeias de carbono e tornando ideal a transformação dos lipídios em CO_2 , H_2O e energia. A digestão de lipídios por bactérias segue um bem conhecido caminho bioquímico.

Enzimas denominadas fosfolipases ou lipases, produzidas pelas bactérias, rompem as ligações químicas dos lipídios para produzirem vários tipos de ácidos orgânicos, denominados ácidos graxos e um outro composto denominado glicerol. Esses compostos são muito mais solúveis em água do que os lipídios, permitindo maior ação das bactérias com sua subsequente capacidade e metabolização.

Os agentes biológicos podem ainda degradar os ácidos graxos e o glicerol, convertendo-os em CO_2 , H_2O e energia, através de um processo conhecido como beta-oxidação. Algumas das cepas naturais selecionadas para atuar na bioaugmentação, atuam com eficiência muito maior quando na utilização de lipídios como fonte de alimento.

2.4.1.2 – Aplicações da Bioaugmentação

- Bioaugmentação aplicada ao tratamento de efluentes

A utilização de técnicas de bioaugmentação para o tratamento de efluentes líquidos, industriais ou domésticos, consiste basicamente da inoculação contínua ou periódica de agentes biológicos no efluente, que será retido por alguns dias em tanques/ lagoa, para reduzir fatores poluentes (DBO, DQO, SS, OG livres, etc.), assim como controlar odores nocivos. Processos físicos, químicos e biológicos, combinados ou não entre si, são empregados para se obter uma maior eficiência do tratamento e melhor qualidade do efluente tratado, admitindo-se inclusive o reuso da água assim obtida (Hábil Química, 2000).

O oxigênio dissolvido presente no processo de digestão biológica é consumido pelas diversas cepas de microorganismos (colônias de um mesmo microorganismo) presentes no meio. Destas cepas, 90% utilizam o oxigênio na sua respiração, não metabolizando, ou digerindo, a matéria orgânica. A eficiência do processo de biodegradação depende da ação dos 10% das cepas restantes (Minatel, 2001). Em condições em que hajam variações bruscas de vazão do efluente e/ou alteração do pH do meio, geralmente provocadas por descargas inesperadas de determinados produtos no efluente, aumenta-se o risco de diminuição da eficiência do processo, causada pela morte ou insuficiência de microorganismos presentes. No caso de indústrias sazonais, como no caso da pesca, estas alterações no meio efluente são muito comuns, podendo este porém, ser ajustado com a aplicação de técnicas de biorremediação, como pode ser visto no item 7.IV.3 - caso 3, nos Anexos.

Clássicos casos de subdimensionamentos da vazão em projetos de estações de tratamento de efluentes ocorrem, quando há um grande crescimento da produção ou da população geradora (p.e.: aumento do número de funcionários) inicialmente não prevista. Neste caso, se o sistema de tratamento de efluentes já implementado não comportar uma expansão, por deficiência de espaço físico disponível para tal, a ação dos microorganismos presentes no meio torna-se limitada, diminuindo a eficiência do processo. A utilização da bioaugmentação nestes casos, possibilita o aumento da eficiência dos processos naturais de biodegradação, sem que haja necessidade de se recorrer a tratamentos químicos ou mecânicos, passíveis de serem muito dispendiosos ou de gerarem subprodutos poluentes.

Pode-se, a partir de então, citar algumas vantagens e desvantagens da aplicação de técnicas de bioaugmentação:

- **Vantagens:**

- Reduz a formação de lodo (biomassa) e assegura a continuidade do tempo de detenção original.
- Recupera lagoas assoreadas por biomassa numa operação de dragagem biológica, não havendo limite de profundidade.
- Aumento da capacidade e/ou eficiência de sistemas existentes.
- Tolerância a sobrecargas ou mudanças bruscas ocasionais e transitórias de carga orgânica, pH, temperatura, fluxo, etc.
- Evita a necessidade do uso de produtos químicos, reduzindo e/ou eliminando a formação de resíduos.

- ***Restrições/Desvantagens:***

- O meio não deve exceder a temperaturas de 40°C.
- Não tolera a presença de agentes bactericidas em estado concentrado no meio (p.e. cloro).
- Dosagens devem ser feitas nos horários de menor fluxo (à noite, p.ex).
- Necessita manter o controle de pH do meio, na faixa próxima a neutralidade (de 5 a 8).

- *Procedimentos da bioaugmentação e biodegradação em caixa de gordura*

Os agentes biológicos são adicionados às caixas retentoras de gordura, instaladas a jusante do ponto gerador do efluente gorduroso, a montante de sistemas de tratamento biológicos de efluentes, preferencialmente, aplicados através de dosagens contínuas (bombas dosadoras) e no período de menor fluxo. Devido ao fluxo contínuo de efluentes, na maioria dos sistemas de tratamento, muitos agentes biológicos são carregados para fora da caixa de gordura (lavagem do sistema). A dosagem contínua garante a dominância de microorganismos desejáveis e repõe os agentes biológicos que são levados para fora do sistema.

A caixa deve ser construída de forma que o líquido tenha permanência tranqüila durante o tempo em que as partículas, a serem removidas, percorrem do fundo até a superfície líquida. O tempo de detenção deverá situar-se entre 3 e 5 minutos se a temperatura do líquido se

encontrar abaixo de 25°C. Acima desta temperatura, sendo a máxima igual a 40°C, o tempo de detenção poderá ser até 30 minutos maior.

Para que uma caixa de gordura funcione eficientemente, o projeto e a manutenção da mesma devem ser os melhores possíveis.

O projeto é o responsável pela existência do sifão, anteparo, tempo de permanência dos efluentes na caixa de gordura, temperatura que caixa de gordura trabalha e a turbulência.

O sifão injeta as águas residuais gordurosas abaixo do nível da caixa de gordura. Isto facilita o depósito de sólidos no fundo da caixa e a separação da gordura da água (p.e.: restaurante industrial). A gordura que flutua é acumulada na barreira. O sifão aumenta um pouco o tempo de residência, diminui a turbulência na entrada, facilitando a deposição dos sólidos e a quebra da emulsão.

A turbulência favorece a formação da emulsão, até mesmo quando já tenha havido a separação da gordura da água e dos sólidos. A quebra da emulsão depende mais da temperatura e do tempo de permanência na caixa de gordura. Em geral, o tempo e a temperatura não são suficientes para minimizar os teores de gordura nos efluentes das cozinhas domésticas, comerciais e industriais.

Em caixas de gordura pequenas, não há tempo de permanência grande o suficiente para que haja a bioaugmentação. Isto acarreta o arraste dos microorganismos e da gordura para fora do sistema e impede que os sólidos se depositem no fundo da caixa. A sua temperatura de operação é a temperatura da “água” que entra na mesma. A água quente facilita a formação da mistura de água e gordura que não se separam (emulsão), além de provocar a morte dos microorganismos bioaugmentados (temperaturas acima de 40°C). O uso de detergentes facilita a formação de emulsão, tornando mais difícil a separação da gordura da água.

A manutenção consiste em intervenções regulares nas caixas para a remoção desta gordura sobrenadante formada, gordura esta que atualmente caracteriza-se como um grande problema de resíduo sólido, visto que, não há local viável adequado para seu destino final.

A adição controlada de microorganismos (bioaugmentação) e de enzimas em uma caixa de gordura apenas, ou em sistemas onde as caixas são posicionadas em série, promove a digestão da gordura não emulsionada, evitando seu acúmulo, como sólido, nas superfícies das mesmas. Isto faz com que a manutenção supracitada seja reduzida total ou parcialmente.

No Brasil, experiências com êxitos já estão sendo empregadas utilizando técnicas de bioaugmentação, conforme descritas no anexo 7.IV, sendo algumas brevemente citadas a seguir.

Em 2002, no Paraná, a aplicação de microorganismos pré-selecionados e dosados através de sacos plásticos solúveis em água, foi a alternativa utilizada para minimizar os

problemas de mau cheiro exalado pelos dejetos de animais depositados e manejados em esterqueiras e melhorar as características agrônômicas do esterco para uso agrícola. Após a adição dos microorganismos pelo período de 90 dias, a redução da DBO no efluente de esterco foi de aproximadamente 75% (Lazzaretti, 2002).

Para uma indústria de pescados situada no Sul do Brasil em 1995, o problema de mau cheiro e deficiência de remoção de DQO (demanda química de oxigênio), gerados pelos choques de carga orgânica devido à alteração da vazão para qual a estação por lodo ativado fora projetada, eram freqüentes. Com a aplicação da técnica de bioaugmentação, após o período de 3 meses, um percentual de remoção superior a 90% de DQO foi alcançado, e a qualidade da microbiota ativa foi incrementada, aumentando a capacidade de absorção das alterações na carga orgânica de entrada na estação (Lazzaretti, 1999).

Enzimas e microorganismos foram adicionados alternadamente em uma caixa de gordura, receptora de efluente gorduroso oriundo do restaurante de um Hotel turístico em Angra dos Reis (RJ). Problemas freqüentes como entupimentos nas tubulações das redes, limpezas freqüentes das caixas de gordura, proliferações de baratas e de mau cheiro, nas dependências externas e na cozinha do Hotel, deixaram de existir após o período de 3 meses de tratamento. As eficiências de remoção médias para o efluente tratado na caixa de gordura em questão, apresentaram os valores de 80% para O&G, 61% para DBO e 55% para DQO, conforme descrito no item 7.IV.6 dos Anexos.

2.4.2 – Biorreatores

Os processos biológicos de tratamento procuram reproduzir, em dispositivos racionalmente projetados, os fenômenos biológicos observados na natureza, condicionando-os em área e tempo economicamente justificáveis.

Todo processo está baseado no crescimento bacteriano e na utilização do material orgânico como alimento, na presença de oxigênio (processos aeróbios) ou ausência (processos anaeróbios) e nutrientes (principalmente N e P). As necessidades de alimento para os microorganismos, a velocidade de consumo deste próprio alimento e a forma do suporte de microorganismos adotada estabelecem as diferentes características dos diversos processos.

Quando a biorremediação ocorre em reatores que permitem o controle da aeração, da homogeneização do material contaminado, da temperatura e pH, da adição de microorganismos, enzimas e nutrientes, obtendo-se o máximo de eficiência no processo, chama-se a estes reatores de biorreatores. Com a presença de alta densidade de células no

sistema e estando os microorganismos fixados em meios sólidos (sementes) ou em forma de filme, promove-se a acelerada degradação dos compostos a serem tratados.

2.4.2.1 - *Tratamento Biológico por lodos ativados*

O processo de degradação biológica por lodo ativado é utilizado com frequência no tratamento de efluentes biodegradáveis. Para ser desenvolvido, baseou-se na constatação de que ao se submeter um efluente de esgoto doméstico a aeração, permitiu-se o desenvolvimento rápido de uma flora bacteriana em detrimento ou o consumo de matérias orgânicas poluentes (Jordão & Pessoa, 1995).

Denomina-se então lodo ativado, como sendo o floco produzido num esgoto bruto ou decantado, pelo crescimento de bactérias ou outros microorganismos, na presença de oxigênio dissolvido, e aumentado em concentração suficiente, graças ao retorno de outros flocos previamente formados (retorno de lodo ao biorreator). A reciclagem parcial dos lodos (massa sólida constituída de floco bacteriano) em tratamentos contínuos para o biorreator, tem a finalidade de manter uma concentração suficiente de material ativo, de forma a acelerar a depuração do efluente.

O processo consiste então, em transferir a poluição dissolvida em um meio líquido para uma fase sólida (microorganismos), a qual será necessariamente tratada posteriormente.

O princípio do processo de lodos ativados consiste, portanto, em provocar o desenvolvimento de um floco bacteriano em um tanque (biorreator) alimentado de efluentes orgânicos, em mistura suficiente para evitar a decantação dos flocos com o fornecimento de oxigênio necessário para a proliferação bacteriana em meio aeróbio.

Para que o processo se torne efetivo em condições naturais, o tempo necessário, assim como o volume do tanque onde os flocos biológicos serão retidos, são fatores críticos, uma vez que a quantidade de flocos presentes é relativamente pequena. Para que, tanto quanto o volume do tanque, assim como o tempo necessário para a biodigestão, sejam reduzidos, concentrações elevadas de flocos são mantidas, através do retorno do lodo do decantador aos tanques de aeração.

A presença de óleo e/ou gordura no afluente ao sistema de tratamento por lodo ativado, ocasionará a adsorção dos mesmos pela membrana celular dos microorganismos formadores do lodo, prejudicando a difusão do oxigênio entre os flocos biológicos e impedindo que as reações de metabolização do substrato solúvel ocorram. Com a deficiência na obtenção de fontes de energia, parte dos flocos biológicos morre e a eficiência de remoção de carga orgânica no sistema é então reduzida.

2.4.2.2 - *Biorreatores aerados*

Similarmente ao princípio dos processos por lodos ativados, a utilização de biorreatores aerados, na aplicação de técnicas de biorremediação através da adição de cepas selecionadas, promove a manutenção elevada da concentração dos microorganismos ativos e substitui a necessidade de reciclo parcial do lodo no sistema, tendo-se aí um ganho na economia de energia.

A utilização de sistemas de biorreatores utilizando cepas pré-selecionadas e capazes de degradar um componente orgânico específico tóxico, surge então como um dispositivo intermediário de segurança, podendo ter a sua jusante, grandes sistemas de tratamento biológicos, cujos microorganismos em geral, já se encontram adaptados, sendo sensíveis a variações bruscas da concentração de cargas tóxicas recebidas. Da mesma forma, a sua montante, pode-se ter a presença de uma caixa de gordura e/ou separadora de água e óleo subdimensionada, ou um tanque com armazenamento de resíduos tóxicos, que poderão ser controladamente lançados no sistema.

Nos biorreatores, com a adição de C (carga orgânica), a demanda dos microorganismos presentes no meio por O₂ aumenta, sendo necessária a suplementação da aeração para manter os processos de degradação via organismos aeróbios. Esta é realizada a partir de uma simples agitação para promover a mistura do ar ambiente com o meio, ou pela introdução direta de ar comprimido ou oxigênio no meio, promovendo assim uma aeração e homogeneização na massa líquida do sistema.

A concentração do contaminante no meio é fator limitante na rapidez da degradação microbiológica, uma vez que as reações de biodegradação ocorrem mais facilmente quando a concentração do contaminante no meio diminui.

No caso de efluentes gordurosos, mecanismos que garantam uma relação ótima em peso por volume (p/v) do resíduo contaminante (gordura)/ meio aquoso (água) deve ser mantida, a fim de que se procedam as reações de oxi-redução envolvidas na degradação via microorganismos enzimáticos.

A reação da respiração celular, com a conseqüente biodegradação da gordura no meio líquido, faz-se através de uma série de etapas das quais participam várias enzimas específicas e substâncias intermediárias. Segundo alguns pesquisadores, se a oxidação dos alimentos fosse bruscamente realizada, grande parte da energia liberada naquele momento, não teria em que ser utilizada e converter-se-ia toda em calor, perdendo-se no sistema. A gradativa e lenta oxidação possibilita, portanto, uma maior eficiência de aproveitamento da energia liberada

(Braile, 1979). Considerando a hipótese acima, a baixa taxa de biodegradação natural da gordura em meio líquido, pode ser entendida como um mecanismo de defesa e de estoque energético conferido pelos microorganismos nativos presentes.

2.5 – Parâmetros Importantes no Sistema Reator Enzimático + Biorreator Aeróbio

2.5.1 – Cinética do Processo

O conceito da cinética dos processos aeróbios de conversão biológica é de grande importância para a previsão da qualidade do efluente final. Existe, contudo, uma grande dificuldade na descrição matemática das cinéticas de conversão devido à complexidade dos substratos e do envolvimento paralelo de diversas populações bacterianas (Chernicharo, 1997).

Na cinética dos processos biológicos aeróbios de degradação, o rendimento do tratamento e o consumo de oxigênio dependem das reações bioquímicas que ocorrem no reator, tais como a biosorção de matéria orgânica dissolvida, a oxidação bioquímica e a assimilação e auto-oxidação celular. As reações ocorrem concorrentemente, sendo reguladas pelas concentrações de reativos (Metcalf & Eddy, 2002). Nestes processos, onde a concentração de microorganismos no meio é mantida elevada, a presença de oxigênio estará em excesso, e o quociente massa de poluição a ser oxidada/massa de material ativo surge como parâmetro fundamental. Esta constatação permite explicitar a noção de carga.

- Cargas de influência sobre as performances de tratamento

As concentrações dos índices de aplicação estão expressamente relacionadas com o volume do tanque de aeração (biorreator), para concentrações de microorganismos constantes e preferencialmente com a massa ativa de microrganismos, por intermédio da concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV).

- Taxa de remoção do Substrato

Para um adequado monitoramento do processo de tratamento biológico empregado, torna-se necessário o emprego de modelos cinéticos de biodegradação que já foram estudados exaustivamente e reportados na literatura.

Segundo Von Sperling (1996), para o crescimento celular, o modelo mais consensualmente utilizado e aceito é o de Monod, conforme equação 2.3.

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} \quad \text{eq. 2.3}$$

Onde:

μ = taxa específica de crescimento de microorganismos (d^{-1});

X = concentração de biomassa (microorganismos) no reator, SSV (g/m^3).

A taxa de crescimento, tal qual expressa pela equação 2.3, é para o crescimento sem limitação de substrato. No entanto, o crescimento bacteriano é função da disponibilidade de substrato no meio. Quando o substrato apresenta-se em concentrações baixas, a taxa de crescimento microbiano é proporcionalmente reduzida.

A taxa de crescimento específico deve ser expressa em função da concentração de substrato. Monod apresentou tal relação segundo a equação empírica 2.4:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad \text{eq. 2.4}$$

Onde:

$\mu_{\text{máx}}$ = Taxa de crescimento específico máximo (d^{-1});

S = concentração de substrato ou nutriente limitante (g/m^3);

K_s = constante de saturação, a qual é definida como a concentração do substrato

para a qual $\mu = \frac{\mu_{\text{máx}}}{2}$ (g/m^3).

O nutriente limitante (S) é aquele que, caso seja reduzida a sua concentração, implicará num decréscimo da taxa de crescimento populacional, através da redução de μ (Von Sperling, 1996). Por outro lado, caso a concentração de S principie a aumentar, conseqüentemente a população aumentará. No entanto, caso S continue a aumentar, chegará um ponto em que ele passará a superabundar no meio, não mais sendo limitante para o crescimento populacional.

Nestas condições, provavelmente outro nutriente passará a controlar o crescimento, tornando o novo limitante. Isto explica porque μ tende a um valor máximo, expresso em $\mu_{\text{máx}}$. Neste ponto, mesmo que se aumente a concentração de S, μ não aumentará, por não estar mais limitada à concentração do substrato ou nutriente limitante (S).

O consumo de substrato está muitas vezes associado ao crescimento microbiano, através do parâmetro Y (fator de conversão), o qual representa a fração de substrato que é convertida em biomassa (Campos, 2000). Desta forma, as taxas de crescimento celular (r_x) e de consumo de substrato (r_s) podem ser descritas através das equações 2.5 e 2.6, respectivamente:

$$r_x = \frac{XS\mu_{\text{máx}}}{S + K_s} - bX \quad \text{eq. 2.5}$$

$$r_s = -\frac{1}{Y} \frac{XS\mu_{\text{máx}}}{S + K_s} \quad \text{eq. 2.6}$$

Segundo Von Sperling (1996), há vários processos de grande complexidade envolvidos no tratamento biológico de esgotos, cuja taxa de reação global se processa segundo uma cinética de primeira ordem. Inicialmente, quando a maioria dos componentes presentes no efluente está sendo removida (consumida) simultaneamente, a taxa global de remoção é elevada. Após um certo intervalo de tempo, entretanto, a taxa pode ser mais lenta, quando apenas os compostos de degradação mais difícil estão ainda presentes. Desta forma, a taxa global de reação assemelha-se a uma reação típica de primeira ordem (Arceivala, 1981).

Na prática, simplificando o modelo inicial de Monod, e considerando que a reação obedece a uma cinética de primeira ordem, conforme o modelo matemático:

$$\frac{dS}{dt} = -k S \quad \text{eq. 2.7}$$

Onde:

S = concentração de substrato, mg/L

k = coeficiente da velocidade de consumo de substrato, tempo⁻¹

Portanto, integrando a equação 2.7 podemos reescrevê-la, num sistema em batelada como:

$$\int_{S_0}^{S_e} dS = \int_0^t -k dt$$

$$\ln S_e - \ln S_0 = -k \cdot t \quad \text{eq. 2.8}$$

Onde:

S_0 = concentração de substrato que entra no reator (mg/L)

S_e = concentração do substrato dentro do reator (mg/L)

t = tempo de amostragem (tempo)

Re-escrevendo a equação acima:

$$\ln \frac{OG_e}{OG_0} = -k \cdot t \quad \text{eq. 2.9}$$

ou então;

$$\ln \frac{OG_0}{OG_e} = +k \cdot t \quad \text{eq. 2.10}$$

Para valores de “k” os autores costumam citar variações entre 0,017 a 0,03 (dia⁻¹) para esgoto doméstico e contínuo (Roque, 2000). No entanto, o coeficiente da velocidade de consumo de substrato, pode ser obtido a partir de experiências laboratoriais com o efluente real a ser tratado, principalmente nos casos em que os mesmos sejam totalmente desconhecidos.

- Relação Alimento/Microorganismo (A/M)

A carga mássica clássica (F/M, A/M ou U), comumente utilizada no controle de processos de biodegradação na presença de elevadas concentrações de microorganismos, é a razão entre o alimento presente no afluente ao biorreator (massa de substrato afluente), medida através da DQO (mg O₂/L) e a massa de microorganismos presentes no biorreator,

medida através da concentração de sólidos em suspensão voláteis (mg SSV/L) (Jordão & Pessoa, 1995). A mesma pode ser expressa através da equação abaixo:

$$\frac{A}{M} = \frac{Q_0 S_0}{V X_{av}} \quad (\text{mg S/mg } X_{av}, \text{ dia}^{-1}) \quad \text{eq. 2.11}$$

Onde:

A/M = carga mássica, mg S/mg X_{av} . dia

Q_0 = vazão afluyente ao reator biológico, L/dia

S_0 = concentração do substrato, afluyente ao reator biológico, mg/L

X_{av} = concentração de microorganismos no reator biológico, mg/L

V = volume do efluente no reator biológico, L

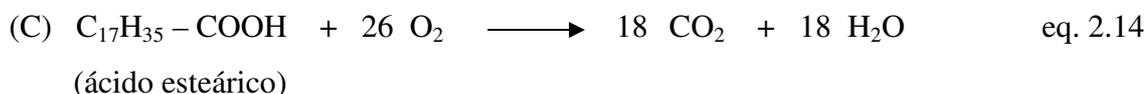
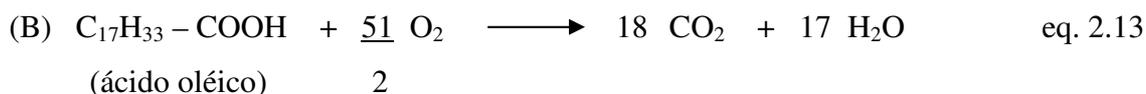
A relação A/M , utilizando a DQO como medida indireta de concentração de substrato presente no meio, na realidade é uma relação entre substrato disponível e microorganismos presentes no reator, para um intervalo de tempo considerado (Metcalf & Eddy, 2002). Na prática, a equação 2.11 pode ser adaptada, sendo utilizada a concentração de óleos e graxas consumida no reator biológico em um intervalo de tempo, como medida da concentração de substrato disponível no meio.

Segundo Roque (2000), pode-se encontrar na prática, variações de carga mássica clássica (A/M) entre os limites de 0,05 a 5,0 (mg S/mg X_{av} . dia⁻¹), que representa uma variação de 1/100 na massa de material celular em suspensão presente para um mesmo consumo de massa de substrato. Estas diferenças, resultam em grandes diferenças de velocidades de reação, que caracterizam as diversas variações dos processos de lodos ativados, semelhantemente ao que ocorre em processos biológicos que utilizam concentrações elevadas de microorganismos.

A título de ilustração, podemos exemplificar os cálculos da relação A/M para diferentes tipos de ácidos graxos presentes em um reator biológico, utilizando-se o método clássico, onde o substrato presente é medido através da DQO teórica, e compará-los aos resultados obtidos quando o substrato é medido através da concentração de óleos e graxas. Para tal, serão avaliados três reatores biológicos (Reatores A, B e C) contendo efluentes ricos em ácido linoléico (óleo de soja), ácido oléico (óleo de oliva) e ácido esteárico (gordura de boi), respectivamente. Nas equações estequiométricas demonstradas abaixo, para a oxidação completa de 1 mol dos respectivos compostos orgânicos, tem-se que:



(ácido linoléico)



Para o cálculo da relação A/M clássica, utilizando a DQO como medida indireta de matéria orgânica, serão necessários 800 g de oxigênio para a digestão completa de 1 mol de ácido linoléico (substrato), conforme equação 2.12. Utilizando-se a concentração de O&G para a mesma avaliação, tem-se que a relação A/M é expressa através da relação $OG/(SSV-OG')$, onde OG' é a concentração de óleos e graxas (mg/L) adsorvidos no lodo. Porém, para efeitos de cálculos comparativos, OG' será considerado desprezível.

Tomando-se então as concentrações de OG (mg/L) presentes no meio, para o ácido linoléico, 280 g (massa molar do ácido linoléico) serão considerados como substrato, uma vez que o método SM 5520 (B) quantifica somente compostos orgânicos solúveis em solvente (éter de petróleo ou hexano) (APHA, AWWA, WEF, 1998).

Através de cálculos similares, obtém-se os resultados para os efluentes dos reatores B e C. A **Tabela 2.9** exemplifica as relações mássicas estequiométricas envolvidas nas reações completas dos respectivos ácidos graxos, assim como a proporcionalidade das relações A/M, calculadas pelas diferentes metodologias.

Tabela 2.9 – Proporcionalidade das relações A/M, para diferentes ácidos graxos, calculadas pelos métodos da DQO e de O&G.

Ácido Graxo	Massa molar (g/mol)	Massa de O ₂ proporcional (g)	Proporcionalidade das relações A/M Método da DQO/Método OG*
Ácido linoléico	280	800	2,86
Ácido oléico	282	816	2,89
Ácido esteárico	284	832	2,93

* Sendo considerado, para efeito de cálculos, que a concentração de O&G adsorvido no lodo é desprezível.

Logo, a partir de 1 g de ácido linoléico, obtém-se uma relação A/M pelo método da DQO, 2,86 vezes maior que pelo método de O&G. Da mesma forma, para os ácidos oléico e esteárico, as relações de A/M pela DQO são 2,89 e 2,93 maiores que as obtidas pelo método de O&G. Nota-se, que a cada dois átomos de hidrogênio acrescidos ao ácido graxo, há um incremento proporcional da DQO em 1,2%, aproximadamente.

Para todos os casos, são consideradas desprezíveis as concentrações de O&G adsorvidas no lodo, e que as concentrações de microorganismos presentes no meio são medidas através das concentrações de SSV (mg/L).

2.5.2 - Salinidade

Estudos sobre o efeito da concentração de sais, presentes em efluente sujeito a degradação microbiológica, têm demonstrado que a medida em que a salinidade presente no meio aumenta, a facilidade com que os microorganismos decompõem a matéria orgânica ali presente diminui (Grady, 1980).

Concentrações de íons sódio em meio aquoso podem estimular ou inibir a atuação microbiológica presente no mesmo meio, de acordo com a **Tabela 2.10**.

Tabela 2.10 – Influência da concentração de íons sódio sobre a atuação de microorganismos presentes em meio aquoso.

Na ⁺ (mg/L)	Atuação sobre microorganismos
100-200	estimula
3500-5500	inibe moderadamente
8000	fortemente inibitório

Fonte: Grady, 1980.

Em experimentos laboratoriais com diferentes concentrações de NaCl adicionados a amostras de efluente retiradas de um reator por lodo ativado, verificaram que a taxa de respiração microbiológica reduz com o incremento da salinidade/condutividade no meio aquoso (Giordano, 2003). Porém, considerando a dissociação completa, notou-se que a partir da concentração de 6000 mg de NaCl/L no meio, há uma estabilização da taxa de respiração microbiológica. Em concentrações elevadas de NaCl no meio aquoso, mesmo que em taxas reduzidas, a respiração biológica ou a atividade microbiana continua ocorrendo (Giordano, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Experimentos Preliminares

Estudos preliminares de hidrólise e degradação microbiológica de efluentes gordurosos, utilizando-se sistemas com reatores aerados, foram realizados no laboratório de Engenharia Sanitária (LES) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ.

As avaliações dos sistemas de reatores visaram a verificação, ao longo do estudo preliminar, da eficiência de remoção de óleos e graxas e das variações nas concentrações de sólidos em suspensão voláteis (SSV), em efluentes com elevada concentração de gordura, utilizando-se a aplicação de técnicas de bioaugmentação com adição de enzimas e microorganismos.

3.1.1 – 1ª Etapa dos Experimentos

3.1.1.1 – *Preparo dos efluentes a serem tratados*

Os efluentes utilizados nos experimentos iniciais foram elaborados a partir de efluentes oriundos de caixa de gordura de um restaurante industrial, para o primeiro sistema de reatores (Sistema I), e de uma indústria de cosméticos, para o segundo (Sistema II).

Em todos os reatores, foram instaladas bombas de aeração de aquário, de forma a manter o meio homogeneizado e aerado, da melhor maneira possível.

Para tal, os sistemas I e II foram montados, conforme descritos a seguir.

- SISTEMA I – Efluente contendo gordura proveniente de caixa de gordura de um restaurante industrial, composto pelos reatores R1, R1' e RB1.

Onde:

R1 – Reator enzimático

R1' – Reator enzimático + microbiológico

RB1 – Reator “Branco”.

A composição e caracterização dos efluentes a serem tratados nos reatores do sistema I, encontram-se descritos na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 – Composição e caracterização dos efluentes a serem tratados, utilizados nos reatores do sistema I, após adições do 2º dia.

REATOR R1			
EFLUENTE	% em volume ¹	massa específica (g/cm ³)	pH
Enzimas *****	2%	-	7,0
Efluente Tratado***	15%	-	6,5
Afluente a caixa de gordura**	30 %	1,0944	4,0
Água destilada	53 %	1,0000	7,0

REATOR R1'			
EFLUENTE	% em volume ¹	massa específica (g/cm ³)	pH
Enzimas *****	2%	-	7,0
Efluente Tratado ***	15%	-	6,5
Afluente a caixa de gordura**	30 %	1,0944	4,0
Água destilada	51 %	1,0000	7,0
Microorganismos ativados*	2%	-	7,0

REATOR RB1			
EFLUENTE	% em volume ¹	massa específica (g/cm ³)	pH
Efluente Tratado***	15%	-	6,5
Afluente a caixa de gordura**	30 %	1,0944	4,0
Água destilada	55 %	1,0000	7,0

¹ Volume percentual do efluente, utilizado na fabricação do efluente final a ser tratado.

* Microorganismos ativados em água filtrada em carvão (conc 0,1% P/V).

** Gordura bruta com presença de restos de alimentos.

*** Efluente tratado, oriundo de indústria farmacêutica.

**** Enzima na sua forma líquida concentrada.

- SISTEMA II – Efluente contendo creme proveniente de indústria de cosméticos, composto pelos reatores R2, R2' e RB2.

Onde:

R2 – Reator enzimático

R2' – Reator enzimático + microbiológico

RB2 – Reator “Branco”.

A composição e caracterização dos efluentes a serem tratados nos reatores do sistema II, encontram-se descritos na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 – Composição e caracterização dos efluentes a serem tratados, utilizados nos reatores do sistema II, após adições do 2º dia.

REATOR R2			
EFLUENTE	% em volume ¹	massa específica (g/cm ³)	pH
Enzimas*****	2%	-	7,0
Efluente Tratado***	15%	-	6,5
Afluente a caixa de creme**	30 %	1,01615	7,0
Água destilada	53 %	1,0000	7,0

REATOR R2'			
EFLUENTE	% em volume ¹	massa específica (g/cm ³)	pH
Enzimas*****	2,22%	-	7,0
Efluente Tratado ***	16,67%	-	6,5
Afluente a caixa de creme**	30 %	1,0944	7,0
Água destilada	51 %	1,0000	7,0
Microorganismos ativados*	2%	-	7,0

REATOR RB2			
EFLUENTE	% em volume ¹	massa específica (g/cm ³)	pH
Efluente Tratado***	15%	-	6,5
Afluente a caixa de creme **	30 %	1,0944	4,0
Água destilada	55 %	1,0000	7,0

¹ Volume percentual do efluente, utilizado na fabricação do efluente final a ser tratado.

* Microorganismos ativados em água filtrada em carvão ativado (conc 0,1% p/v).

** Creme recolhido na entrada de uma caixa separadora de creme, na indústria de cosméticos.

*** Efluente tratado, oriundo de indústria farmacêutica.

**** Enzima na sua forma líquida concentrada.

Após o preparo das soluções em todos os reatores, amostras de efluentes foram coletadas para realização de análises de concentrações de O&G e SSV para caracterização dos efluentes na partida dos reatores.

Soluções de enzimas e de microorganismos foram preparadas nas concentrações e tempo de ativação, conforme descrito no item 3.1.1.2.

A **Tabela 3.3** informa os dados obtidos com as análises de caracterização inicial dos efluentes a serem tratados nos sistemas I e II.

Tabela 3.3 – Análises de caracterização inicial dos efluentes brutos e efluentes a serem tratados nos reatores do estudo preliminar (1º dia).

PARÂMETROS	OG (mg/L)	SSV (mg/L)
Afluente a caixa de gordura	550112	1120
Afluente a caixa de creme	25406	N.E
Reator R1	814066	370
Reator R1'	-	-
Reator RB1 (“branco”)	774586	510
Reator R2	13136	N.E
Reator R2'	-	-
Reator RB2 (“branco”)	9044	N.E

Efluente tratado	246	3
------------------	-----	---

N.E.- Não foi possível determinar. Dificuldade na execução das filtrações - Método SM 2540(E).

3.1.1.2 – Preparados enzimáticos e microbiológicos

O preparado da solução enzimática foi elaborado a partir de 200 ml de produto enzimático líquido concentrado, a base de enzima lipase – HPA Parte A , de fabricação nacional, em água filtrada por carvão ativado, conforme ficha técnica do produto no anexo III. Completado a 2 litros com água filtrada em carvão (2% v/v), o mesmo era produzido imediatamente antes de ser adicionado aos reatores, uma vez que, a partir do momento de seu preparo, sua atividade era decrescente e considerada nula após o período de 24 h (Hábil Química, 2000).

Os microorganismos utilizados no preparado microbiológico, foram selecionados a partir de cepas nativas do Brasil, de industrialização nacional (Hábil Química, 2000). Apresentavam-se liofilizados e veiculados a farelos de milho e trigo, após passagem por processos de crescimento em culturas específicas. Conforme orientações do fabricante, os mesmos deveriam ser adicionados, na proporção de 1:20, em água filtrada passada por carvão ativado, conforme ficha técnica do produto no anexo III. Após o tempo mínimo de 6 horas e máximo de 8 horas, o mesmo encontrava-se ativado e pronto para uso, com concentração média entre 10^6 e 10^7 mg de microorganismos por litro de solução. Nutrientes tais como nitrogênio, fósforo e potássio já se encontravam nas proporções de 100:5:1 no preparado microbiológico assim obtido (Hábil Química, 2000).

A partir de uma solução preparada com 20 g de microorganismos – HPA FCN, o preparado microbiológico foi então produzido e utilizado imediatamente após o período de 7 horas de ativação, tempo estimado como o de máxima atividade microbiológica.

3.1.1.3 - Metodologia inicialmente aplicada

Para a partida dos reatores dos sistemas I e II, foram montados dois sistemas de reatores, sendo cada sistema composto por três reatores em fibra idênticos, de volume total igual a 10 litros cada, de dimensões quadradas e com fundo apresentando inclinação de 45°, semelhantes aos dois reatores geminados que serão apresentados na **Figura 3.1**.

O cronograma de adição da solução enzimática e do preparado de microorganismos nos reatores dos sistemas I e II, foi elaborado acreditando-se que, apenas após o intervalo de pelo

menos 7 dias de operação dos reatores, as reações que acarretariam variações nas concentrações de O&G, assim como nas de SSV, fossem consideradas significativas.

De forma a se dar início aos processos de hidrólise da gordura nos efluentes, a adição da solução enzimática foi feita, inicialmente, em todos os reatores, com exceção para os reatores “brancos”. Tal procedimento inicial, teve como objetivo facilitar o processo de digestão microbiológica da gordura, uma vez que, através de um processo de pré-hidrólise do efluente, o mesmo disponibilizaria o substrato (gordura) em melhores condições para posterior degradação microbiológica. Além disto, segundo informações do fabricante, a solução enzimática não deveria ser adicionada ao biorreator, paralelamente à adição do preparado de microorganismos. Caso contrário, estes poderiam estar identificando as enzimas como o substrato preferencial a ser consumido, em detrimento do consumo da gordura: composto alvo a ser degradado.

A adição do preparado de microorganismos nos reatores R1’ e R2’, também chamados de biorreatores, foi programada para ser efetuada no dia subsequente ao da adição das enzimas nos mesmos.

A adição da solução enzimática, assim como do preparado microbiológico, pode ser visualizada através do **Quadro 3.1** a seguir.

Quadro 3.1 – Cronograma de dosagens dos produtos enzimáticos e microbiológicos nos reatores dos sistemas I e II.

DIA	REATORES					
	SISTEMA I			SISTEMA II		
	RB1	R1	R1’	RB2	R2	R2’
1°		X	X		X	X
2°			■			■
3°						
4°						
5°						
6°		X	X		X	X
7°			■			■
8°						

■ - Preparado microbiológico.

X - Solução enzimática.

A correção do pH seria realizada manualmente em todos os reatores, através da adição de uma solução de NaOH 6N, antes e após as dosagens dos preparados enzimáticos e microbiológicos.

A disposição e composição dos reatores e bombas de ar, constituintes dos sistemas I e II do experimento inicial, podem ser visualizados através da **Figura 3.1**. Ressalta-se que RB1 e R1, do sistema I, eram reatores geminados, assim como R1' e RB2, dos sistemas I e II, respectivamente, e R2 e R2' do sistema II.

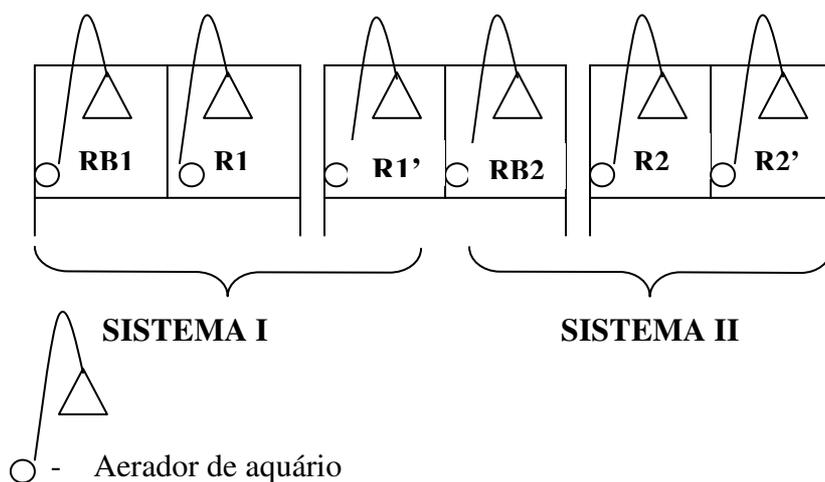


Figura 3.1 – Vista frontal da disposição e composição dos reatores dos sistemas I e II, durante o experimento preliminar – LES/UERJ.

3.2 – Unidade Experimental

Em função dos problemas operacionais de transbordamento de efluentes e fortes odores desagradáveis ocorridos durante o experimento preliminar, que serão detalhados no capítulo 4, uma área externa coberta foi cedida pelo Laboratório da TECMA – Tecnologia em Meio Ambiente Ltda. Desta forma, a pesquisa pode ser conduzida sem incômodo para alunos e pesquisadores que normalmente freqüentam o LES.

3.2.1 – 2ª Etapa dos Experimentos

O objetivo inicial era a reutilização dos efluentes contidos nos reatores R1' e R2' (reatores aerados contendo enzimas e microorganismos, além de gordura e creme, respectivamente) para a continuidade da avaliação do experimento. Porém, uma vez que os mesmos já se encontravam em processo de biodegradação dos substratos, foi considerado

inconveniente utilizá-los como “brancos” para os novos experimentos, sendo estes então descartados.

Um novo efluente para a continuidade dos estudos foi então elaborado, com concentrações reduzidas de gordura e maior constância no monitoramento e frequência de análises dos parâmetros avaliados.

3.2.1.1 – *Caracterização do efluente a ser tratado*

O efluente a ser tratado originou-se de efluentes de indústrias localizadas na cidade do Rio de Janeiro, sendo este constituído de partes de efluentes proveniente de uma indústria alimentícia fabricante de margarina, e a outra parte de efluente gerado em uma indústria de cosméticos. Os efluentes utilizados, após terem sido coletados, eram transportados para o laboratório da TECMA, e mantidos em freezer a temperaturas entre 2 e 4°C, até o momento de serem utilizados.

Em um reservatório com capacidade nominal de 20 litros, foram misturados 7 litros do efluente da indústria alimentícia, 160 mL de gordura proveniente do afluente à caixa de gordura do restaurante industrial desta mesma indústria, 2,0 litros do efluente da indústria de cosméticos e 7,0 litros de água filtrada em filtro de carvão ativado, de forma que o efluente final a ser tratado não apresentasse concentrações de óleos e graxas acima do valor de 1500 mg/L. Utilizando-se, desta forma, uma diluição muito grande em relação ao efluente de gordura utilizado nos estudos preliminares, teve-se como objetivo viabilizar a aplicação da técnica de bioaugmentação, objeto do presente estudo. Ou seja, conforme **Tabela 3.4**, passou-se de concentrações iniciais de 30% (v/v) de efluente com gordura no reator, para 0,1% (v/v), havendo então, um decréscimo da ordem de 300 vezes na concentração de gordura no efluente a ser tratado.

Como a gordura retirada da caixa de gordura do restaurante industrial acima mencionado apresentava muitos sólidos grosseiros (restos de alimentos, tais quais couve, arroz, etc), esta foi inicialmente filtrada em uma peneira plástica de uso doméstico, onde os mesmos ficaram parcialmente retidos. Após a filtração, o efluente foi pesado e avolumado a fim de se determinar sua densidade (vide **Tabela 3.4**).

A utilização de água filtrada em filtro de carvão ativado teve como objetivos a remoção de concentrações de cloro remanescentes da mesma e manter o efluente, assim produzido, em concentrações em meio aquoso, suficientes para garantir a manutenção dos processos de biodigestão no mesmo. A **Tabela 3.4** informa características físico-químicas e concentrações dos efluentes acima, utilizados na elaboração do efluente final a ser tratado.

A composição do efluente final assim gerado apresentou o valor de 1229 mg/L para concentração de Óleos e Graxas (O&G), 22421 mg/L de Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV) e pH igual a 12, contra valores de concentrações no efluente anteriormente utilizado no experimento preliminar, da ordem de 814 g OG/L e 370 mg de SSV/L.

Tabela 3.4 – Composição e caracterização dos efluentes utilizados no preparo do efluente final a ser tratado.

EFLUENTE	% em volume*	massa específica (g/cm ³)	pH
Indústria alimentícia	43,31%	-	12,0
Indústria cosmética	12,37%	-	6,5
Caixa de gordura**	0,1%	1,0423	4,0
Água filtrada em carvão	43,31%	1,0000	7,0

* Volume percentual do efluente, utilizado na fabricação do efluente final a ser tratado.

** Após filtragem em peneira doméstica plástica.

3.2.1.2 – Descrição dos equipamentos

Foram utilizados nos testes de hidrólise enzimática e biodegradação da gordura presente no efluente a ser tratado, dois reatores em série, confeccionados em acrílico e com capacidade nominal de 10 litros de volume útil cada, que apresentavam o fundo com uma declividade de 45° (**Figura 3.2**). Cabe ressaltar que os experimentos foram conduzidos com volume inicial de 5 litros.

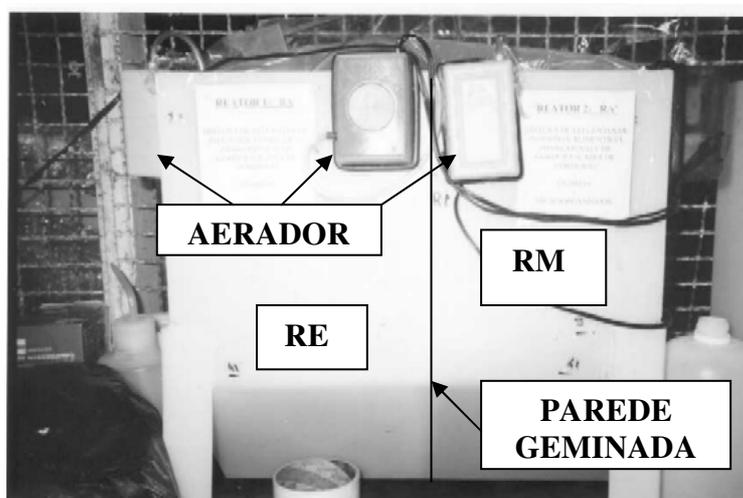


Figura 3.2 – Reator enzimático (RE) e biorreator (RM).

Uma vez que as reações se processam em meio aeróbio, na **Figura 3.2** também se podem observar bombas de aeração, tipo aquário, instaladas em cada reator (RE - Reator Enzimático e RM – Reator Microbiológico) de forma que a aeração ocorresse com a maior formação de microbolhas possível (maior área de contato ar injetado/efluente), permanecendo ligadas durante todo o período dos testes. Além de promover a aeração mais homogênea dos efluentes em cada reator, não sendo possível a instalação de misturadores mecânicos, a aeração teve como objetivo secundário manter uma turbulência contínua nos mesmos, permitindo uma maior mistura e homogeneização do meio e favorecendo a não sedimentação do lodo formado ao longo do experimento.

Os reatores RE e RM, utilizados para o processamento das reações de pré-hidrólise enzimática e da biodegradação, respectivamente, foram graduados de forma a se controlar, ao longo de 16 dias de operação do experimento, o volume remanescente de efluente no interior dos mesmos e as respectivas concentrações de enzimas e microrganismos no meio.

3.2.1.3 – *Ativação e preparo da solução enzimática e de microrganismos*

O preparo e a ativação da solução enzimática a ser adicionada no reator de hidrólise (RE), assim como do preparado microbiológico utilizado no biorreator (RM), foram realizados da mesma forma anteriormente descrita, conforme item 3.1.1.2.

3.2.1.4 – *Parâmetros de monitoramento*

O monitoramento do sistema de tratamento apresentado foi realizado através dos seguintes parâmetros analisados nos reatores RE e RM: O&G (mg/L), Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV) (mg/L), pH e salinidade.

A frequência das análises monitoradas nos efluentes dos reatores RE e RM, são apresentadas na **Tabela 3.5**.

3.2.1.5 – *Cálculo dos parâmetros de monitoramento dos reatores*

A fim de viabilizar o cálculo da relação A/M (relação da concentração de O&G pela concentração de SSV, $\text{mg OG/mg SSV}\cdot\text{dia}^{-1}$) no biorreator aerado, ao longo do experimento realizado, são necessárias as avaliações frequentes das concentrações de O&G e SSV nos reatores enzimático e microbiológico, utilizando-se a equação 3.10.

A avaliação das concentrações de O&G também objetivou o cálculo da eficiência de remoção de O&G (substrato) no mesmo reator.

Para o cálculo das concentrações de O&G e SSV, expressos em mg/L, foram utilizados os métodos SM 5520(B) e SM 2540(E) (APHA,AWWA,WEF, 1998), conforme demonstrados na **Tabela 3.5**.

Tabela 3.5 – Parâmetros de monitoramento e periodicidade das análises realizadas nos reatores aeróbios RE e RM, ao longo do estudo.

Parâmetro	Fonte	Unidade	PERIODICIDADE	
			REATOR RE	REATOR RM
pH	SM 4500H ⁺ (B)	-	diária	diária
Óleos e Graxas	SM 5520(B)	mg/L	3 x semana	3 x semana
SSV	SM 2540(E)	mg/L	3 x semana	3 x semana
Salinidade	SM 2520 (B)	(*)	-	3 x semana

Obs₁ – SM - Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1998).

SM 2520 (B) – Electrical Conductivity Method.

SM 2540(E) – Fixed and Volatile Solid Ignited at 550°C.

SM 4500H⁺(B) – Electrometric Method.

SM 5520(B) – Partition – Gravimetric Method.

* Adimensional. Medida através de equipamento de campo, marca YSI 63.

3.2.1.6 - Operação dos reatores

Utilizando-se a técnica de bioaumentação, para a partida do experimento de biodegradação aeróbia da gordura no efluente especificado na **Tabela 3.1**, foram adicionados 5 litros do mesmo, em cada um dos reatores RE e RM. Como amostra de “branco”, 5 litros do mesmo efluente permaneceram a temperaturas entre 2 e 4°C durante o período de estudos.

Ao reator RA, foi adicionado, na frequência de 3 vezes por semana (2^a, 4^a e 6^a feira), 200 mL do preparado enzimático especificado no item 3.2.1.2. Ao reator RM, alíquotas de 200 mL do efluente presente em RE, foram paralelamente adicionadas na mesma frequência. Também na mesma frequência, amostras de 280 mL do reator RM foram retiradas para a realização das análises de acompanhamento do estudo.

3.2.2 – Metodologia de cálculo

Na Figura 3.3, apresenta-se um esquema do reator enzimático (RE) e do biorreator aeróbio (RM) utilizado no experimento. Em cada reator, e ao longo do período de estudos, avalia-se a concentração do substrato (S_0 ou S_e). A concentração de microorganismos é avaliada apenas para o biorreator RM.

Retomando a equação 2.7, onde o modelo adotado foi de primeira ordem no consumo de substrato, e integrando desde o tempo igual a zero até um tempo t , da concentração de substrato inicial até a concentração de substrato final, obteremos a equação 3.1, descrita a seguir.

$$\ln \frac{OG_e}{OG_0} = -k \cdot t \quad \text{eq. 3.1}$$

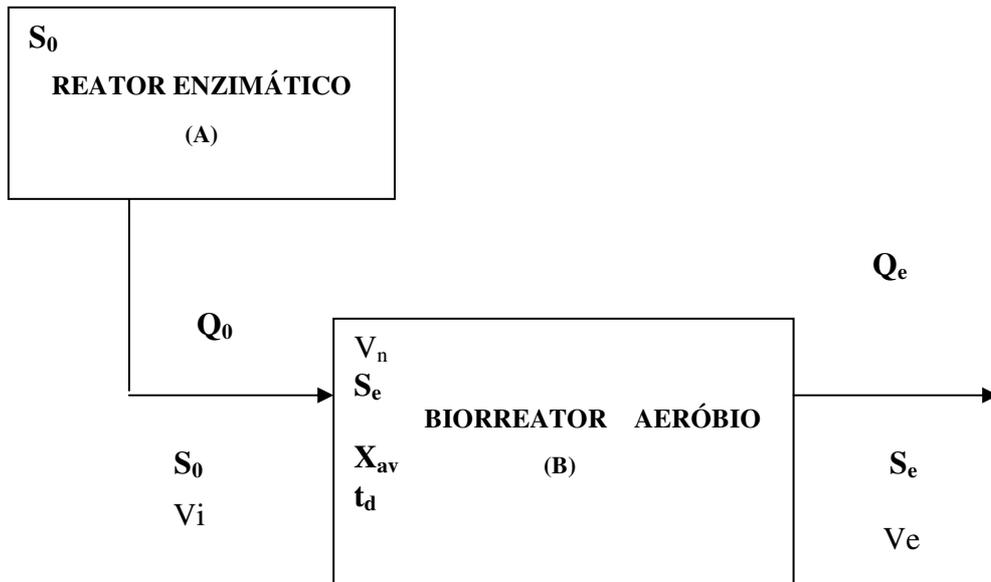


Figura 3.3 – Esquema do reator enzimático e biorreator aeróbio (reator biaumentado).

Reescrevendo a equação 3.1, temos como substrato os valores encontrados para as concentrações de O&G no biorreator RE da **Figura 3.3**. Ressalta-se que o substrato para o presente trabalho será reportado como a concentração de óleos e graxas. A equação 3.2 a seguir, está representada esquematicamente no gráfico da **Figura 3.4**. Cabe ressaltar ainda que, apesar do sistema estar operando em regime de batelada alimentada, a modelagem seguiu o regime de batelada, por considerar que a adição de substrato era pouco significativa em relação ao conteúdo do reator.

$$\ln \frac{OG_0}{OG_e} = k \cdot t \quad \text{eq. 3.2}$$

Onde:

OG_0 = concentração de O&G no reator bioaumentado, na análise n-1, sendo $n > 1$ (mg/L)

OG_e = concentração de O&G no reator bioaumentado, na análise n, sendo $n > 0$ (mg/L)

Foi observado que as concentrações de O&G adsorvidas ao lodo (OG') deveriam ser subtraídas das concentrações de SSV. Na prática isto não foi realizado, pois em RM as concentrações de $SSV \gg \gg$ concentrações de OG' .

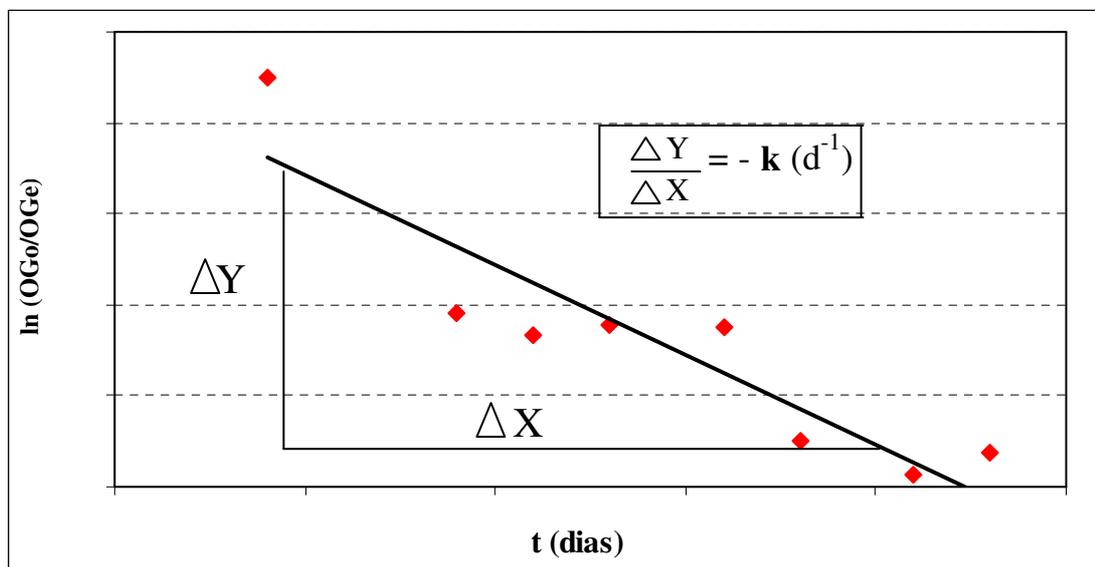


Figura 3.4 - Representação esquemática da equação 3.2 (batelada de primeira ordem).

Caso o gráfico plotado acima não se apresente como uma reta, ou seja, não obedeça à cinética de primeira ordem, significa dizer que a degradação biológica do efluente em questão obedece a outro tipo de cinética mais complexa, o que poderia se justificar pela alta concentração de sólidos em suspensão no reator RM.

- Relação A/M

A relação alimento/microrganismos (A/M) pode ser escrita como a equação 3.3.

$$\frac{(OG_0 - OG_e)}{SSV \times \Delta t} = \frac{A}{M} \quad \text{eq. 3.3}$$

Onde:

SSV = Concentração de SSV no biorreator aeróbio (B), em mg/L

Δt = intervalo de tempo entre as amostragens, em dia.

- Eficiência de remoção de O&G

A eficiência de remoção de O&G será assim avaliada:

$$E = \frac{(OG_0 - OG_e)}{OG_0} \times 100 \quad \text{eq. 3.4}$$

Onde :

E = eficiência de remoção (%)

Uma observação importante a ser ressaltada é que nos presentes cálculos, foi considerado sempre o resultado da análise (n), comparando-o com o resultado da análise anterior (n -1).

3.2.2.1 - Métodos Analíticos

- Determinação da concentração de óleos e graxas (O&G)

As concentrações de óleos e graxas determinadas em todos os efluentes e/ou afluentes utilizados para a realização dos experimentos do presente estudo foram determinadas por extração em Soxhlet com hexano como solvente, conforme procedimento padrão do método SM 5520 (B) (APHA, AWWA, WEF, 1998). Um determinado volume de amostra (200 – 280 mL) foi acidificado com HCl concentrado (5 ml/L) e filtrado em disco de tecido,

sobre o qual colocava-se um disco de papel de filtro Whatman nº 4 e uma camada de diatomita, obtida pela filtração de uma suspensão aquosa de terra diatomácea a 5% p/v. O papel de filtro e a torta de diatomita, que continham as gorduras então retidas, eram introduzidos em cartucho de extração estéril, e levados à estufa a 105°C, por 30 minutos, para secagem. Um balão contendo pérolas de vidro era pesado (P_1) e era cheio com 250 mL de hexano. Após resfriamento a temperatura ambiente, o cartucho era colocado no extrator para iniciar-se a extração por hexano, cujo tempo de duração era de 4 horas a 20 ciclos por minuto. O solvente era em seguida evaporado em roto-evaporador, e o balão de destilação contendo o resíduo gorduroso, era levado à secagem em estufa a 105°C até peso constante. O balão de destilação era então novamente pesado (P_2). A concentração de óleos e graxas era calculada pela seguinte equação:

$$O \& G = \frac{(P_2 - P_1)}{V_a} \times 10^6 \quad \text{eq. 3.5}$$

Onde:

O&G = concentração de óleos e graxas (mg/L)

P_1 = peso do balão e pérolas (g)

P_2 = peso do balão, pérolas e resíduo gorduroso (g)

V_a = volume de amostra filtrada (mL)

- Determinação da concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV)

A concentração de sólidos em suspensão voláteis foi obtida através de método gravimétrico, onde os cadinhos utilizados eram previamente secos e pesados (P_1), juntamente com os discos de papel de fibra de vidro Whatman. Uma amostra do efluente era filtrada com papel de fibra de vidro, sendo este contendo os resíduos, colocado no cadinho e mantido em estufa a 105°C por 12 horas para secagem. O cadinho, contendo o papel de fibra de vidro e resíduos, era então novamente pesado (P_2) e colocado em mufla a 550°C por 30 minutos para a calcinação. Depois do esfriamento, era novamente pesado (P_3). As concentrações de sólidos totais e voláteis em suspensão, eram calculadas através das equações a seguir:

$$STS = \frac{(P_2 - P_1)}{P_a} \times 10^6 \quad \text{eq 3.6}$$

Onde:

STS = sólidos totais em suspensão (mg/L)

P_1 = peso do cadinho + disco de fibra de vidro, secos (g)

P_2 = peso do cadinho + disco de fibra de vidro + amostra, após secagem a 105°C (g)

V_a = volume de amostra de efluente filtrada (mL)

$$SSV = \frac{(P_2 - P_3)}{V_a} \times 10^6 \quad \text{eq 3.7}$$

Onde:

SSV = sólidos voláteis em suspensão (mg/L)

P_2 = peso do cadinho com disco + amostra, após secagem a 105°C (g)

P_3 = peso do cadinho + disco de fibra de vidro + amostra, após calcinação a 550°C (g)

V_a = volume de amostra de efluente filtrada (mL)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Experimentos prévios

O estudo prévio inicial, realizado no LES, através da 1ª etapa dos experimentos, só pode ser conduzido até o 8º dia da data da partida dos reatores em estudo.

As verificações, intervenções e correções nos reatores só foram realizadas nos 1º, 2º, 7º e 8º dias de estudo do experimento, uma vez que não se tinha conhecimento das inúmeras variáveis adversas a serem encontradas.

A queda nos valores de pH nos reatores de ambos os sistemas, durante todo o período do experimento preliminar, foi constante, devido à formação de ácidos graxos resultantes da hidrólise enzimática. Considerando-se que a eficiência de degradação microbiológica era diretamente proporcional a maior proximidade com a neutralidade do pH no meio, foram necessárias várias intervenções para neutralização dos mesmos. A aeração contínua dos reatores, também foi fator de contribuição para o decréscimo do pH nos efluentes, uma vez que os reatores “brancos” também apresentaram redução do pH ao longo do experimento preliminar.

4.1.1 – Dificuldades gerais

Durante todo o período do experimento preliminar, muitas dificuldades foram encontradas, tanto na amostragem quanto na realização das determinações das concentrações de O&G e SSV nos efluentes dos reatores em estudo.

A concentração excessiva de gordura presente nos efluentes nos reatores dos Sistemas I e II, aliada à aeração forçada por borbulhamento de ar nos efluentes dos mesmos, favoreceu a formação freqüente de grandes bolhas espessas nos reatores R1 e R1' e menos densas nos reatores R2 e R2'. Os transbordamentos provocados pelo excesso de espuma formada nos efluentes em todos os reatores a partir do 2º dia do experimento, provocaram a perda da carga mássica nos mesmos. Além disto, houve a contaminação dos efluentes entre reatores adjacentes, visto que os sistemas I e II eram constituídos conforme a **Figura 3.1**.

Devido à elevada densidade dos efluentes nos reatores, uma vez que não haviam agitadores mecanizados instalados nos mesmos, durante o período preliminar de estudo foram necessárias diversas intervenções para homogeneização dos meios de forma manual.

A condução adequada da realização das análises de concentrações de O&G nos efluentes dos reatores R1 e R1' não foi possível, uma vez que foram constantes os

entupimentos no extrator Soxlet, utilizado na realização das determinações das concentrações de O&G - método SM 5520(B) (APHA, AWWA, WEF, 1998), provocado pela gordura presente nos mesmos. Outro fator de contribuição para a inexatidão dos resultados obtidos, foi atribuído a grande parte da gordura que ficou retida, por aderência, na superfície interna dos “beckeres”, utilizados quando na realização das amostragens. Isto se deve ao fato de, na prática, não se ter efetuado a pesagem e lavagem dos mesmos com solvente, para as quantificações e correções ao método das concentrações de O&G aderidas à vidraria. As margens de erro, neste caso, variam entre 15 a 25% dos valores de O&G obtidos.

Na realização das análises das concentrações de SSV (Sólidos em Suspensão Voláteis) nos efluentes dos reatores R1 e R1’, entupimentos constantes dos papéis de filtro utilizados indicados pelo método SM 2540(E), também contribuíram para a inexatidão dos resultados obtidos.

Devidos às reações de hidrólises, iniciadas logo após a adição dos preparados enzimáticos/microbiológicos nos reatores, a queda nos valores de pH foi constante, sendo necessárias diversas intervenções para a neutralização dos efluentes, principalmente nos reatores R1 e R1’.

Os volumes dos efluentes nos reatores não puderam ser medidos dia a dia, nem mantidos a volume constante, devido às dificuldades acima mencionadas.

O **Quadro 4.1** a seguir, especifica o cronograma de operação e dosagens efetivamente realizadas nos reatores dos sistemas I e II dos experimentos iniciais, assim como informa os dias em que houve transbordamentos nos mesmos.

Quadro 4.1 – Cronograma de operação, dosagens e observações realizadas nos reatores dos sistemas I e II.

DIA	REATORES					
	SISTEMA I			SISTEMA II		
	RB1	R1	R1'	RB2	R2	R2'
1º		X	X		X	X
2º			■			■
3º						
4º						
5º						
6º						
7º		▲	■▲			■▲
8º	⊙		▲	⊙	⊙	

■ - Preparado microbiológico.

X - Solução enzimática.

▲ – Transbordamentos do reator, com perdas do efluente tratado.

⊙ - Contaminação por transbordamento de efluente do reator geminado.

4.1.2 – Observações Conclusivas

Os resultados, obtidos a partir do experimento inicial, resultaram na observação de que a presença elevada de óleos e graxas no efluente a ser tratado, inviabilizava a condução paralela da hidrólise e bioaumentação, em um único reator. A formação de ácidos graxos, produtos resultantes das reações de hidrólise da gordura, catalisadas pela adição das enzimas, era acelerada e excessiva. Como consequência direta, a queda do pH no meio reacional era mantida para valores em torno de 4, inibindo a aclimação dos microorganismos acumulados nos biorreatores e a continuidade do processo de biodegradação. A adição concomitante de alcalinizantes para neutralização do meio se fez então necessária. Contudo, a presença de sais, produtos da reação, também era fonte inibidora da eficiência dos mecanismos de degradação microbiológica, conforme descrito no item 2.5.2. A concentração elevada de óleos e graxas nos efluentes, aliadas a necessidade de aeração dos meios, resultou na formação excessiva de espuma e transbordamentos frequentes nos reatores. A condução prévia das reações de

hidrólise em um reator antecedendo ao reator de bioaugmentação, foi então a forma escolhida para a partida do 2º experimento.

A presença de odores fortes desagradáveis nos efluentes dos reatores em avaliação, que é característico desses efluentes, foi agravado, em parte, pelos processos de fermentação anaeróbia ocorridos nos mesmos. Tal fato teve sua origem na deficiência da homogeneização completa dos meios, uma vez que os reatores em estudo não possuíam nenhum tipo de misturador mecânico para tal.

4.2 – 2º Experimento

A visualização dos efluentes dos reatores enzimático e microbiológico, RE e RM, respectivamente, pode ser realizada através da **Figura 4.1**. Vale aqui ressaltar que os reatores RE e RM foram alimentados sempre que foram realizadas amostragens para análises, ou seja, em média a cada 2 dias.

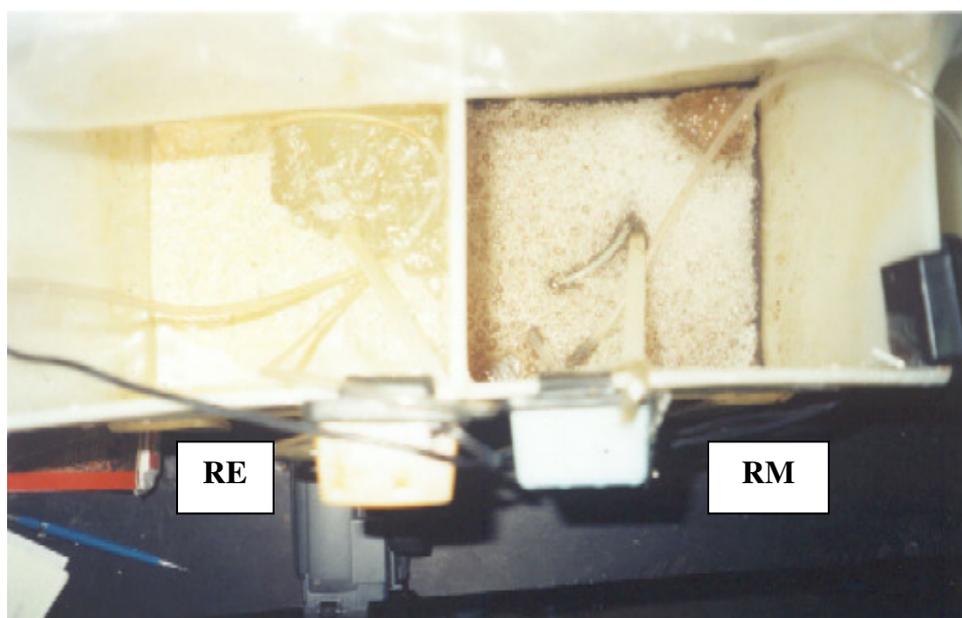


Figura 4.1 – Visualização dos efluentes dos reatores RE e RM (vista superior).

A **Figura 4.2** apresenta valores aproximados da relação A/M, visto que o cálculo foi efetuado considerando-se apenas a concentração de óleos e graxas no interior do reator, ao longo de todo o experimento nos reatores RE e RM. O término do estudo ocorreu no seu 23º dia, após constatação, através das análises laboratoriais, da estabilização das concentrações de óleos e graxas no reator RM, mesmo com a continuidade das freqüentes adições dos microorganismos no mesmo (técnica de bioaugmentação aplicada).

A **Figura 4.3** apresenta as concentrações de O&G, nos mesmos reatores, ao longo do período de estudo, ressaltando-se que $t=0$ a partir do 2º dia.

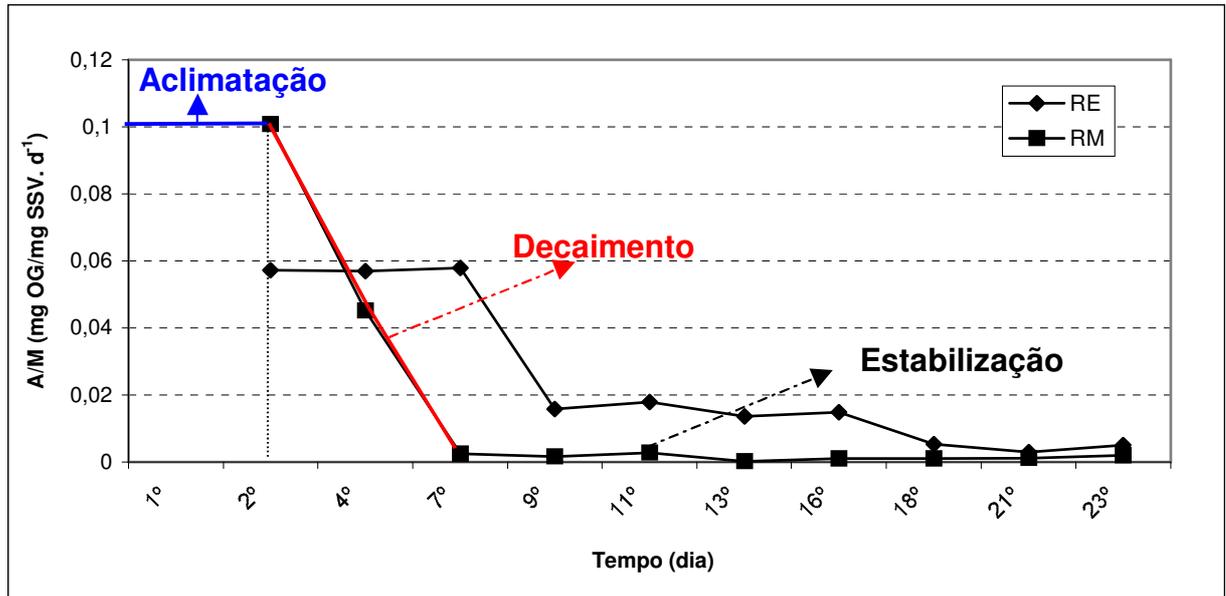


Figura 4.2 – Relação A/M ao longo do período de estudo do experimento realizado, e medida através da relação das concentrações de OG/SSV nos reatores RE e RM.

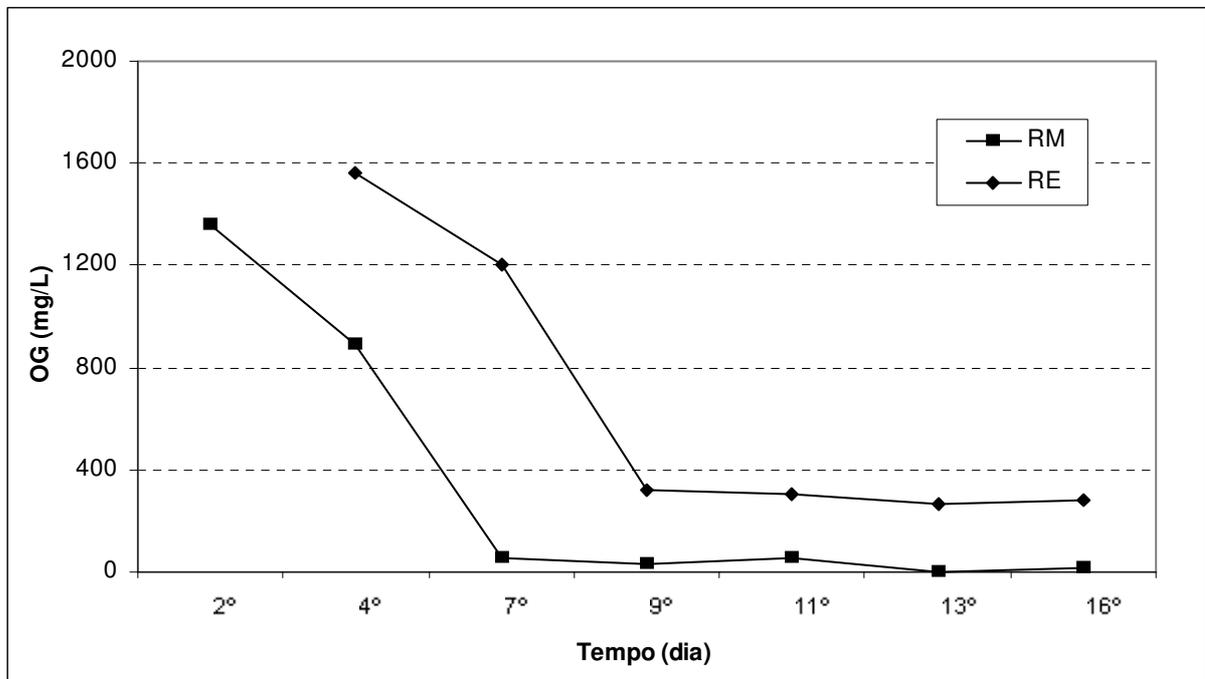


Figura 4.3 – Concentrações de O&G nos reatores RE e RM, ao longo do período do estudo.

4.2.1 – Reator Enzimático (RE)

Através das **Figuras 4.2 e 4.3**, o presente estudo indicou a presença de elevada atividade microbiana nativa também no reator RE, mesmo em condições consideradas adversas, uma vez que o pH constante do efluente ao longo do experimento, neste reator, foi igual a 4. Provavelmente, os microorganismos presentes no efluente foram estimulados pela aeração.

4.2.2 – Biorreator (RM)

Como ficou evidenciado nos gráficos das **Figuras 4.2 e 4.3**, observa-se que, provavelmente, durante as primeiras 48 horas da partida dos reatores deu-se a fase de aclimação dos microorganismos adicionados ao reator biológico RM (biorreator). A partir daí, e até o 6º dia aproximadamente, verificou-se a fase de decaimento das concentrações de óleos e graxas no reator biológico, quando posteriormente, na fase de estabilização, o equilíbrio das concentrações de OG/SSV foi alcançado.

As concentrações de microrganismos presentes em RM mantiveram-se crescentes e bastante elevadas, ao longo da maior parte do período de estudo, mesmo com a remoção média de 280 mL de efluente do reator RM, quando na realização das análises de acompanhamento do estudo, podendo levar a crer que houve algum crescimento microbiano. As exceções se deram para os 1º e 2º dias, período de aclimação dos microorganismos adicionados, e entre os 18º e 23º dias, fase esta em que houve um decaimento das concentrações, devido à parada da adição do substrato (amostra do “branco” a temperatura ambiente) no reator RE, e do substrato hidrolisado, do reator RE para o reator RM.

Foi observada a proliferação de vetores, tais como moscas e mosquitos, principalmente no biorreator RM, indicando a presença de biodegradabilidade do substrato no meio reacional.

Cabe ressaltar que os resultados apresentados na **Figura 4.3** foram obtidos a partir de amostras coletadas nos reatores RE e RM, imediatamente antes das alimentações efetuadas a cada dia de intervenção nos mesmos (2ª, 4ª e 6ª feiras).

Observou-se, após a fase de decaimento em ambos os reatores, que os resultados das concentrações remanescentes de O&G obtidos para o reator RM, atenderiam às concentrações para lançamento do efluente em corpos receptores, segundo a legislação vigente (FEEMA, NT 202 – R10, 1986 e DZ 205 - R5, 1991), sendo estes, em média 10 vezes inferiores aos resultados obtidos em RE (reator enzimático).

Várias tentativas de modelagem foram realizadas, considerando os modelos de ordem zero e primeira ordem, e em ambos os casos levando-se em conta ou não a concentração de biomassa como uma variável de influência. O melhor resultado foi obtido com o modelo de primeira ordem, não se levando em conta a contribuição da concentração de biomassa (equação 3.4). A **Figura 4.4** ilustra o resultado obtido com a regressão dos dados experimentais.

Deve-se ressaltar que no experimento foi utilizada uma relação A/M baixa, ou seja, concentrações de microorganismos e enzimas mais do que suficientes para que as mesmas não se tornassem fatores limitantes do processo.

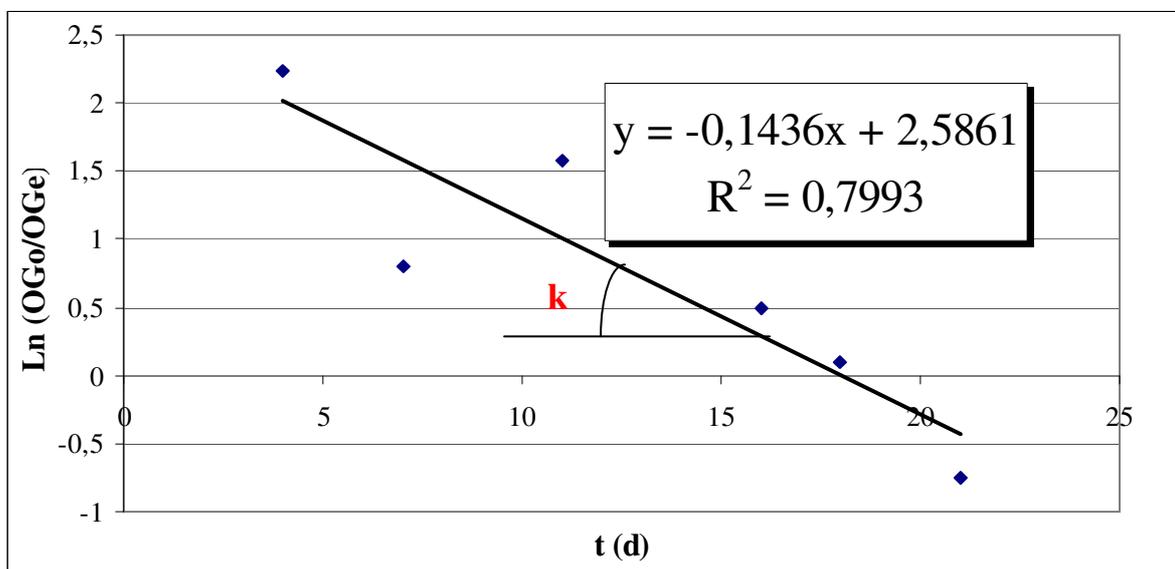


Figura 4.4 – Linearização dos dados experimentais considerando o modelo de consumo de substrato de primeira ordem, no reator RM.

Como está apresentado na **Figura 4.4**, o valor obtido para a constante cinética foi de $0,1436 \text{ d}^{-1}$, com um valor do índice de regressão (R^2) de aproximadamente 0,8. Estimando-se o valor da constante cinética correspondente ao parâmetro de DQO, conforme o item 2.5.1, **Tabela 2.9**, obtém-se $0,43 \text{ d}^{-1}$.

Extrapolando-se a comparação para sistemas de tratamento de esgotos domésticos, uma vez que obedecem a uma cinética de primeira ordem, o resultado obtido revela uma velocidade de degradação para o efluente de gordura no biorreator avaliado, em torno de 14 vezes maior que o valor máximo da constante de velocidade de degradação de substrato comumente encontrada na literatura ($0,03 \text{ d}^{-1}$).

- *Relação A/M*

Calculando-se a relação A/M para o biorreator RM, de acordo com a equação 3.3, obteve-se o gráfico da **Figura 4.5**. Ressalta-se, que neste gráfico estão também apresentados, em destaque, os valores de O&G das amostras.

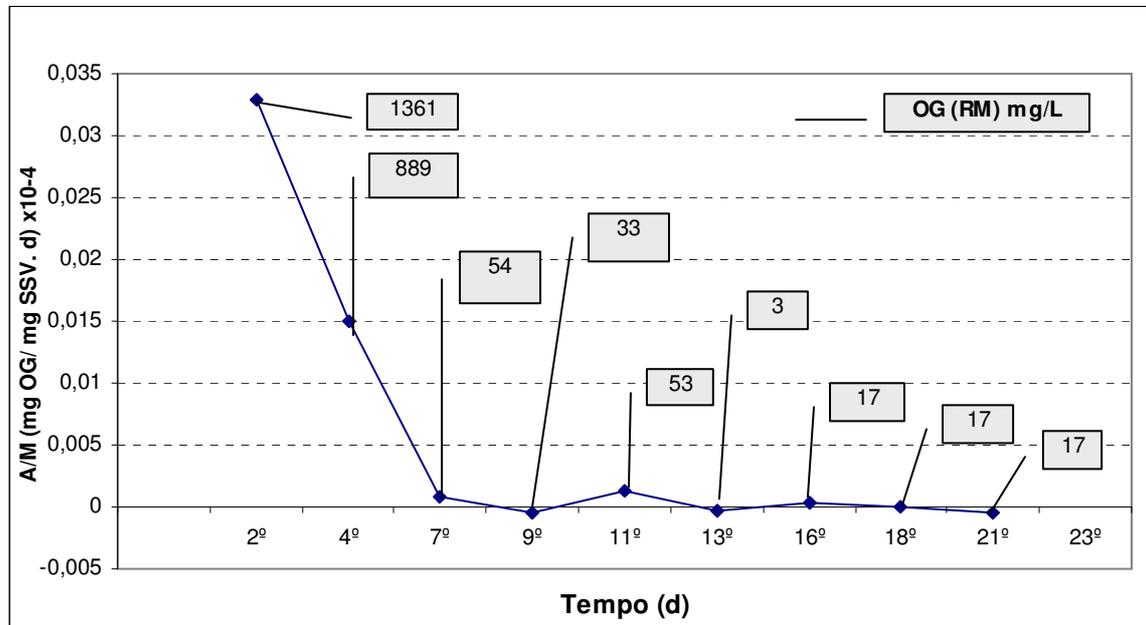


Figura 4.5 - Relação A/M (mg OG/mg SSV. dia⁻¹.10⁴) no reator RM, e as respectivas concentrações de substrato (mg OG/L) ao longo do período de estudo.

Observa-se que quanto menor a relação A/M, maior será a eficiência de remoção de óleos e graxas no reator em questão. O perfil obtido, neste caso, foi semelhante ao obtido na **Figura 4.2**, onde a relação A/M foi calculada de maneira simplificada. Desta maneira, todas as observações feitas anteriormente se aplicam a este caso.

4.2.3 – Eficiência de Remoção de O&G

Segundo a **Figura 4.6**, ilustrada a seguir, a maior eficiência de remoção (E) de O&G ocorreu, durante o período de estudos do experimento compreendido entre o 4º e 7º dia, onde a mesma foi calculada em 89,33% de remoção de óleos e graxas, utilizando-se a equação 3.4.

Para o período compreendido entre o 2º e o 11º dia do estudo, a maior eficiência de remoção de O&G foi de 95,37%, quando as concentrações de óleos e graxas, no reator RM, caíram para 3 mg OG/L, em 11 dias de condução dos testes. Assim observa-se que, para este reator, as relações A/M foram menores durante este período.

A obtenção de eficiências de remoção de O&G elevadas na aplicação da técnica de bioaumentação, implementada ao sistema de reatores em questão, comprovam que as mesmas podem ser obtidas, quando aplicada através de sistemas em batelada, batelada alimentada ou sistema contínuo, desde que seja respeitada a etapa de pré-hidrólise à biodegradação do efluente gorduroso a ser tratado.

A planilha de cálculos, utilizada na elaboração dos gráficos das figuras apresentadas, encontra-se em detalhes no anexo 7.V.

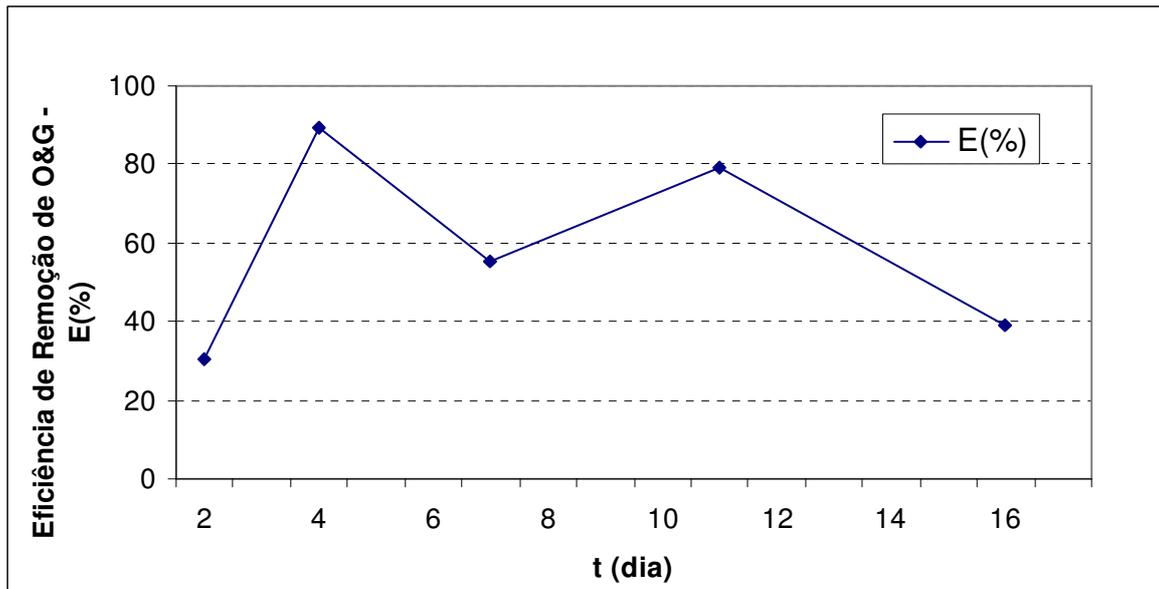


Figura 4.6 - Eficência de remoção de OG (%) *versus* t (dia) – Reator bioaumentado (RM).

4.2.5 – Salinidade

A salinidade medida no biorreator aerado (RM) e ao longo do estudo proposto, foi monitorada e os resultados estão ilustrados na **Figura 4.7**. Observa-se que a salinidade média medida no reator bioaumentado (RM) cujo valor é de 36,5, portanto próxima a salinidade média da água do mar que é 35.

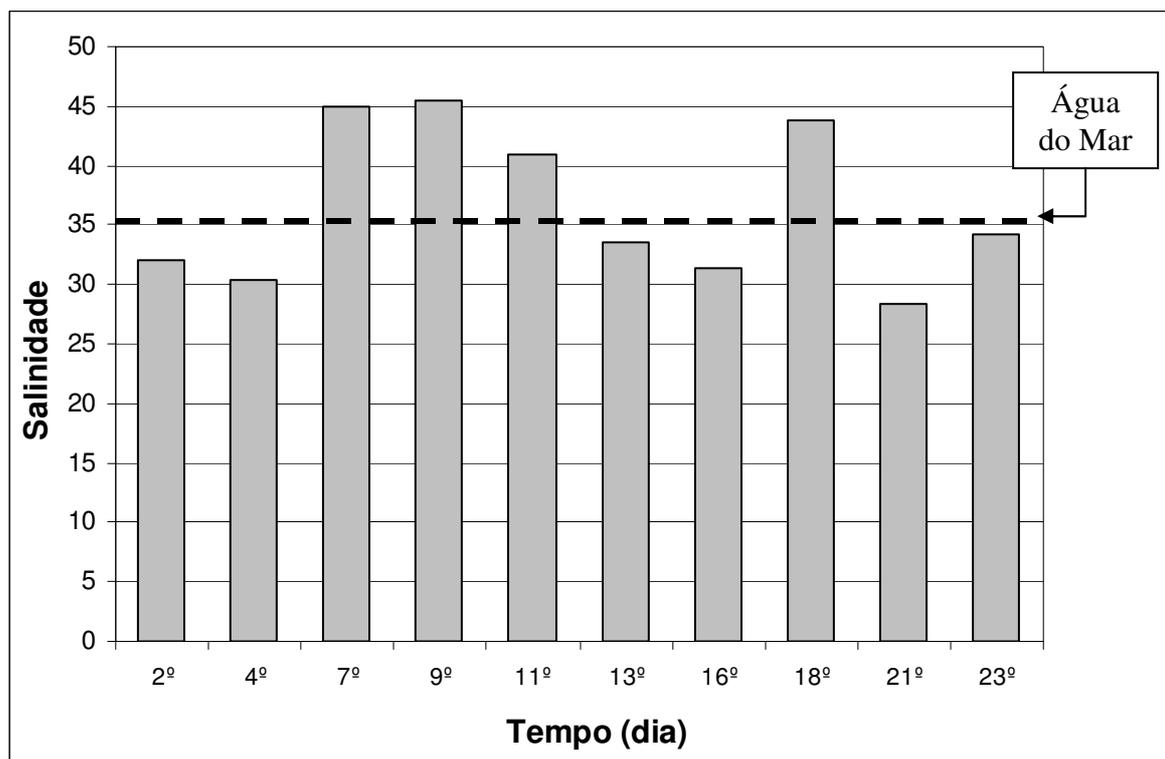


Figura 4.7 – Salinidade no efluente do reator RM, durante o período de estudos do experimento.

(*) Adimensional, mas expressa em uma determinada massa de sais em relação a uma massa de solução – SM 2520 (B) - Standard Methods – 20th Edition (APHA, AWWA, WEF, 1998).

A salinidade é um parâmetro normalmente utilizado para medir concentrações de sais em águas salobras ou salinas. No caso, foi utilizado para avaliar a biodegradação em efluente com altas concentrações de sais.

O presente estudo comprovou que, mesmo em presença de concentrações salinas consideradas elevadas, a atividade microbológica para a degradação da gordura obtida no biorreator RM manteve-se estimulada.

CONCLUSÕES

- [A operação do reator biológico com efluente previamente hidrolisado com solução enzimática lipásica, permitiu a obtenção de taxas elevadas de eficiência de remoção de O&G no efluente gorduroso, com eficiências superiores a 95%, em um curto intervalo de tempo de operação (7 dias).
- [O sistema de reatores de bancada, avaliado no presente estudo, ao utilizar um efluente com concentrações iniciais de 1229 mg de OG/L, apresentou uma constante de velocidade de degradação “k” de aproximadamente $0,14 \text{ d}^{-1}$.
- [Com os resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir que a presente técnica poderá ser aplicada através de sistemas contínuos, em batelada ou batelada alimentada, desde que sejam respeitadas as etapas de condução prévia da hidrólise enzimática do efluente gorduroso, seguida do tratamento biológico com a adição de microorganismos pré-selecionados, ambas em um sistema seqüencial de reatores aerados.
- [O efluente tratado, após passagem pelas etapas de pré-hidrólise enzimática e de biodegradação por processo de bioaugmentação, nos reatores aerados, apresenta-se, em relação a concentração de óleos e graxas, dentro do limite legal de lançamento em corpos hídricos receptores, no Estado do Rio de Janeiro, não causando, portanto, problemas às estações de tratamento de efluentes.
- [A atividade microbiológica, obtida através da técnica de bioaugmentação aplicada neste estudo, mantém-se elevada, mesmo em presença de concentrações salinas consideradas elevadas.

RECOMENDAÇÕES

- [Conduzir os estudos do presente experimento em escala piloto, uma vez que os resultados então obtidos se deram através de ensaios realizados em laboratório.
- [Estudar a aplicação de enzimas e microorganismos pré-selecionados, na recuperação de reatores aerados e/ou caixas de gorduras completamente colmatados pela gordura.
- [Avaliar a viabilidade de degradação aeróbia de diversas borras oleosas, aplicando a técnica de pré-hidrólise enzimática seguida de degradação microbiológica por processo de bioaugmentação, utilizando um reator como um digestor de gordura.
- [Otimizar a aplicação e o preparo dos produtos enzimáticos e microbiológicos empregados, utilizando-se da técnica empregada no presente estudo, para a biodegradação de efluente com elevado teor de gordura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBUQUERQUE, A. F., “Biodegradação de compostos fenólicos em areia de moldagem utilizando microorganismos do solo”, Campinas/SP, FEC/Unicamp. Dissertação de Mestrado, 118p, 2000.
2. ALEXANDER, Martin, “Biodegradation and Bioremediation”, 16, Bioremediation Technologies: In Situ and Solid Phase Second Edition”, Second Edition, Academic Press, pp. 325-353, 1999.
3. ALLINGER, N. I., “Química Orgânica”, 2ª Edição, Editora Guanabara Dois S.A., 1978.
4. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. New York: 20th ed., 1998.
5. ARCEIVALA, S.J., “Wastewater treatment and disposal.”, Marcel Dekker, New York, 892p, 1981.
6. BARROS, A.A.C., “Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção do Biodiesel a Partir de Gorduras das Fossas Sépticas”, URL: http://www.ldps.furb.br/pesquisa_e.htm. Consultado em: 13 de Mar. 2003.
7. BASTOS, N., “Campanha para recolhimento de óleo lubrificante”, Sindicato das Indústrias e Refino de Óleos Minerais (Sindirrefino). URL: <http://www.jornaldomeioambiente.com.br/EDICOES/...bril00/ecoa.htm>. Consultado em: 11 de Mar. 2003.
8. BEDIENT P. B., RIFAI, H. S., NEWELL, C.J., “Ground Water Contamination”, Prentice Hall, 1994.
9. BJORKLING, F., GODTFEDSEN, S. E. e KIRK, O., “The future impact of industrial lipases”, TIBTECH, v. 9, pp. 360-363., 1991.
10. BOLAN, D. S. L., “Descoloração de corantes e efluentes têxteis”., Biodegradação, Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna/SP, pp. 77-83, 2001.
11. BRAILE, P.M. e CAVALVANTI, J.E.W.A., “Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais”, CETESB, SP, 1979.
12. BRASWORLD TRADING COMÉRCIO LTDA., “Assessoria Ambiental”, URL: http://www.brasworld.com.br/portugues/assessoria_ambiental/index.htm. Consultado em: 16 Fev. 2003.
13. CAMMAROTA, M. C., TEIXEIRA, G. A., et al., “Enzymatic pre-hydrolysis and anaerobic degradation of wastewaters with high fat contents”, Biotechnology Letters, v.23, pp.1591-1595., 2001.

14. CAMPOS, J.C., “Processos combinados aplicados ao tratamento de água de produção de petróleo”, Rio de Janeiro/RJ, COPPE/UFRJ, Tese (Doutorado), pp.38-39.,2000.
15. CHERNICHARO,C.A.L.,“Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias”, Vol.5, Reatores Anaeróbios, DESA/UFMG, 1997.
16. CHIGUSA, K., HASEGAWA, T., YAMAMOTO, N., et al., “Treatment of wastewater from oil manufacturing plant by yeasts”, Water Science Technology, v. 34, pp.51-58.,1996.
17. CLAUSS, F.; BELAVOINE, C.; HELAINE, D. & MARTIN, G.,“Controlling the settling of activated sludge in pulp and paper wastewater treatment plants.”, Water Science and Technology, 40(11-12), pp.223-229., 1999.
18. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, “Resolução nº 237, de 19/12/97”, D.O.U., Brasília/DF., 1997.
19. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, “Resolução nº 20, de 18/06/86”, Brasília/DF., 1986.
20. CRECCHIO, C., RUGGIERO, P. e PIZZIGALLO, M.D.R., “Polyphenolosidases immobilized in organic gels: Properties and Applications in the detoxification of aromatic compounds”, Biotechnol. and Bioeng., v.48, pp. 585-591, 1995.
21. DECRETO nº 553, “Regulamento dos Serviços Públicos de Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário do Estado do Rio de Janeiro.”, 16/01/1976, Rio de Janeiro/RJ, 1976.
22. DHARMSTHITI, S. e KUHASUNTISUK, B., “Lipase from Pseudomonas aeruginosa LP602: biochemical properties and application for wastewater treatment”, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, v.21, pp. 75-80, 1998.
23. ESPÓSITO, E.; PAULINO, S. M.; MANFIO, G. P., “Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes”, Chemosphere, v. 37, pp. 541-548, 1998.
24. FEEMA, “Critérios para lançamentos de efluentes líquidos”, NT-202.R-10., 1986.
25. FEEMA, “Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial”, DZ-205.R-5., 1991.
26. FEEMA, “Diretriz de destinação de resíduos”, DZ-1311.R-4, 1994.
27. FELTRE, R. “Química Orgânica”, 5ª ed. vol.3, cap.22, , Ed. Moderna, São Paulo, pp. 433-455, 2001.
28. GIORDANO, G., “Análise e formulação de processos para tratamento dos chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos”. Rio de Janeiro - RJ, Tese de Doutorado (Engenharia metalúrgica e de materiais): Pontifícia Universidade Católica – Rio, 2003.
29. GRADDY, C.P.L e LIM, Jr.H.C., “Biological Wastewater Treatment – Theory and Applications”, Pollution Engineering and Technology/12, 1980.

30. GRUBB, D.G., "Review Technologies for Management of NAPL Contaminant Sites", Simpósio Brasileiro de Geotecnia Ambiental, CD ROM, 1998.
31. GUSMÃO, Alexandre D., "Uso de Barreiras Reativas na Remediação de Aquíferos Contaminados". Rio de Janeiro, Tese de Doutorado (Departamento de Engenharia Civil): Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1999.
32. HÁBIL QUÍMICA LTDA. Seminário de Microbiologia, Produtos e Utilizações. [Sorocaba], 106p., 2000.
33. HOQ, M. M., YAMANE, T. e SHIMIZU, S., "Continuous hydrolysis of olive oil by lipase in microporous hydrophobic membrane bioreactor", J. Am. Oil Chem. Soc., v.62, pp. 1016-1097, 1985.
34. HOU, E. T. e JOHNSON, T. M., "Screening of lipase activities with cultures from the Agricultural Research Service Culture Collectin", J. American Oil Chem. Soc., v.69, pp. 1088-1097, 1992.
35. ICEPA, "Biodiesel é o primeiro combustível alternativo aprovado", Instituto Cepa, URL: <http://www.icepa.com.br/observatorio/noticias0700/no2807a.htm>, Santa Catarina. Consultado em: 13 Mar. 2003.
36. JAEGER, K. E., RANSAC, S., DIJKSTRA, B. W., et al., "Bacterial lipases", FEMS Microbiology Reviews, v. 15, pp. 29-63, 1994.
37. JORDÃO, E. P., PESSOA, C.A., "Tratamento de Esgotos Domésticos", Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – RJ, 3ª Edição, pp. 19-46, 1995.
38. KARAM, J. e NICELL, J.A., "Potential applications of enzymes in waste treatment", J. Chem. Tech. Biotechnol., v.69, pp. 141-153, 1997.
39. LAZZARETTI, E. & SILVA, C. M. M., "Comportamento de *Alternaria Alternata* em meio de cultura contendo Benomil", Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente, 1., Campinas/SP, Programas e Resumos, UNICAMP/IQ, 56p, 1996.
40. LAZZARETTI, E., "Utilização de microorganismos em estações de tratamento de efluentes (bioaumentação): Uma opção para plantas de lodo ativado", Revista Meio Ambiente Industrial, Ano III, Edição 18, nº17: pp. 81-83, 1999.
41. LAZZARETTI, E., CAMPOS, A.F., NOGUEIRA, J.C.B., "Efeito da adição de microorganismos (bioaumentação) em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado em uma indústria de papel e celulose." Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Anais, Porto Alegre/RS, pp. 61-61, 2000.
42. LAZZARETTI, E., CAMPOS, A. F., NOGUEIRA, J. C. B., 2001, "Efeito da adição de microorganismos (bioaumentação) em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado em uma indústria de papel e celulose.", O Papel, Artigo Técnico, pp. 85-88, 2001.

43. LAZZARETTI, E., “Tecnologia Alternativa para Tratamento Biológico”, Rev. Saneamento Ambiental, Ano XIII, nº 88, pp. 38-40, 2002.
44. LAZZARETTI, E., “Bioaditivos em esterqueiras”, Rev. Suinocultura Industrial, Dejetos, Anuário, pp. 18-20, 2002.
45. LEMA, J. M., MÉNDEZ, R., IZA, J. et al., “Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes”, Wat.Sc.Technol., Oxford, v.24, 1991.
46. LIENFIELD, W. M., SEROTA, S., SIVIERI, L., et al., “Enzymatic fat hydrolysis and synthesis”, J. Am. Oil. Chem. Soc., v.61 (2), pp. 191-195, 1984.
47. MACRE, A. R. e HAMOND, R. C., “Present and future applications of lipases”, Biotechnol. Genet. Eng. Rev., V. 3, pp. 193-217, 1985.
48. MALINA J. F. B., “Design of biological wastewater treatment systems”, Seminários de Transferências de Tecnologia – Tratamento de Esgotos, Rio de Janeiro, Trabalhos Apresentados... Rio de Janeiro: ABES, pp. 165-171, 1992.
49. MASSE, L., KENNEDY, K. J., CHOU, S., “Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater”, Bioresource Technology, v.77, pp. 145-155, 2001.
50. MBR COMÉRCIO DE MATERIAIS RECICLÁVEIS LTDA, RJ. Informação pessoal: Patrícia Monteiro dos Santos, Em 20 abr. 2003.
51. MCCARTY, P.L., “One hundred years of anaerobic treatment”, In: International Symposium on Anaerobic Digestion”, 2, 1981, Travemunde. Proceedings... Amsterdam: Elsevier Biomedical Press B. V., pp. 3-22, 1982.
52. METCALF & EDDY., “Tratamiento y depuración de las aguas residuales”, Barcelona: Editorial Labor, 837p., 1991.
53. METCAL & EDDY., Mc Graw Hill, Book and Company, New York, 4th Edition, 1819p., 2002.
54. MINATEL, G. M., “Microbiologia e Petróleo”, Caderno da empresa Hável Química Ltda., 2000.
55. MINATEL, G. M. por Marcelo Rijo Furtado, “Ataque Microbiano Remedia Áreas Contaminadas”, Revista Química e Derivados, ANO XXXVI, nº 389, pp 10-20, Dez./Jan. 2001.
56. MISIRLI, G. M. “Formulando Detergente”. URL: http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/20020919.asp. Consultado em: 04 Jul. 2003.
57. NBR 8160, “Sistemas Prediais de Esgoto Sanitário – Projeto e Execução”, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 74p, 1999.

58. NOCE, E., RITTER, E., LUCARINY, C. D. G., WAJNSZTAJN, G. M., “Resíduos Sólidos Industriais no PDBG”, Caderno Temático do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara – Subprojeto de Educação Ambiental, Matéria 16, Rio de Janeiro/RJ, 1998.
59. OLIVEIRA, L. B., “Biodiesel – Combustível Limpo para o transporte sustentável”, 2000, URL: <http://www.ivig.coppe.ufrj.br>, Rio de Janeiro. Consultado em: 13 Mar. 2003.
60. OLIVEIRA, L. B., “Governo lança programa para estimular uso de biodiesel”, Revista Saneamento Ambiental, nº 123, 2003.
61. OLIVEIRA, L. B., “McDonald’s fornece óleo vegetal para produção de biodiesel”, 2002, Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (IVIG), URL: <http://www.valeparaibano.com/2002/01/27/motor/aab.html>, Rio de Janeiro. Consultado em: 13 Mar. 2003.
62. PAVLOSTATHIS, S. G., GIRALDO GOMEZ, E., “Kinetics of anaerobic treatment”, Water Science and Technology, Oxford, v. 24(8), pp. 35-59, 1991.
63. RINZEMA, A., BOONE, M., et al., “Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion”, Water Environmental, v.66, pp. 40-49, 1994.
64. ROQUE, M. R. A., “Isolamento, caracterização e ecologia de *Acinetobacter baumannii* degradadora do herbicida diuron”, Rio Claro, IB/Enesp, Tese de Doutorado, pp119, 2000.
65. ROQUE, O.C.C., “Técnicas de Tratamento de Esgotos”, Apostila do Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental, UERJ, 2000.
66. SANTANIELLO, E., FERRABOSCHI, P. e GRISENTI, P., “Lipase-catalysed transesterification in organic solvents: applications to the preparation of enantiomerically pure compounds”, Enzyme Microb. Technol., v. 15, pp. 367-382, 1993.
67. SANTIAGO, V. M. J., et al, “O biodisco como gerador inóculo de bactérias nitrificantes e sua aplicação em lagoas aeradas”, Anais, Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 9., Porto Seguro/BA, 2000.
68. SAYWER, C. N., Mc CARTY, P. L., PARKIN, G. F., “Chemistry for Environmental Engineering”, 4th Edition, 658 p, 1994.
69. SAXENA, R. K., GHOSH, P. K., GUPTA, R., et al., “Microbial lipases: potential biocatalysts for the future industry”, Current Sci., v. 77, pp. 101-115, 1999.
70. SCHMIDT, C. A. B., “Remediação de Solos e Águas Subterrâneas Contaminados por Líquidos Orgânicos Não Miscíveis em Água”. Rio de Janeiro - RJ, Seminário de Doutorado, Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, 47p, 2000.
71. SOUBES, M., “Microbiología de la digestión anaerobia”. In: Taller y Seminario Latinoamericano Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales, 3, Montevideo. Proceedings Montevideo Graphis Ltda. Juan C. Gomez, pp.15-28, 1994.

72. STARKENBURG, W.V., “Anaerobic treatment of wastewater: State of art”, *Microbiol.*, v. 66(5), pp. 588-596, 1997.
73. STEAD, D., “Microbial lipases: their characteristics, role in food spoilage and industrial uses”, *J.Dairy Res.*, v. 53, pp. 481-505, 1986.
74. TEIXEIRA, G.A., “Tratamento seqüencial de efluentes da indústria de laticínios: hidrólise de gordura e tratamento biológico”, *Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro*, 106p, 2001.
75. UFRGS. URL: <http://www.ufrgs.br/cbiot/homepage/linhasdepesquisa.htm>. Porto Alegre/RS. Consultado em: 04 Jul. 2003.
76. VIDAL, G., CARVALHO, A., MÉNDEZ, R., et al., “Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters”, *Bioresource Technology*, v.74, pp. 231-239, 2000.
77. VON SPERLING, M., “Princípios básicos do tratamento de esgotos”, v.2, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, Belo Horizonte, pp.42-120, 1996.
78. ZEIKUS, J.G., “Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion”. In: *International Symposium on Anaerobic Digestion*, 2, Travemunde. Proceedings...Amsterdam: Elsevier Biomedical Press B. V., pp. 23-35., 1982.

ANEXOS

ANEXO I

7.I - Metodologia para Cálculo de Caixas de Gordura

O cálculo do tamanho adequado da caixa de gordura, para estabelecimentos comerciais e restaurantes industriais, deve ser tomado como base através das **Figuras 7.I.1** e **Tabela 7.I.1**, levando-se em conta o número de refeições servidas por dia e considerando a caixa de gordura com dimensões quadradas (Brasworld, 1998).

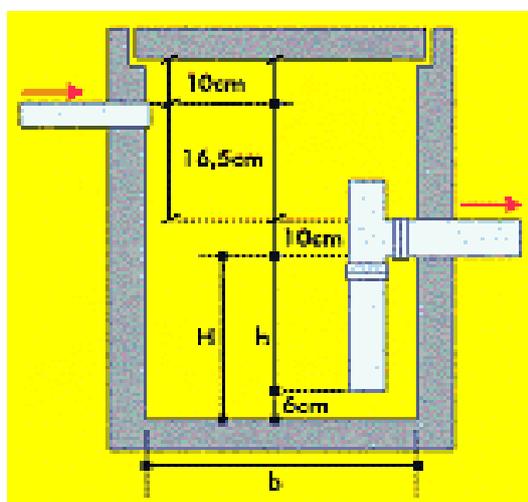


Figura 7.I.1 – Caixa de gordura quadrada

Fonte: Brasworld, 1998.

Legenda:

H - Altura do volume útil

h - Altura do fecho hidráulico

$h = H - 6$

b - Base

V - Volume útil

N - N° de refeições/dia

L - Litros

Fórmula Geral: $V(L) = 20 + (N \times 2)$

Obs.: Para residências adotar $h = 20\text{cm}$

Tabela 7.I.1 – Base de cálculo para dimensões de caixa de gordura, no caso de estabelecimentos comerciais e restaurantes industriais.

Fonte: Brasworld, 1998.

Nº DE REFEIÇÕES/DIA	VOLUME ÚTIL (L)	BASE (cm)	H(cm)
20	60	39	39
30	80	43	43
50	120	49	49
70	160	55	55
90	200	59	59
110	240	62	62
130	280	66	66
150	320	69	69
200	420	75	75
250	520	81	81
300	620	86	86
400	820	94	94

Uma outra iniciativa, em 1998, a fim de se adequar o tamanho das caixas retentoras de gordura a real vazão do efluente gorduroso recebido por estas, foi proposta pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos da Cidade do Rio de Janeiro (CEDAE) em parceria com o Governo do Estado do Rio de Janeiro, através da distribuição de folhetos informativos à população, sobre a importância da caixa de gordura e sua limpeza. Nesta, a CEDAE ressalta que a maioria dos entupimentos e transbordamentos de esgotos nas ruas, é devido ao excesso de gordura nos coletores, resultante do mau uso ou inexistência da caixa de gordura. Alerta ainda, que a mesma deva ser mantida em boas condições e limpa periodicamente, devendo ter tamanho adequado (vide **Tabela 7.I.2** e **Figura 7.I.2**). O folheto esclarece ainda, que a limpeza da caixa de gordura consiste na retirada da camada de gordura acumulada, que deve ser acondicionada em sacos plásticos duplos e recolhida pela Companhia de Limpeza Urbana da Cidade do Rio de Janeiro – COMLURB.

Tabela 7.I.2 - Dimensões da caixa de gordura x N° de pessoas ou N° de refeições/dia no estabelecimento predial/industrial .

Fonte: Cedae, 1998.

N° de pessoas ou N° de refeições/dia	L (m)	C (m)
200	0,80	0,90
300	1,00	1,00
350	1,00	1,20
420	1,20	1,20
450	1,00	1,50
550	1,20	1,50
700	1,50	1,50
900	1,50	2,00
1000	1,50	2,20
1350	2,00	2,20
1500	2,00	2,50
1750	2,20	2,70
2000	2,50	2,70

Comparando-se as **Tabelas 7.I.1 e 7.I.2**, verifica-se que existe uma coerência de projeto entre os valores propostos por ambas as empresas, Brasworld e Cedae, respectivamente.

Por exemplo, ao se considerar um restaurante industrial que forneça 200 refeições por dia, o cálculo das dimensões da caixa de gordura, segundo a empresa Brasworld (vide **Tabela 7.I.1 e Figura 7.I.1**), será de 420 litros de volume útil, com base quadrada de 75 cm e altura útil de 75 cm.

Segundo a **Tabela 7.I.2 e a Figura 7.I.2**, fornecidas pela Cedae, o mesmo restaurante deverá ter uma caixa de gordura com as dimensões L e C, com os valores 0,80 m e 0,90 m, respectivamente. Uma vez que a altura útil da referida caixa é fixa e igual a 0,60 m, o volume útil da mesma será de 432 litros.

A diferença percentual entre os dois projetos é de apenas 2,8%, sendo considerado desprezível.

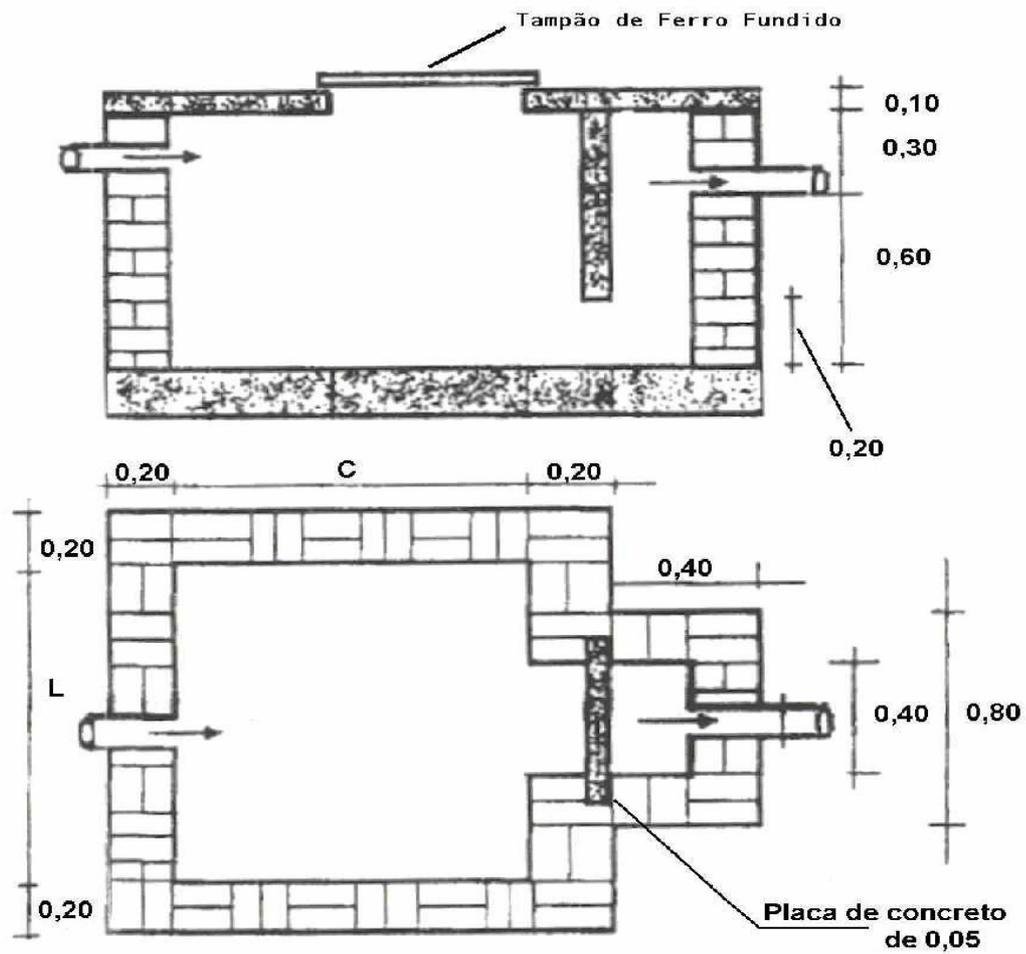


Figura 7.I.2 – “Layout” de caixa de gordura.

Unidade: metro

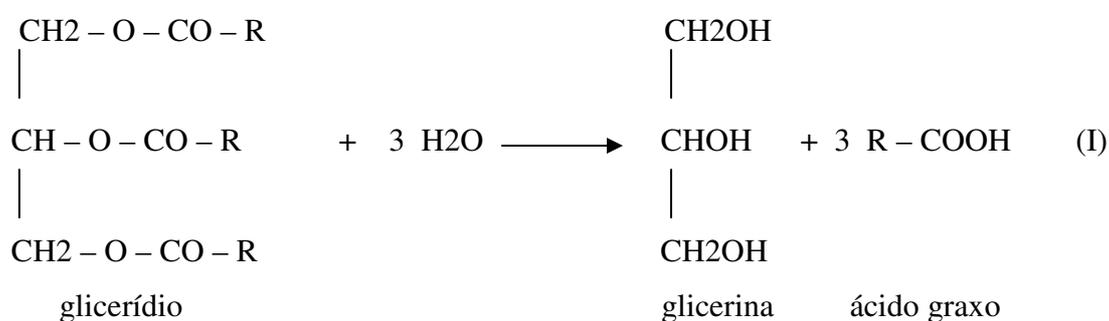
Fonte: Cedae, 1998.

ANEXO II

7.II - Fabricação de Sabões e Detergentes

Os sabões são feitos através da saponificação de gorduras e óleos, sendo esta definida como qualquer reação de um éster com uma base para produzir um álcool e o sal de um ácido. Como subproduto da fabricação de sabões tem-se a glicerina (vide Capítulo 2).

Segundo Feltre (1998), a hidrólise do glicerídio pode, inclusive, ser feita apenas com água, em autoclaves a temperaturas elevadas, o que facilita o aproveitamento da glicerina, conforme equação I:



Os sabões, misturas dos sais de sódio dos ácidos graxos em C_{12} e superiores, são ineficientes em água dura (água contendo sais de metais pesados, especialmente ferro e cálcio). Os sabões são precipitados da água dura na forma de sais insolúveis de cálcio ou ferro. Por outro lado, os sais de cálcio e ferro de hidrogeno-sulfatos de alquila são solúveis em água, e os sais de sódio destes materiais, por exemplo, conhecidos como detergentes, são eficientes mesmo em água dura (Allinger, 1978). Estes detergentes contêm cadeias alquílicas lineares como as gorduras naturais, e por serem metabolizados por bactérias nas estações de tratamento de esgotos, são chamados de detergentes biodegradáveis, conforme **Figura 7.II.1**.

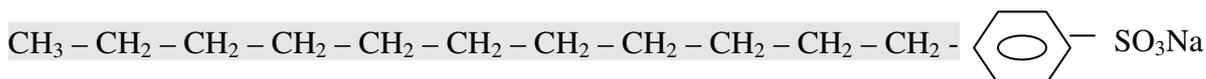


Figura 7.II.1 – Exemplo de detergente biodegradável.

Fonte: Allinger, 1978.

No caso de um detergente, sua principal matéria prima refere-se ao total de tensoativo presente na formulação, expresso em % (p/p).

Os tensoativos são responsáveis pela característica mais importante e desejada em um detergente: a capacidade de remoção das sujidades. Este fato é possível devido a sua estrutura, que possui uma parte hidrofílica, que interage com a água (extremidade externa), e uma parte hidrofóbica e interna, que interage com os óleos e gorduras.

De acordo com a estrutura da matéria-prima empregada, os tensoativos são divididos em aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos.

Os tensoativos não iônicos, aqui abordados e de maior interesse ambiental, são provenientes de fontes renováveis de matérias-primas, como óleo de coco ou palmiste, de onde se obtém os álcoois graxos, e do amido de milho ou batata, de onde provém a glicose. Exemplo deste tipo de tensoativo são os Alquil Poliglicosídeos, produzidos a partir da reação do álcool graxo, com a glicose, sendo ambos facilmente biodegradados (Misirli, 2003). A fabricação de detergentes que contenham em sua formulação fontes renováveis de matéria prima, evita totalmente a utilização de matérias-primas petroquímicas.

Na década de 60, detergentes que continham cadeias alquílicas ramificadas (não biodegradáveis), eram extensivamente comercializados no Brasil, fazendo com que devido à dificuldade na biodegradabilidade dos mesmos, grandes rios como o Tietê, em São Paulo, e o Paraíba do Sul, que atravessa grande parte dos Estados de São Paulo e do Rio de Janeiro, fossem amplamente impactados, tornando-se imensas bacias de espuma, sufocando a microbiota nativa existente, e contribuindo para o total desequilíbrio do ecossistema envolvido.

Ainda hoje, equivocadamente, os consumidores associam o grau de formação de espuma de um detergente com a sua eficiência, demandando aos fabricantes, a adição de agentes espumantes, não biodegradáveis, a estes produtos. O também uso indiscriminado de desinfetantes, provoca o aparecimento de superbactérias, que são imunes mesmo aos mais fortes antibióticos. A substituição de detergentes sintéticos, geralmente não biodegradáveis, por desinfetantes feitos a partir de água, sabão e álcool, apresenta vantagens econômicas e ecológicas sem prejudicar a saúde do meio ambiente como um todo. Observe-se que a limpeza feita com desinfetantes à base de amônia e água sanitária ou cloro líquido é altamente prejudicial à saúde, devido ao desprendimento dos gases amoníaco e cloro, que contaminam o ambiente (Misirli, 2003).

A Lei Federal N° 7.365, de 13 de setembro de 1985, dispõe sobre a fabricação de detergentes não biodegradáveis, e determina em seus art. 1° e 2° que as empresas do setor de

detergentes somente poderão produzir detergentes não poluidores (biodegradáveis), ficando proibida a importação de detergentes não biodegradáveis.

A produção de detergentes através de uma formulação biológica biodegradável nacional já ocorre no Brasil (Hábil Química, 2000).

Constituídos por enzimas hidrolíticas (lipases, amilases, proteases e celulasas) produzidas por microrganismos, são indicados para a limpeza de instrumentos cirúrgicos em geral, roupa hospitalar, ralos, manutenção de banheiros, depósitos de lixo, manutenção de caixas de gordura e drenos, tubulações e limpeza de superfícies (UFRGS, 2003).

Os objetivos específicos do desenvolvimento de tecnologias para a produção de detergentes enzimáticos, são os seguintes:

- a. Produzir lipases, amilases, proteases e celulasas a partir de microrganismos para uso em formulações de detergentes;
- b. Otimizar os processos de cultivo dos microrganismos e de purificação e quantificação das enzimas de interesse visando sua viabilidade comercial;
- c. Propor formulações capazes de manter a atividade e a estabilidade das enzimas produzidas;
- d. Comparar a eficiência e a viabilidade econômica das formulações com formulações a base de enzimas importadas, atualmente em uso e;
- e. Obter detergentes biodegradáveis, constituídos por enzimas hidrolíticas de produção local, em condições de competir com os similares à disposição no mercado.

Os detergentes enzimáticos atualmente apresentam um espectro de ação e de utilização bastante amplo havendo, conseqüentemente, a necessidade de especialização das formulações. A principal vantagem da formulação de detergentes contendo enzimas é a substituição de produtos cáusticos, ácidos e solventes.

ANEXO III

7.III - Fichas Técnicas do Produto Enzimático (HPA PARTE A) e do Produto Microbiológico (HPA FCN)

HPA FCN

Composto de enzimas, microrganismos selecionados e nutrientes para degradação de matérias orgânicas - gorduras, óleos e graxas, proteínas e carboidratos. O processo total decompõe a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e vários íons.

ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA

USOS

Para tratamento biológico de efluentes domésticos e industriais, tais como caixas de gordura, fossas, sumidouros e estações de tratamento de efluentes biológico (lagoas anaeróbicas e aeróbicas, lodos ativados, filtro biológico, etc)

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

APARÊNCIA	Liofilizado (Pó Levemente Castanho)
ODOR	Característico
DENSIDADE (g/cm³)	0,7-0,8
pH à 10 % (20 °C)	4,5-6,0
SOLUBILIDADE	Levemente solúvel em água.
ESTOCAGEM	Estável por 1 ano à sombra em locais cobertos e ventilados. Não suporta temperatura maior que 30° C. Após ser ativado em água, tem vida útil de 8 horas.

Versão/Revisão: 01/01

Data: 14/05/02

NOTA: Cópia não controlada. Consulte a Hábil Química periodicamente para verificar se esta continua sendo a última revisão aplicável.

HPA PARTE A

Composto enzimático para desobstrução de tubulações e sistemas colmatados por material orgânico- óleos, graxas, gorduras, proteínas e carboidratos

ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA

USOS

Desobstrução de tubulações, quebra de cadeias carbônicas, etc

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

APARÊNCIA	Líquido Castanho
ODOR	Característico
DENSIDADE (g/ cm³)	1,0-1,1
pH à 10 % (20°C)	7,5-9,0
SOLUBILIDADE	Completamente solúvel em água em qualquer diluição.
ESTOCAGEM	Estável por 6 meses em condições normais de estocagem à sombra em locais cobertos e ventilados. Depois de ativado com água deverá ser utilizado em no máximo 24 horas.

Versão/Revisão: 01/01

Data: 14/05/02

NOTA: Cópia não controlada. Consulte a Hábil Química periodicamente para verificar se esta continua sendo a última revisão aplicável.

7.IV - Relatos de Casos Utilizando Técnicas de Biorremediação/Bioaugmentação.

7.IV.1 – **CASO 1:** Utilização de produtos biológicos em estação de tratamento de efluente sanitário para otimização da eficiência de remoção de carga orgânica.

Fonte: Lazzaretti, 2002.

Local: Paraná – Brasil.

Efluente: esgoto sanitário.

Ano: 2001/2002.

7.IV.1.1 – Material e método

A ETE avaliada era composta por três reatores anaeróbios (RALFs) modulares, sendo dois com volume de 216 m³ e um com volume de 420 m³. Após a passagem pelo tratamento preliminar composto por gradeamento e desarenador, o efluente sanitário atingia os reatores.

Em meados de dezembro de 2000, a estação encontrava-se com problemas sérios de eficiência na remoção da carga orgânica, avaliada em DBO e DQO, além de reclamações da vizinhança devido ao mau odor. Após o órgão ambiental Estadual local ter sido acionado, solicitando medidas urgentes de solucionar os problemas, fora escolhida, dentre as alternativas disponíveis, a aplicação da tecnologia de bioaugmentação nas unidades biológicas de tratamento, através da adição de produto biológico encontrado no comércio.

7.IV.1.2 – Resultados e discussões

A adição dos bioaditivos (microorganismos) reduziu o mau cheiro nas proximidades da estação.

Houve melhora da eficiência da estação quando da adição dos bioaditivos, comparando-se os valores médios da DQO e DBO do efluente de saída nos meses de fevereiro e março de 2001 (sem adição de microorganismos), com os valores obtidos nos meses de fevereiro e março de 2002 (com adição de microorganismos), conforme observado no gráfico da **Figura 7.IV.2**.

Através das **Figuras 7.IV.1 e 7.IV.2**, foi observada uma acentuada redução da DQO e da DBO nos meses com adição dos microorganismos, comparando-se aos meses anteriores, antes da adição dos microorganismos.

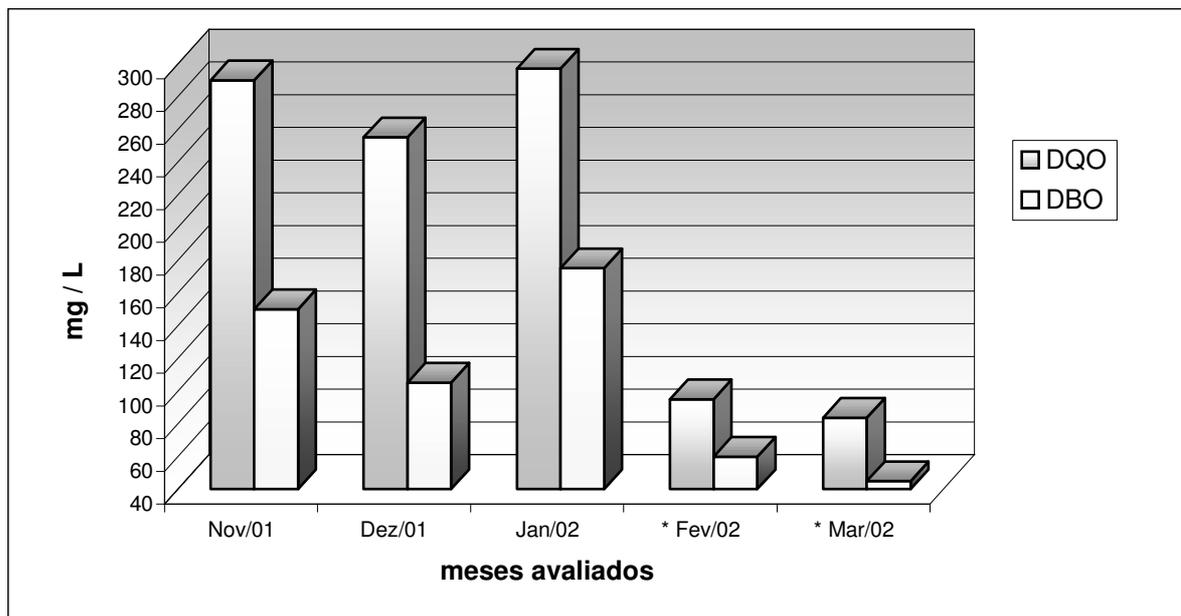


Figura 7.IV.1 – Valores da DQO e DBO do efluente de saída antes e após (*) a aplicação dos microorganismos.

Fonte: Lazzaretti, 2002.

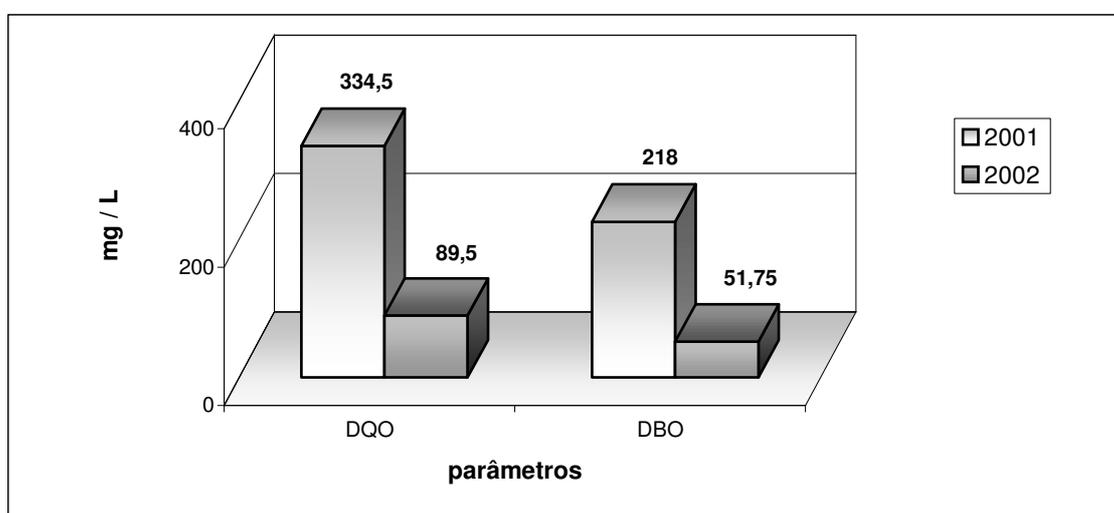


Figura 7.IV.2 – Valores médios da DQO e DBO do efluente de saída dos meses de fevereiro e março de 2001 (sem adição de produto biológico), e de 2002 (com adição de produto biológico).

Fonte: Lazzaretti, 2002.

No período de aplicação dos microorganismos, foi possível observar ainda, uma absorção de choques de carga orgânica, e que mesmo com o aumento da DQO e DBO de

entrada, os valores de saída permaneceram estáveis, indicando a presença de uma microbiota ativa e efetiva na degradação dos compostos orgânicos conforme **Figura 7.IV.3**.

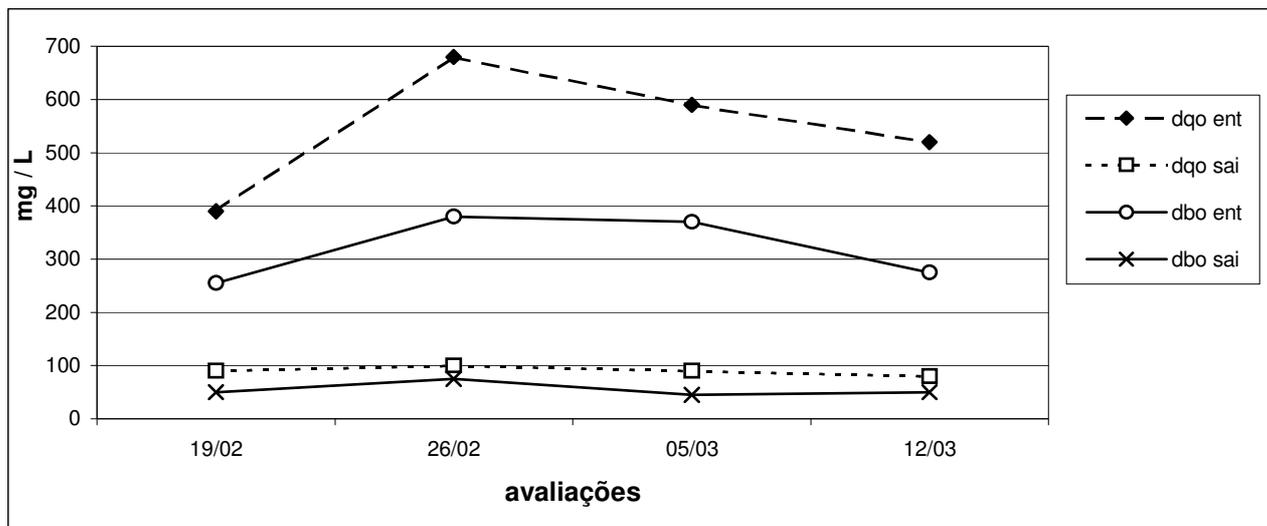


Figura 7.IV.3 – Valores de DQO e DBO do efluente de entrada e saída após adição de microorganismos.

Fonte: Lazzaretti, 2002.

7.IV.2 – **CASO 2**: Aplicação de microorganismos para o tratamento de dejetos animais em esterqueiras.

Fonte: Lazzaretti, 2002.

Local: Paraná – Brasil.

Resíduo: dejetos animais.

Ano: 2002

Sistemas de armazenamento e tratamento dos despejos de dejetos de animais (suínos e bovinos, principalmente), normalmente causam problemas de poluição e danos ambientais e podem, pela legislação ambiental, responsabilizar criminalmente produtores que não possuam programas de tratamento adequado para estes resíduos.

Normalmente empregados, os sistemas de tratamento destes despejos são: esterqueiras, bioesterqueiras, lagoas anaeróbias, lagoas aeróbias, lagoas facultativas, fossas ou compostagem e, posteriormente, aplicação em lavouras ou pastagens.

As esterqueiras, sistemas mais utilizado, podem não possuir revestimentos, quando o solo em que são construídas possui grande capacidade de impermeabilização, como os solos argilosos, ou, caso contrário, podem ser revestidas com alvenaria, argamassa, PVC ou com PEAD (polietileno de alta densidade).

Para que possam ser manejadas de maneira eficiente, as esterqueiras devem ser divididas em pelo menos duas câmaras: enquanto uma está sendo preenchida pelos dejetos, a outra estará sofrendo degradação biológica.

O mau cheiro exalado é o grande problema das esterqueiras. Os dejetos ali depositados não são freqüentemente agitados, sofrendo a ação de bactérias anaeróbias que durante o processo de degradação anaeróbio (ausência de oxigênio) ocorrido no interior das esterqueiras, produzem compostos de odores desagradáveis, tais como o gás sulfídrico, ácidos graxos de cadeias curtas e mercaptanas. Outro problema encontrado neste tipo de instalações, é a formação de uma camada dura e seca na superfície, dificultando o manejo e o bombeamento do esterco.

A tecnologia de bioaumentação com a aplicação de microorganismos (produto pré-dosado em sacos plásticos solúveis em água), além de micro e macronutrientes, foi a alternativa utilizada para minimizar os problemas descritos, além de melhorar as características do esterco para uso agrícola.

7.IV.2.1 – Material e método

Estudos recentes realizados com microorganismos disponíveis no mercado brasileiro mostraram que, quando aplicados em esterqueiras, estes produtos atuavam produzindo um resíduo mais solúvel e menos viscoso, facilitando o bombeamento do resíduo e facilitando a homogeneização dos dejetos e seu manejo. As reduções do mau cheiro e do número de insetos atraídos para a esterqueira foram observadas, assim como a melhora das características agrônômicas do esterco, conforme demonstram as **Figuras 7.IV.4 e 7.IV.5**.

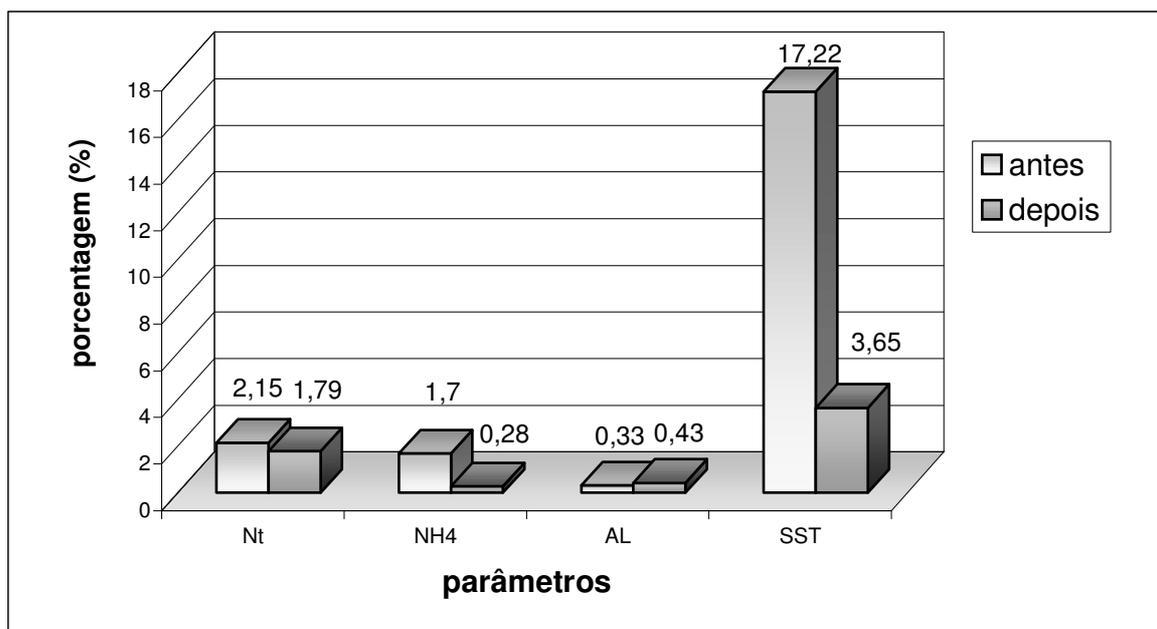


Figura 7.IV.4 – Porcentagem de nitrogênio total (Nt), nitrogênio amoniacal (NH₄), açúcares livres (AL) e sólidos suspensos totais (SST) presentes no esterco antes e após tratamento com microorganismos.

Fonte: Lazzaretti, 2002.

7.IV.2.2 – Resultados e discussões

A redução do nitrogênio amoniacal, observado no gráfico da **Figura 7.IV.4**, de aproximadamente 83 %, e a redução no nitrogênio total, de apenas 17%, indicam que houve um incremento do nitrogênio fixo, ou seja, o nitrogênio foi biotransformado e fixado na biomassa. Este resultado é bastante vantajoso, uma vez que o nitrogênio fixo reduz problemas de percolação, além de estar mais disponível para a população ativa do solo.

O aumento do fósforo, após a aplicação dos microorganismos, conforme observado no gráfico da figura 7.IV.5, deve-se ao aumento da biomassa reduzindo, desta forma, a perda por lixiviação.

A redução de aproximadamente 75% na DBO, após a adição dos microorganismos, indica que houve uma oxidação biológica no esterco, tornando-o, portanto, menos agressivo ao meio ambiente. Conforme demonstra a **Figura 7.IV.5**, a degradação da celulose e de outros polímeros complexos, após a introdução dos microorganismos no meio, reduziu o teor de sólidos suspensos totais tornando, portanto, o esterco menos viscoso de mais fácil manejo.

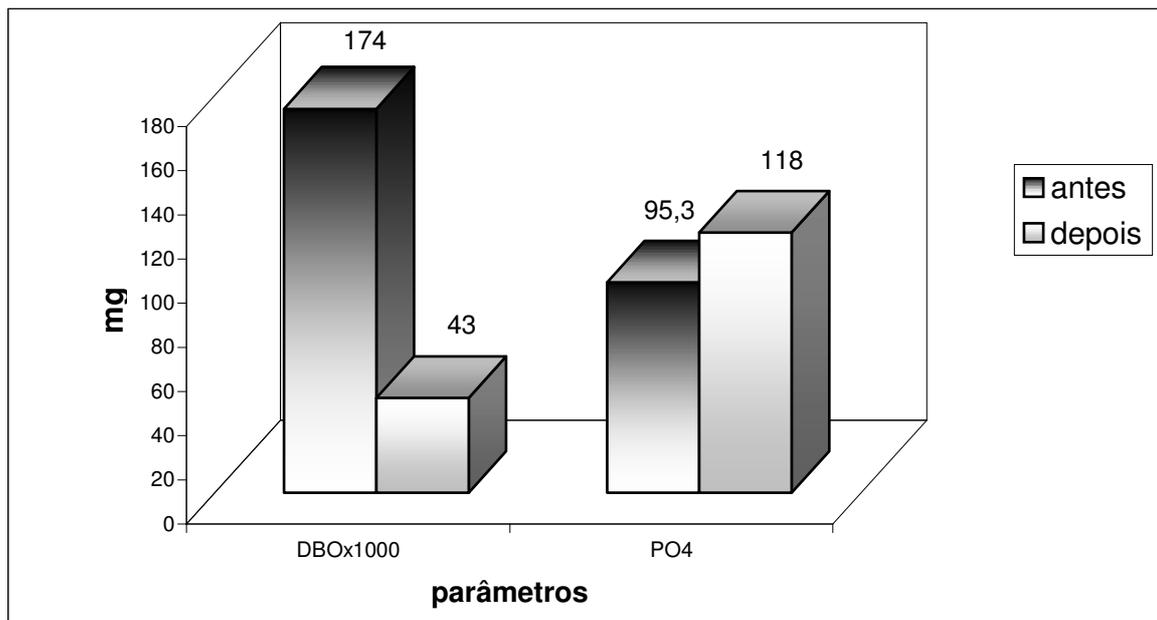


Figura 7.IV.5 – Valores da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em mg/L e de fósforo total (PO_4) em mg/kg de esterco, antes e após o tratamento com microorganismos.

Fonte: Lazzaretti, 2002.

Pelo exposto acima, observa-se que a aplicação de microorganismos em esterqueiras não somente melhora as características nutricionais do mesmo, por meios da redução de DBO e SST, e da fixação de nitrogênio e fósforo, mas também as características macroscópicas, como mau cheiro e redução da viscosidade dos dejetos, facilitando o manejo do esterco.

7.IV.3 – **CASO 3:** Aplicação de microorganismos para o tratamento da estação de efluentes (planta de lodo ativado) de uma empresa de pescados.

Fonte: Lazzaretti, 1999.

Local: Sul do Brasil.

Resíduo: rejeitos da indústria de pescados.

Ano: 1995.

Em geral, os microorganismos atuam em conjunto nos processos biológicos de degradação de diversas substâncias orgânicas, formando uma cadeia alimentar. Entretanto, esta cadeia alimentar pode ser interrompida ou até eliminada, quando alterações bruscas como

choques de carga orgânica, compostos tóxicos, aumento da vazão, alterações no pH, entre outros, ocorrem no sistema.

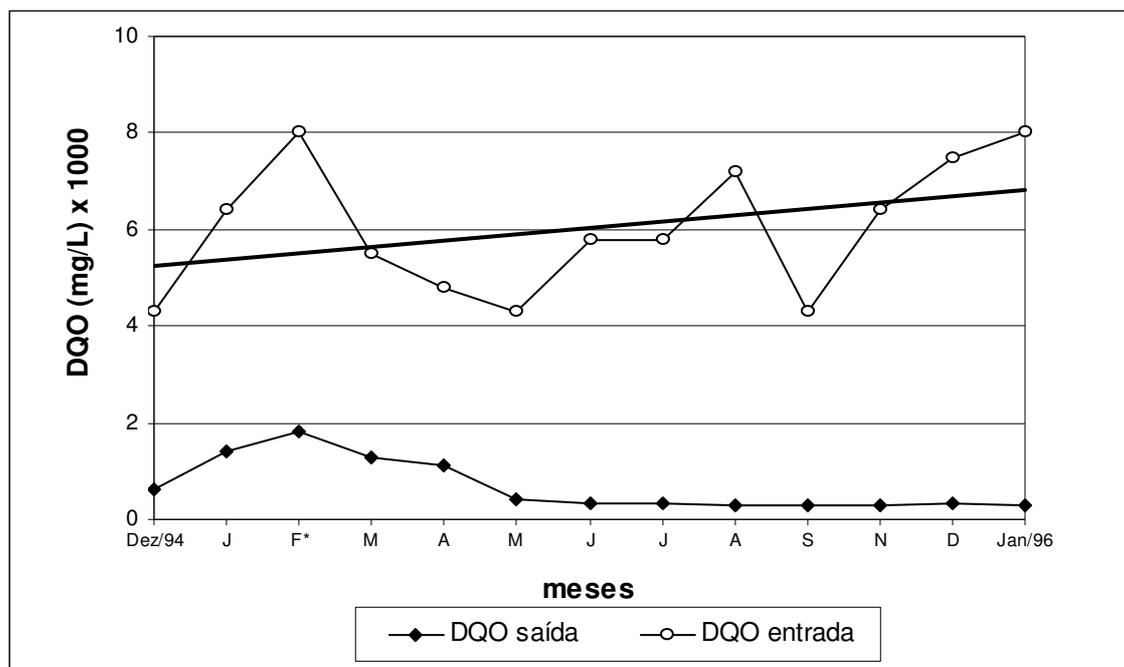
Uma vez que a indústria pesqueira é sazonal, freqüentemente estações de tratamento de efluentes gerados por estas, não recebem como afluente, efluentes que apresentem vazão e carga orgânica constantes. O problema de mau cheiro e deficiência de remoção de DQO (demanda química de oxigênio) gerados pelos choques de carga orgânica, com alteração da vazão para qual a estação fora projetada, são freqüentes.

7.IV.3.1 – Material e método

A tecnologia de bioaugmentação, através da aplicação diária de microorganismos, foi introduzida num sistema de tratamento do efluente por lodo ativado, cujo processo de digestão aeróbia é contínua e com reciclo de biomassa. Eliminou-se assim o problema de odor e permitiu-se ao sistema, absorver as variações ocorridas na vazão e na carga orgânica.

7.IV.3.2 – Resultados e discussões

Os resultados de análises de DQO obtidos na entrada e na saída da ETE, e apresentados na **Figura IV.6**, referem-se a média mensal obtidos a partir de 20 análises, e mostram uma acentuada alteração nos valores de DQO de entrada sem que as mesmas fossem observadas nos valores de DQO de saída.



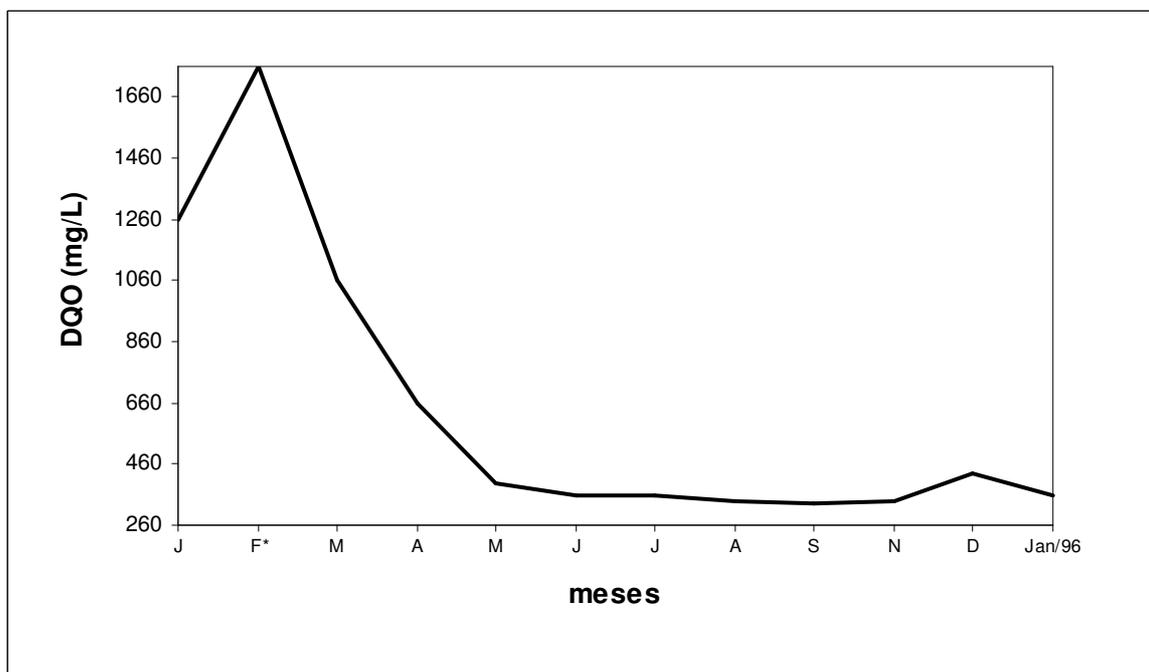
* início do programa de bioaumentação (fevereiro/1995).

Figura 7.IV.6 – Valores da DQO de entrada e saída, obtidos em uma estação de lodo ativado, após implantação da tecnologia de bioaumentação - Efluente de indústria de pescado.

Fonte: Lazzaretti, 1999.

Esta capacidade de absorção na estação, das alterações na carga orgânica de entrada, pode ser mais bem visualizada através do gráfico da **Figura 7.IV.7**, no qual se observa que a DQO de saída não somente se manteve praticamente constante, como também apresentou resultados melhores que os obtidos antes da aplicação dos microorganismos (bioaumentação).

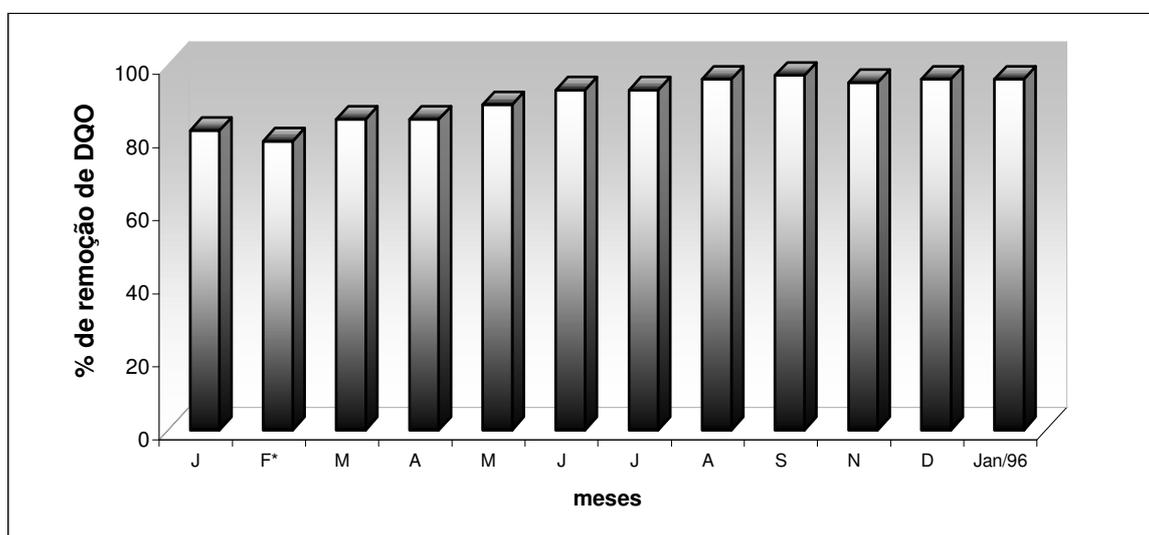
O percentual de remoção de DQO, alcançada com a aplicação da técnica de bioaumentação, foi superior a 90%, conforme **Figura 7.IV.8**, indicando que a manutenção de uma microbiota efetiva na degradação e diversificada em espécies, melhora a qualidade final do efluente a ser descartado no corpo receptor e absorve as flutuações de carga da estação.



* início do programa de bioaugmentação (fevereiro/1995).

Figura 7.IV.7 – Efeito da variação da carga orgânica, medida através das concentrações da DQO, no efluente na saída do reator da estação de tratamento de efluente (lodo ativado). Efluente de indústria de pescado.

Fonte: Lazzaretti, 1999.



* início do programa de bioaugmentação (fevereiro/1995).

Figura 7.IV.8 – Efeito da adição de microorganismos, em estação de tratamento de efluente por lodo ativado, sobre a porcentagem de remoção da DQO. Efluente de indústria de pescado.

Fonte: Lazzaretti, 1999.

Pode-se notar, pelos resultados obtidos, que a adição de microorganismos selecionados a estações de tratamento de efluentes promove uma estabilização e uma acentuada melhora nas características de operação da ETE. Deve-se salientar também, que esta tecnologia é de fácil aplicação e de baixo custo operacional.

7.IV.4 – **CASO 4** : Utilização de produtos biológicos em uma unidade de tratamento de águas para remoção de amônia.

Fonte: Minatel, 2000.

Local: Indústria Petroquímica - Brasil.

Efluente: efluente industrial.

Ano: 2001/2002.

Tradicionalmente, os métodos de tratamento empregados para remoção de amônia incluem a nitrificação biológica para oxidação da mesma, e a desnitrificação biológica, que requer carbono orgânico como forma de obtenção de energia. A técnica de adição de bactérias responsáveis pela nitrificação em lagoas de estabilização já tem sido utilizada, a fim de reduzir a quantidade de nitrogênio presente no efluente.

7.IV.4.1 – Material e método

Em uma indústria petroquímica, cujo nome não foi revelado, houve uma contaminação da unidade de tratamento de água (800 m³/dia) por amônia. O valor médio da contaminação foi de 10 mg/L, atingindo 42 mg/L como valor máximo. Aditivos biológicos (microorganismos) e nutrientes foram adicionados ao meio uma vez ao dia (5 a 20 ppm), reduzindo, após tratamento por 62 dias, o teor de amônia para 1 mg/L.

7.IV.5 – **CASO 5:** Efeito da adição de microorganismos (bioaumentação) em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado em uma indústria de papel de celulose.

Fonte: Lazzaretti *et al*, 2001.

Local: Paraná - Brasil.

Efluente: efluente industrial.

Ano: 2001.

A indústria de papel e celulose, segmento industrial brasileiro que apresentou significativo crescimento nos últimos anos, gera, na fabricação do papel e celulose, vazões muitas elevadas de efluentes que apresentam, entre outros problemas, uma baixa eficiência na remoção da carga orgânica, após terem estes sido tratadas em estações de tratamento de efluentes (Clauss *et al*, 1999).

A técnica de bioaumentação foi escolhida para a avaliação, em escala real, da adição de microorganismos adquiridos no comércio, em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose, localizada no Estado do Paraná – Brasil.

7.IV.5.1 – Material e método

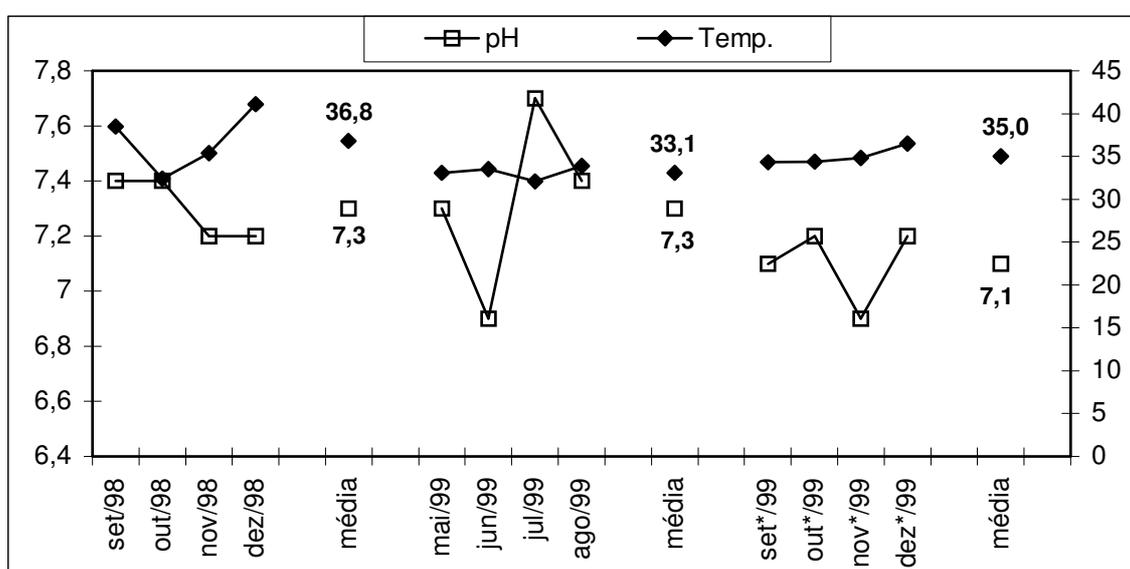
Os microorganismos utilizados, veiculados em farelo de aveia e comercializados desidratados e pré-dosados em sacos plásticos hidrossolúveis, contendo 250 g do produto comercial, foram dosados em função do sistema de tratamento, da vazão, da carga orgânica e do tempo de retenção hidráulica do sistema de tratamento de efluentes. Os microorganismos foram adicionados diariamente, em princípio, a uma dosagem de choque (DC) de 6,0 Kg por dia, durante o período de 10 dias, e, posteriormente, 3,5 Kg por dia, no tanque de aeração durante os meses de setembro a dezembro de 1999 (120 dias).

Durante este período, foram avaliados diariamente, entre outros parâmetros, o pH, a temperatura, o percentual de remoção da DQO e DBO, a carga orgânica de entrada e saída (toneladas/dia) e a vazão do sistema. Os teores de oxigênio dissolvido foram mantidos acima de 1,0 ppm e nutrientes foram aplicados, visando manter a relação 100:5:1 (DBO: Nitrogênio: Fósforo).

Os resultados foram comparados com os índices obtidos nos 120 dias que precederam o tratamento com a adição dos microorganismos (maio a agosto de 1999) e com o mesmo período do ano anterior (setembro a dezembro de 1998).

7.IV.5.2 – Resultados e discussões

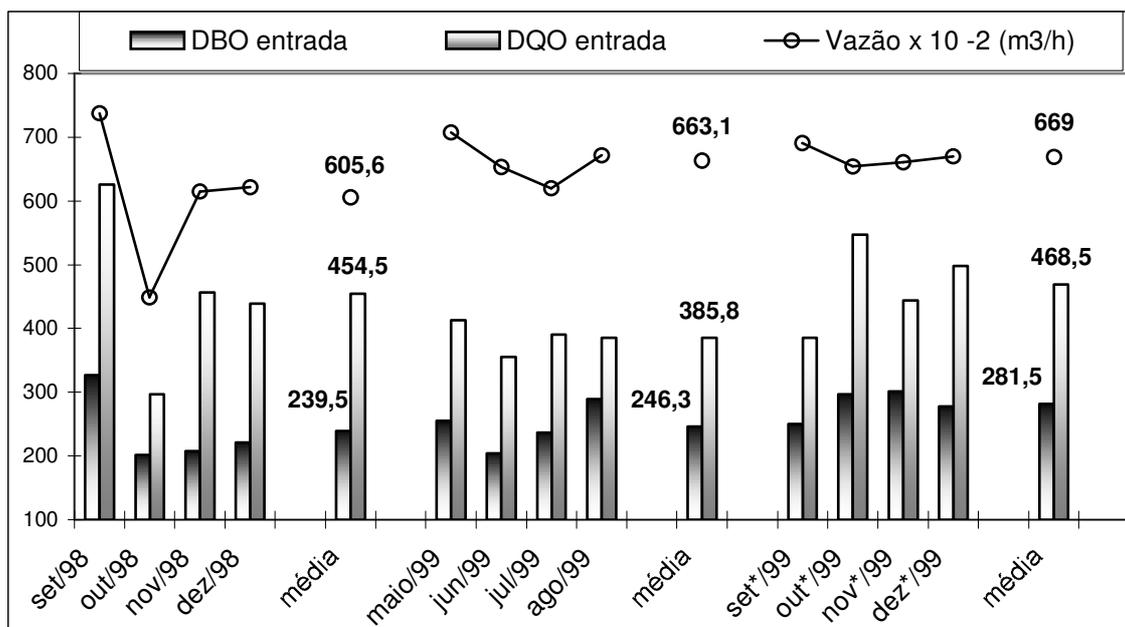
Conforme apresentado na **Figura 7.IV.9**, os valores de pH e temperatura não sofreram variações significativas durante os meses do período estudado. Os valores da DBO, DQO e da vazão de entrada apresentaram-se maiores durante o período em que foram adicionados os microorganismos, conforme **Figura 7.IV.10**. A DQO e a DBO apresentaram um aumento de 22% e 15%, respectivamente, em relação aos meses que precederam à aplicação dos microorganismos.



* aplicação dos microorganismos.

Figura 7.IV.9 – Valores médios de pH, temperatura (°C), observados em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado submetidos à adição de microorganismos.

Fonte: Lazzaretti *et al*, 2001.

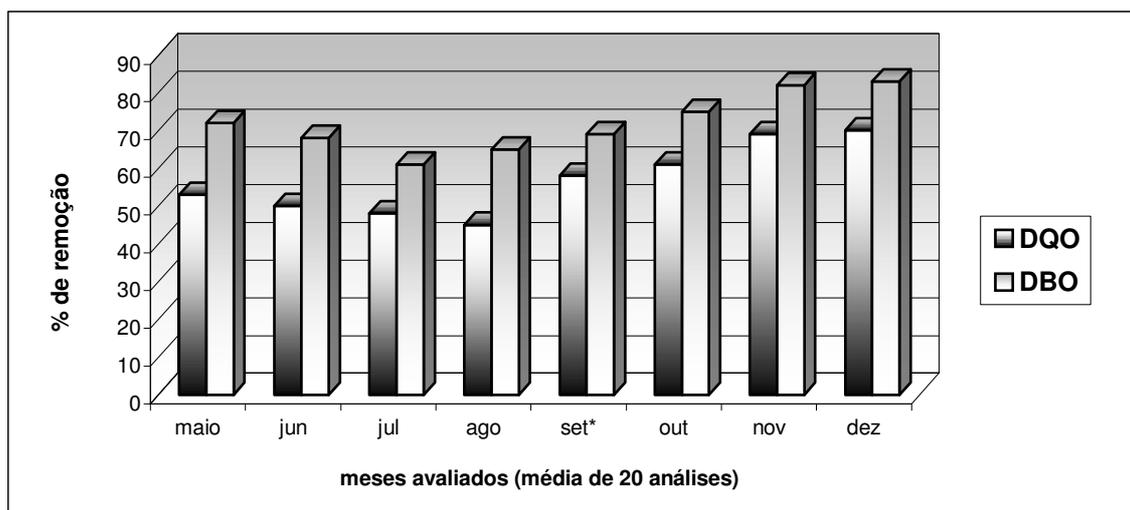


* aplicação dos microorganismos.

Figura 7.IV.10 – Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO (mg de O₂/ L) e Demanda Química de Oxigênio – DQO (mg de O₂/ L) observados em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado submetidos à adição de microorganismos.

Fonte: Lazzaretti *et al*, 2001.

Os percentuais de remoção da DQO obtidas com o uso dos aditivos bioquímicos, diferiram estatisticamente dos resultados obtidos nos 120 dias anteriores ao início dos trabalhos e do mesmo período do ano anterior, conforme **Figuras 7.IV.11 e 7.IV.12**, respectivamente. O mesmo fora observado quando se comparou o percentual de remoção da DBO no período com aplicação dos microorganismos com o mesmo período do ano anterior sem o produto.

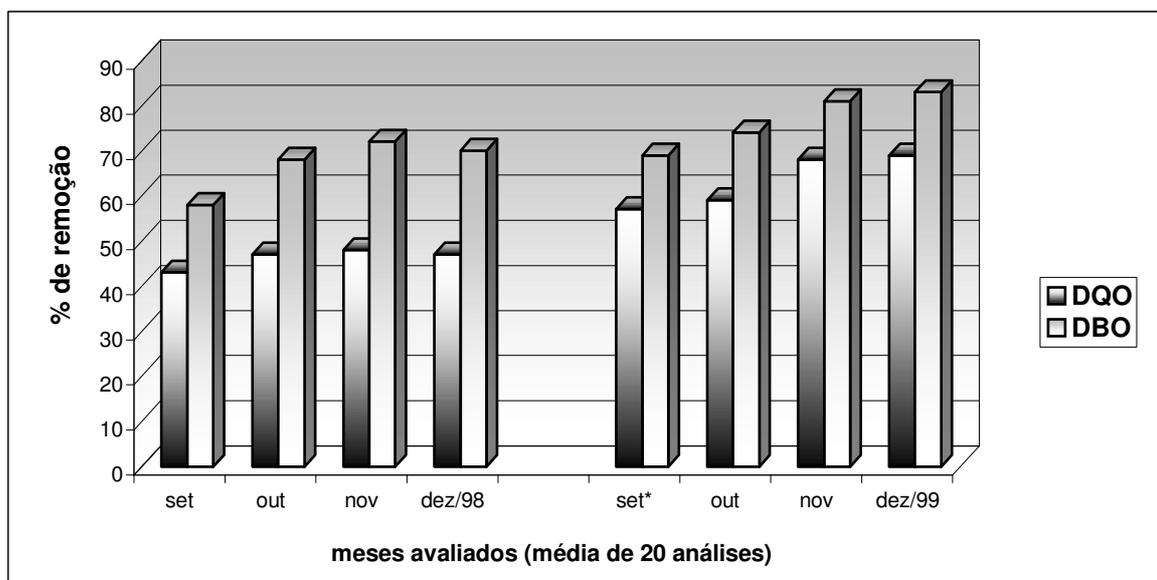


* início da aplicação dos microorganismos.

Figura 7.IV.11 – Efeitos da adição de microorganismos, avaliados pela percentagem de remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose.

Fonte: Lazzaretti *et al*, 2001.

Houve uma melhora no percentual de remoção da DQO, observada no período em que houve adição dos microorganismos, de 30%, em média, correspondendo a 1,4 ton de DQO/dia, aproximadamente, que deixou de ser lançada ao corpo receptor. Estes resultados se mostram mais promissores, quando se observa que os valores de carga orgânica de entrada foram maiores durante o período que houve a adição dos microorganismos, conforme **Figura 7.IV.13**, demonstrando que os mesmos não só melhoraram a remoção como foram capazes de absorver choques de carga orgânica.

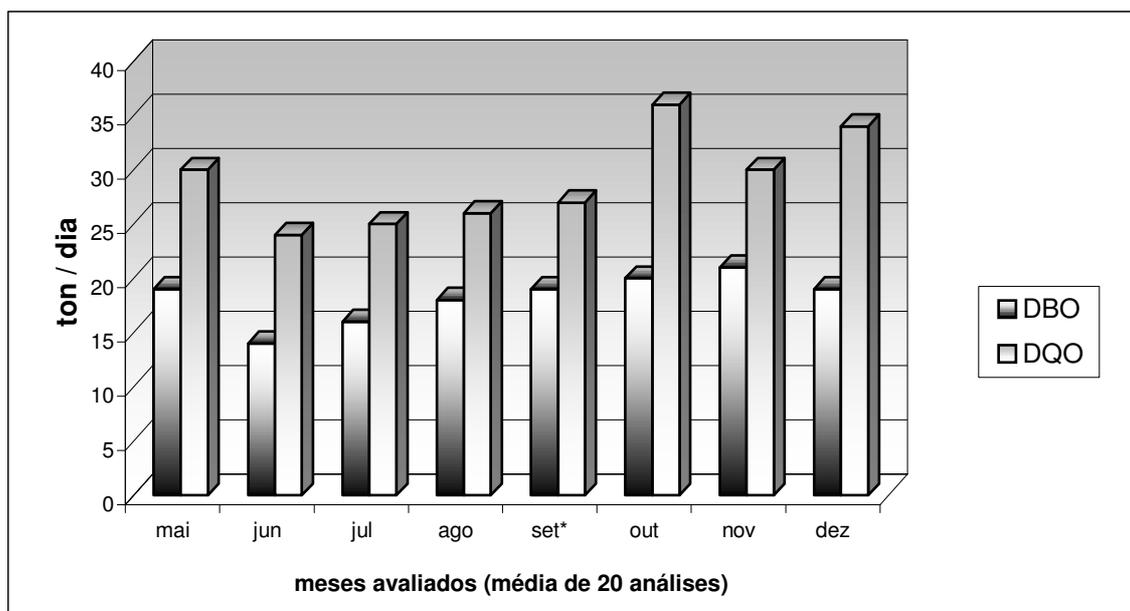


* início da aplicação dos microorganismos.

Figura 7.IV.12 – Efeitos da adição de microorganismos, avaliados pela porcentagem de remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose.

Fonte: Lazzaretti *et al.*, 2001.

Parâmetros outros também foram observados, após a aplicação dos microorganismos (bioaditivos), tais como a melhora na decantabilidade do lodo gerado e o aumento da diversidade de microorganismos presentes na microbiota. Pode-se observar, com base nos estudos obtidos acima que, a adição de microorganismos disponíveis no comércio a Estações de Tratamento de Efluentes (lodo ativado) de uma indústria de papel e celulose, não só reduziu os impactos causados por choques hidráulicos (variações de vazão), como também aumentou a eficiência da ETE.



* início da aplicação dos microorganismos.

Figura 7.IV.13 – Variação da carga orgânica de entrada, em toneladas por dia, avaliados pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), antes e após a adição de microorganismos, em uma estação de tratamento de efluentes por lodo ativado de uma indústria de papel e celulose.

Fonte: Lazzaretti *et al*, 2001.

7.IV.6 – CASO 6: Adição de enzimas e microorganismos em caixa de gordura, para a degradação aeróbia de gordura presente em efluente de um restaurante de Hotel turístico.

Fonte: Autora

Local: Hotel Turístico – Angra dos Reis - RJ.

Efluente: cozinha industrial

Ano: 2002.

Efluente, com uma vazão média de entrada na estação biológica de 40 m³/dia, oriundo de cozinha industrial de um Hotel na região turística de Angra dos Reis, Rio de Janeiro, com fornecimento médio de 1600 refeições/dia, apresentava concentrações elevadas de óleos e graxas na entrada da estação de tratamento de efluentes por lodo ativado, principalmente nos meses de dezembro a março, período de grande frequência turística, mesmo com a instalação extra de uma caixa retentora de gordura, cuja finalidade era promover um “polimento” da

gordura excedente, imediatamente antes da estação biológica, conforme **Figuras 7.IV.14 e 7.IV.15**, visando manter o equilíbrio e a eficiência da mesma.

Problemas de entupimentos constantes das tubulações na rede, limpezas freqüentes das caixas de gordura, proliferação de baratas e o mau cheiro na cozinha e nas dependências próximas as caixas de gordura do Hotel, eram muito constantes sendo, até certo ponto, inaceitáveis para o sucesso do empreendimento.

O lodo excedente retido na caixa de gordura de “polimento”, era recolhido e disposto em um leito de secagem próximo a ETE (vide **Figura 7.IV.16**). Até que o mesmo atingisse teores de umidade adequados para sua correta destinação (aterro sanitário), os maus odores e a proliferação de vetores nos arredores, eram considerados impróprios para a estimulação do turismo local.

7.IV.6.1 – Material e método

Com a finalidade de comprovar a eficiência da atuação da tecnologia de bioaugmentação através da aplicação de microorganismos e enzimas selecionadas, a uma relação custo/benefício baixa, foram implementadas inicialmente, algumas medidas preventivas, visando a primeira redução na geração dos elevados teores de O.G. (óleos e graxas) detectados no efluente, na entrada da estação de tratamento biológico.



Figura 7.IV.14 – Caixa de gordura utilizada antes da Estação de Tratamento de Esgotos do Hotel – Angra dos Reis – RJ.

Fonte: Autora, 2002.

Na cozinha, a substituição de detergentes altamente alcalinos por detergentes enzimáticos, utilizados nas limpezas diárias de coifas, utensílios de cozinha e pisos, além do recolhimento médio de 25 litros semanais de óleo proveniente das fritadeiras que, posteriormente eram trocados artesanalmente por sabão, foram algumas das medidas iniciais implantadas. A conscientização e o comprometimento de grande parte do pessoal envolvido, deste a gerência de manutenção até os cozinheiros, ajudantes de cozinha e os funcionários da manutenção, foram realizadas através de palestras e troca de sugestões.



Figura 7.IV.15 – Vista superior da caixa de gordura de “polimento” – Hotel em Angra dos Reis – RJ.

Fonte: Autora, 2002.

Com as medidas iniciais implantadas, fora escolhida para teste, a principal caixa de gordura do estabelecimento (vide **Figura 7.IV.17**), com volume aproximado de 10 m³, a qual apresentava a maior concentração de gordura assim como os demais problemas acima citados.

A limpeza da caixa de gordura, antes do início do processo de bioaumentação proposto fora indicada, uma vez que a velocidade de degradação dos substratos orgânicos é reduzida, quando este está excedente e em forma não disponível para os microorganismos (caso da gordura excessiva sobrenadante), prejudicando a adaptação biológica inicial na partida do tratamento proposto.



Figura 7.IV.16 – Leito de secagem com gordura retirada da caixa de gordura de “polimento”
– Hotel em Angra dos Reis – RJ.

Fonte: Autora, 2002.



Figura 7.IV.17 – Caixa de gordura principal – Vista superior antes da limpeza mecânica e do início do tratamento enzimático/biológico – Hotel em Angra dos Reis - RJ.

Fonte: Autora, 2002.

Durante o período aproximado de três meses de testes, foram fornecidos ao cliente produtos enzimáticos e microbiológicos, onde o preparo, ativação do microorganismo (tempo médio de 7 horas em água filtrada em carvão – proporção 1:20) e da enzima (proporção 1:10 em água filtrada em carvão) e adição dos mesmos, eram feitos por um funcionário da

manutenção, em dias alternados, na caixa de gordura tratada, preferencialmente no final do expediente das atividades da cozinha, onde a vazão do efluente era considerada a menor do dia.

7.IV.6.2 – Resultados e discussões

Através da **Figura 7.IV.18**, pode-se visualizar o efluente na caixa de passagem, a jusante a caixa de gordura principal, 20 dias após o início do tratamento proposto, sendo observado que não há presença nem a formação de gordura sobrenadante na mesma.

A **tabela 7.IV.19**, informa os parâmetros e resultados obtidos nas análises efetuadas no efluente de entrada e saída da caixa de gordura principal, após 3 meses do início do tratamento enzimático/biológico implantado.



Figura 7.IV.18 – Caixa de passagem a jusante a caixa de gordura principal, após o início do tratamento enzimático/biológico – Hotel em Angra dos Reis – RJ.

Fonte: Autora, 2002.

Tabela 7.IV.1 – Laudo das análises físico-químicas e microbiológicas efetuadas nos efluentes de entrada e saída da caixa de gordura principal, após o tratamento biológico – Hotel em Angra dos Reis – RJ.

Fonte: Adaptado da Hábil Química, 2002.

CARACTERÍSTICAS	CX. PRINCIPAL COZINHA		PARÂMETROS* (mg/l)
	(ENTRADA)	(SAÍDA)	
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	1156	450	Remoção > ou igual a 90% **
DQO (mg O ₂ /L)	1910	860	< 400 mg/L
pH	5,8	5,1	entre 5,0 e 9,0
Fosfatos (mg P/L)	22,60	35,50	1,0 mg/L
Nitrogênio Amoniacal (mg N/L)	3,00	4,50	10,0 mg/L
Óleos e Graxas (mg/L)	165	35	< ou igual a 30 mg/l
Resíduo Sedimentável (ml/L/hora)	<1	<1	até 1 ml/l em teste de em cone Imhoff

* Parâmetros de acordo com as Normas Técnicas da FEEMA – NT-202.R-10 e DZ-205.R5 do Estado do Rio de Janeiro.

** Carga superior a 100 Kg/dia.

Tipo de amostra: simples.

Data da coleta: 08 Jul, 2002.

Metodologia Aplicada: 18ª Edição “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”.

Os problemas de maus odores, proliferação de vetores e entupimentos não foram observados durante o período do tratamento, sendo inclusive observado, através de testes realizados pela empresa responsável pelo monitoramento da ETE no local, a redução a valores considerados nulos, das concentrações de *coliformes* no efluente final tratado (Após o mesmo ter passado pela etapa posterior biológica de tratamento por lodo ativado, seguido de filtragem por plantas aquáticas (*wetlands*)), para um tratamento implementado para 3 meses. A eficiência de remoção média para o efluente tratado na caixa de gordura em questão foi de 80% para O&G, 61% para DBO e 55% para DQO.

O custo enzimático/biológico médio e total, para o tratamento do efluente na caixa de gordura principal da cozinha do Hotel em questão, na vazão pré-estabelecida de 40 m³/dia, ou de 1600 refeições diárias (base de 25 litros/pessoa x dia), e após a caracterização prévia do mesmo através de análises físico-químicas e biológicas e da aplicação e condução dos testes propostos, foi de R\$ 50,00/dia, para um tratamento implementado para 3 meses. A eficiência de remoção média para o efluente tratado na caixa de gordura em questão foi de 80% para O&G, 61% para DBO e 55% para DQO.

ANEXO V

7.V - Planilha de Cálculos

t(dia)	0	1º	2º	4º	7º	9º	11º	13º	16º	18º	21º	23º
r# amostra	1422/03	1776/03	1785/03	1815/03	1819/03	1851/03	1875/03	1879/03	1894/03	1956/03	1963/03	2000/03
	15/mai	17/jun	18/jun	20/jun	23/jun	25/jun	27/jun	30/jun	02/jul	04/jul	07/jul	09/jul
BRANCO(SSV)	22421	22421										
FE(SSV)		22421	14504			20144	16882	19973	18845	17211	12220	20226
FM(SSV)		22421	13502		21727	21386	19766	14834	17048	22321	16208	19095
BRANCO(OG)		1229										
FE(OG)		1229	831	1562	1202	318	302	269	279	92	36	95
FM(OG)		1229	1361	889	54	33	53	3	17	17	17	40
Volume adicionado enzima		0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00
Volume reman. Reator FM	5000	5,10	5,20	5,30	5,24	5,23	5,23	5,17	5,17	4,71	4,22	3,79
Vol. Reman. Antes adções		5,00	5,10	5,20	5,30	5,24	5,23	5,23	5,17	5,17	4,71	4,22
Vol. Adicion. de FE p/ FM		0,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00
Carga de OG a ser tratada		6267,90	7242,04	5019,66	523,14	236,22	337,43	69,31	143,64	80,12	71,77	151,48
Carga OG reman prox dia		7107,30	4934,31	526,33	236,39	337,64	69,48	143,69	87,84	80,12	168,88	
carga consumida de OG		-839,40	2307,73	4493,33	286,76	-101,42	267,95	-74,38	55,80	0,00	-97,11	
carga SSV x interv temp (d)		114347,1	70196,9		341287,7	223740,3	206633,8	230075,3	176174,0	210397,7	205290,5	144625,5
AIM(mgOG/mgSSVxd)		-0,0073	0,0329		0,0008	-0,0005	0,0013	-0,0003	0,0003	0,0000	-0,0005	
OG ₀ (mg/L)	1341,37	913,49	96,24	43,50	62,18	12,91	26,76	17,00	17,00	40,00		
OG _e (Se)(mg/L)	931,00	97,49	43,02	62,11	12,79	26,48	16,36	15,51	35,83	0,00		
X _{av} (mg/L)	13502	17614	21727	21386	19766	14834	17048	22321	16208	19095		
Q (L/d)		100,00	66,67	100,00	100,00	100,00	66,67	100,00	66,67	100,00		
V (m)	5199	5295	5236	5231	5227	5170	5167	4713	4222	3787		
E(%máx periodo)	95,37											
td (d)		52,95	78,54	52,31	52,27	51,70	77,51	47,13	63,33	37,87		