

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**PRÉ-TRATAMENTOS DE LODOS BIOLÓGICOS GERADOS NOS PROCESSOS
DE LODOS ATIVADOS PARA O AUMENTO DA SUA BIODEGRADABILIDADE
ATRAVÉS DE HIDRÓLISES ENZIMÁTICA, TÉRMICA E ALCALINA**

SONIA YASUKO TAKEMOTO

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Orientador:
Dr. Hugo Moreira Soares
Co-Orientador: Dr. Franz Bischof

FLORIANÓPOLIS – SC

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice.
Colhe, pois a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã.”

Leonardo da Vinci

Aos meus filhos, *Luiza e Leonardo*, ao meu marido, *Lautenay* e à minha mãe, *Gina*.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Moreira Soares pela orientação, amizade e conhecimentos compartilhados durante a realização dos trabalhos.

Ao professor Doutor Franz Bischof pela co-orientação e pela atenção dispensada durante a realização dos trabalhos nos laboratórios da Fachhochschule Amberg-Weiden, na Alemanha.

À Fachhochschule Amberg-Weiden e à UFSC pela oportunidade propiciada para o desenvolvimento dos trabalhos.

À empresa Perdigão Agroindustrial S/A pelo apoio e colaboração.

À empresa Novozymes Latin América Ltda. pelo fornecimento das amostras de enzimas.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC pelo apoio e bons momentos vivenciados.

A todos os amigos da Alemanha que tão bem me receberam e me ajudaram durante toda minha estada, em especial ao Sepp e à família Männer.

A CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche.

À minha mãe, por sua ajuda e amor durante toda a minha vida, mas principalmente durante a estada na Alemanha.

Ao meu pai, pela sua confiança em mim.

Aos meus filhos, pela compreensão e respeito ao meu trabalho.

Ao meu marido, por todo seu amor e confiança em mim.

A Deus, por tudo.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE QUADROS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Tratamento biológico de resíduos pelo processo de lodos ativados ..	5
3.2. Lodos biológicos	7
<i>Tratamento e disposição de lodos</i>	<i>11</i>
<i>Estabilização de lodos por digestão anaeróbia</i>	<i>15</i>
<i>Microbiologia e bioquímica do processo de digestão anaeróbia ...</i>	<i>17</i>
3.3. Pré-tratamentos de lodos	19
<i>Pré-tratamentos enzimáticos</i>	<i>21</i>
<i>Pré-tratamentos mecânicos</i>	<i>23</i>
<i>Pré-tratamentos térmicos</i>	<i>24</i>
<i>Pré-tratamentos químicos</i>	<i>26</i>
<i>Pré-tratamento por ultra-som</i>	<i>28</i>
<i>Pré-tratamento por oxidação úmida</i>	<i>29</i>
<i>Pré-tratamento por ozonização</i>	<i>31</i>
<i>Pré-tratamentos combinados</i>	<i>32</i>
<i>Outros processos de pré-tratamentos</i>	<i>34</i>
<i>Valorização de lodos</i>	<i>35</i>
3.4. Legislação ambiental para usos e disposição de lodos	37
3.5. Biodegradabilidade	41
3.6. Biogás	43
3.7. Aspectos importantes	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. Ensaio preliminares para o desenvolvimento de metodologia	47
<i>Amostras utilizadas nos ensaios preliminares</i>	<i>48</i>
<i>Descrição do pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C realizados nos ensaios preliminares</i>	<i>50</i>

	<i>Descrição do pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas realizado nos ensaios preliminares</i>	51
	<i>Atividade enzimática das enzimas utilizadas</i>	53
	<i>Ensaio de biodegradabilidade realizados nos ensaios preliminares para o desenvolvimento de metodologia</i>	55
4.2.	Pré-tratamento térmico	55
	<i>Amostras utilizadas no pré-tratamento térmico</i>	55
	<i>Descrição do pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C</i>	57
	<i>Descrição do pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C</i>	58
4.3.	Pré-tratamento enzimático	59
	<i>Amostras utilizadas no pré-tratamento enzimático</i>	60
	<i>Descrição do pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente</i>	60
	<i>Descrição do pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas</i>	61
4.4.	Pré-tratamento alcalino	63
	<i>Amostra e substância alcalina utilizadas</i>	63
	<i>Descrição do pré-tratamento alcalino</i>	64
4.5.	Ensaio de biodegradabilidade	65
	<i>Inóculos utilizados</i>	65
	<i>Descrição dos ensaios de biodegradabilidade realizados no aparelho Eudiometer</i>	66
	<i>Cálculo da produção específica de biogás no sistema Eudiometer</i>	68
	<i>Descrição dos ensaios de biodegradabilidade realizados no sistema ENQ-UFSC</i>	68
	<i>Protocolo do ensaio de biodegradabilidade – sistema ENQ-UFSC</i>	70
	<i>Cálculo do volume de gás metano produzido pelo sistema ENQ-UFSC</i>	72
	<i>Cálculo do fator de produção específica de gás metano produzido no sistema ENQ-UFSC</i>	72
4.6.	Métodos analíticos	73
	<i>Determinação de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)</i>	73
	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	73
	<i>Proteínas totais</i>	74
	<i>Nitrogênio total</i>	74
	<i>Nitrogênio amoniacal</i>	75
	<i>Nitrato</i>	75
	<i>Ácidos orgânicos</i>	75
	<i>Medição de pH</i>	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1.	Ensaio preliminares para o desenvolvimento de metodologia	77

<i>Caracterização dos materiais utilizados</i>	77
<i>Pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C realizado nos ensaios preliminares</i>	79
<i>Proteínas totais (ensaio TLS)</i>	87
<i>Ácidos orgânicos (ensaio TLS)</i>	88
<i>Pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas realizado nos ensaios preliminares</i>	90
<i>Proteínas totais (ensaio ELS)</i>	96
<i>Ácidos orgânicos (ensaio ELS)</i>	97
<i>Ensaio de biodegradabilidade realizados nos ensaios preliminares</i>	99
5.2. Pré-tratamento térmico	101
<i>Caracterização das amostras utilizadas</i>	102
<i>Pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C</i>	103
<i>Proteínas totais (ensaio TLT)</i>	107
<i>Ácidos orgânicos (ensaio TLT)</i>	109
<i>Pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C</i>	110
<i>Considerações gerais sobre o pré-tratamento térmico</i>	116
5.3. Pré-tratamento enzimático	117
<i>Pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente</i>	117
<i>Pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas</i>	121
<i>Proteínas totais (ensaio ELT)</i>	131
<i>Ácidos orgânicos (ensaio ELT)</i>	132
5.4. Pré-tratamento alcalino	133
5.5. Considerações sobre os pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino	138
5.6. Características físicas do lodo biológico LP	141
5.7. Ensaio de biodegradabilidade	143
<i>Ensaio de biodegradabilidade realizados no Eudiometer</i>	143
<i>Ensaio de biodegradabilidade realizados no sistema ENQ-UFSC</i>	146
5.8. Análise da viabilidade de utilização dos pré-tratamentos para o lodo biológico LP	152
<i>Estimativa da capacidade de produção de biogás do lodo biológico LP</i>	152
6. CONCLUSÕES	156
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
APÊNDICES E ANEXOS	168

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 3.1. Esquema simplificado do processo de tratamento biológico por lodos ativados	6
Figura 3.2. Esquema ilustrativo da estrutura do floco de lodo biológico gerado em processos de lodos ativados	10
Figura 3.3. Fatores que influenciam as propriedades dos flocos e as características de lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados	11
Figura 3.4. Etapas do gerenciamento do lodo e principais processos utilizados	13
Figura 3.5. Formatos típicos de reatores anaeróbios	16
Figura 3.6. Esquema da degradação da matéria orgânica em ecossistemas metanogênicos.	18
Figura 4.1. Perfis de temperatura do pré-tratamento térmico do lodo de esgoto sintético (LS) à temperaturas inferiores a 100°C	46
Figura 4.2. Estação de tratamento de esgotos de Theuern – Alemanha	52
Figura 4.3. Perfil de temperatura para o pré-tratamento térmico com temperatura de 120°C em banho de óleo de silicone usando o lodo biológico LP	54
Figura 4.4. Concentração de hidróxido de sódio em g/L e pH da solução de lodo biológico LP em relação ao volume de solução de NaOH 80 g/L adicionado	59
Figura 4.5. Aparelho usado para os ensaios de biodegradabilidade – <i>Eudiometer</i>	62
Figura 4.6. Esquema e foto do sistema ENQ-UFSC utilizado para os testes de biodegradabilidade	66
Figura 4.7. Esquema da reação de determinação dos íons nitrato pelo método colorimétrico	71
Figura 5.1. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para os pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C)	77
Figura 5.2. <i>Solubilização da DQO total (%)</i> para os lodos de esgoto sintéticos submetidos aos pré-tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 100°C	80
Figura 5.3. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica das soluções de lodo de esgoto sintético LS tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C	82
Figura 5.4. Proteínas totais (mg/L) do lodo de esgoto sintético LS submetido aos pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C)	84
Figura 5.5. Ácidos orgânicos (mg/L) para as amostras de lodo de esgoto sintético LS tratadas termicamente (25 a 90°C)	85

Figura 5.6. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas do lodo de esgoto sintético e misturas com celulose, à temperatura de 55°C (valores normalizados)	88
Figura 5.7. <i>Solubilização da DQO total (%)</i> para o lodo de esgoto sintético LS submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas à 55°C	89
Figura 5.8. <i>Solubilização da DQO total (%)</i> para o lodo de esgoto sintético LS e resíduos de celulose submetidos ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas, à 55°C	90
Figura 5.9. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) das soluções de lodo de esgoto sintético LS tratadas enzimaticamente, à 55°C	91
Figura 5.10. Valores de proteínas totais (mg/L) do lodo de esgoto sintético LS tratado enzimaticamente com uma mistura de enzimas, à 55°C	92
Figura 5.11. Ácidos orgânicos (mg/L) para o lodo de esgoto sintético LS submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura de enzimas e temperatura de 55°C	94
Figura 5.12. Produção de biogás (L/kg SV), em digestão anaeróbia mesofílica, usando como substratos as amostras de lodo de esgoto sintético pré-tratadas (TLS-70, TLS-90, ELS com tempo de tratamento de 60 minutos)	95
Figura 5.13. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para os pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C) das amostras de lodo biológico LT	99
Figura 5.14. <i>Solubilização da DQO total (%)</i> para as amostras de lodo biológico LT submetidas aos pré-tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 100°C	101
Figura 5.15. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LT tratado termicamente (25 a 90°C)	102
Figura 5.16. Proteínas totais (mg/L) do lodo biológico LT submetido aos pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C)	104
Figura 5.17. Ácidos orgânicos (mg/L) para o lodo biológico LT tratado termicamente (25 a 90°C)	105
Figura 5.18. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para os pré-tratamentos térmicos à temperaturas superiores a 100°C do lodo biológico LP	108
Figura 5.19. <i>% de Solubilização da DQO total</i> para o lodo biológico LP tratado termicamente à temperaturas superiores a 100°C	109
Figura 5.20. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado termicamente	110
Figura 5.21. Sólidos totais e voláteis (g/L) das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C	111

Figura 5.22. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo de tratamento para o lodo biológico LP com a enzima lipase, à 35°C	114
Figura 5.23. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente com celulase à 35°C	115
Figura 5.24. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente com protease	116
Figura 5.25. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o pré-tratamento enzimático com uma mistura de enzimas do lodo biológico LT, à temperatura de 55°C	118
Figura 5.26. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica para o lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C	120
Figura 5.27. % de solubilização da DQO total para o lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas, à 55°C	120
Figura 5.28. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o pré-tratamento enzimático do lodo biológico LP, à temperatura de 55°C	122
Figura 5.29. % de solubilização da DQO total para o ensaio de pré-tratamento enzimático do lodo biológico LP, à 55°C	124
Figura 5.30. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente à 55°C ..	125
Figura 5.31. Sólidos totais e voláteis do lodo biológico LP tratado enzimaticamente à 55°C	126
Figura 5.32. Proteínas totais (mg/L) para o lodo biológico tratado enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas, à 55°C	127
Figura 5.33. Ácidos orgânicos (mg/L) do lodo biológico LT tratado enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas à temperatura de 55°C	128
Figura 5.34. Solubilização da matéria orgânica mensurada pela análise de DQO (mg DQO/L) na fração solúvel do lodo biológico LP tratado alcalinamente	130
Figura 5.35. % de solubilização da DQO total para o lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento alcalino	132
Figura 5.36. Velocidade média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado alcalinamente	133
Figura 5.37. Sólidos totais e voláteis (mg/L) das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento alcalino	134
Figura 5.38. Imagens do lodo biológico LP obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura	138
Figura 5.39. Produção de biogás (L/kg SV _{alim}), em digestão anaeróbia mesofílica, usando como substrato amostras de lodo biológico LT tratadas termicamente à 90°C – TLT-90 e enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas – ELT, e um tempo de tratamento de 60 minutos	140

Figura 5.40. Produção de gás metano (L/kg SV_{alim}), em digestão anaeróbia mesofílica, usando como substrato as amostras de lodo biológico LP tratadas térmica, alcalina e enzimaticamente	143
Figura 5.41. Estimativa da produção de biogás e energia a partir da digestão anaeróbia de lodo biológico (LP) sem tratamento (dados referentes ao controle LP)	149

LISTA DE QUADROS

	página
Quadro 3.1. Origem e descrição dos principais tipos de lodos gerados no tratamento biológico de resíduos	8
Quadro 3.2. Composição química e propriedades de lodos biológicos.....	9
Quadro 3.3. Principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios comparados com os aeróbios	16
Quadro 3.4. Processos de pré-tratamento de lodos combinados	32
Quadro 3.5. Outros pré-tratamentos para lodos biológicos	34
Quadro 3.6. Estudos visando o reaproveitamento de lodos	36
Quadro 4.1. Composição da ração animal utilizada para os experimentos (dados fornecidos na embalagem)	44
Quadro 4.2. Resumo dos experimentos de pré-tratamentos térmicos realizados com temperaturas inferiores a 100°C para os ensaios preliminares	47
Quadro 4.3. Resumo dos experimentos de pré-tratamento enzimático realizados com uma mistura específica de enzimas, à 55°C, nos ensaios preliminares	48
Quadro 4.4. Resumo dos ensaios de biodegradabilidade realizados nos ensaios preliminares para o desenvolvimento de metodologia	51
Quadro 4.5. Resumo dos experimentos de pré-tratamentos térmicos realizados com o lodo biológico LT à temperaturas inferiores a 100°C	53
Quadro 4.6. Resumo dos experimentos de pré-tratamento térmico do lodo biológico LP com temperaturas superiores a 100°C	55
Quadro 4.7. Resumo dos experimentos de pré-tratamento enzimático realizados com enzimas aplicadas individualmente	57
Quadro 4.8. Resumo dos experimentos de pré-tratamento enzimático realizados com uma mistura específica de enzimas, à temperatura de 55°C ..	58
Quadro 4.9. Resumo dos experimentos de pré-tratamento alcalino realizados com o lodo biológico LP	61
Quadro 4.10. Resumo dos ensaios de biodegradabilidade do lodo biológico LT realizados pelo sistema <i>Eudiometer</i>	63
Quadro 5.1. Quadro resumo dos pré-tratamentos térmicos testados	112
Quadro 5.2. Quadro resumo das condições dos pré-tratamentos estudados, resultados de % de solubilização da DQO total e velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) dos lodos biológicos tratados (60 minutos de tratamento)	135
Quadro 5.3. Resumo dos resultados de % de solubilização da DQO total, fator de produção de gás (L CH ₄ /kg SV _{alimentado}), produção de gás metano (mL/g SV _{consumido}) e redução do teor de SV (%) dos lodos biológicos tratados (60 minutos de tratamento)	147

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela 4.1. Quantidades de ração animal e resíduo de celulose utilizados para a preparação das soluções de lodo de esgoto sintético (LS) e misturas e teor de sólidos voláteis das soluções (g/L)	45
Tabela 5.1. Teor de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) das amostras usadas para os experimentos	73
Tabela 5.2. Composição da ração animal, resultados expressos em % (p/p) ..	74
Tabela 5.3. Composição da solução de ração animal simulando um lodo de esgoto primário (LS)	74
Tabela 5.4. Valores de DQO total das soluções de lodo de esgoto sintético submetidas aos pré-tratamentos	75
Tabela 5.5. Valores de DQO solúvel (mg DQO/L) das soluções de lodo de esgoto sintético tratadas termicamente à 70, 80 e 90°C	76
Tabela 5.6. pH médio das soluções de lodo de esgoto sintético e misturas com celulose tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C	79
Tabela 5.7. <i>Solubilização da DQO total (%)</i> para os pré-tratamentos térmicos com 60 minutos das amostras de lodo de esgoto sintético e resíduos de celulose	81
Tabela 5.8. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) das soluções de lodo de esgoto sintético tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C	82
Tabela 5.9. pH médio das soluções de lodo de esgoto sintético LS submetidas ao pré-tratamento enzimático	86
Tabela 5.10. Valores médios normalizados de DQO solúvel (mg DQO/L) para as soluções de lodos de esgoto sintético e misturas com resíduos de celulose submetidas ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas à temperatura de 55°C. Valor de DP entre parênteses.....	87
Tabela 5.11. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) das soluções tratadas enzimaticamente à 55°C	92
Tabela 5.12. Resultados médios do fator de produção de gás (L biogás/kg SV _{alim.}) das amostras de lodo de esgoto sintético após pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C e com uma mistura específica de enzimas – Digestão anaeróbia mesofílica (35°C)	95
Tabela 5.13. Análise dos resultados do ensaio de biodegradabilidade de lodos de esgoto sintético pré-tratados térmica e enzimaticamente	96
Tabela 5.14. Teor de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) dos lodos biológicos usados na realização dos ensaios de pré-tratamento térmico	98
Tabela 5.15. Valores de DQO total das soluções dos lodos biológicos submetidas aos pré-tratamentos térmicos	98

Tabela 5.16. Valores de DQO solúvel (mg DQO/L) do lodo biológico LT tratado termicamente à 70, 80 e 90°C	99
Tabela 5.17. pH médio das soluções de lodo biológico LT tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C	100
Tabela 5.18. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LT tratado termicamente (25 a 90°C)	102
Tabela 5.19. Valores de DQO solúvel (mg DQO/L) do lodo biológico LP tratado termicamente à temperaturas superiores a 100°C	106
Tabela 5.20. Valores de DQO (mg DQO/L) do pré-tratamento térmico realizado à 121°C e pressão de 1 kgf/cm ² (autoclave) para o lodo biológico LP	107
Tabela 5.21. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado termicamente	110
Tabela 5.22. pH médio das soluções de lodo biológico LP tratadas termicamente à temperaturas superiores a 100°C	111
Tabela 5.23. pH médio das soluções de lodo biológico LP submetidos ao pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente	117
Tabela 5.24. Valores normalizados de DQO solúvel (mg DQO/L) do lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C	118
Tabela 5.25. pH médio do lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C	119
Tabela 5.26. Comparação dos resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) para os ensaios enzimáticos do lodo biológico LP com 3 (180 min) e 10 h de acompanhamento	123
Tabela 5.27. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente à 55°C ..	125
Tabela 5.28. pH médio do lodo biológico LP tratado enzimaticamente à temperatura de 55°C	126
Tabela 5.29. DQO solúvel (mg DQO/L) para as amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento alcalino com NaOH	129
Tabela 5.30. pH médio do lodo biológico LP tratado alcalinamente por 60 minutos	132
Tabela 5.31. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado alcalinamente	133
Tabela 5.32. Fator de produção de biogás (L biogás / kg SV _{alim}) das amostras de lodo biológico LT após pré-tratamento térmico à 90°C e com uma mistura específica de enzimas, à 55°C	140
Tabela 5.33. Análise dos resultados do ensaio de biodegradabilidade do lodo biológico LT tratado termicamente à 90°C e enzimaticamente à 55°C, durante 60 minutos	141

Tabela 5.34. Resultados médios da produção final de gás metano das amostras de lodo biológico LP após pré-tratamentos térmico, alcalino e enzimático	144
Tabela 5.35. Análise dos resultados dos ensaios de biodegradabilidade do lodo biológico LP tratado química, térmica e enzimaticamente	145
Tabela 5.36. Estimativas da produção de gás metano do lodo biológico LP submetido aos pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino, supondo uma massa inicial de 1.000 kg de ST de lodo biológico LP tratado (massa seca)	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMP: potencial bioquímico de metano

COT: carbono orgânico total

DBO₅: demanda biológica de oxigênio determinada a 5 dias de incubação (mg DBO/L)

DIN: norma alemã

DP: desvio padrão

DQO: demanda química de oxigênio (mg DQO/L)

EGU: unidades endoglucanase

ENQ-UFSC: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina

EPS: substâncias poliméricas extracelulares

ETE: estação de tratamento de efluentes

FAW: Fachhochschule Amberg-Weiden – Alemanha

KLU: kilo unidades lipase

KNPU: kilo unidades novoprotease

MLSS: sólidos suspensos totais

pH: potencial hidrogeniônico

SS: sólidos suspensos

SSV: sólidos suspensos voláteis

ST: sólidos totais

SV: sólidos voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

LS: lodo de esgoto sintético

20C: mistura contendo 20% dos sólidos voláteis provenientes dos resíduos de celulose

50C: mistura contendo 50% dos sólidos voláteis provenientes dos resíduos de celulose

C: resíduo de celulose

TLS: solução de lodo de esgoto sintético submetida ao pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C

TLS-70: solução de lodo de esgoto sintético submetida ao pré-tratamento térmico com temperatura de 70°C

TLS-80: solução de lodo de esgoto sintético submetida ao pré-tratamento térmico com temperatura de 80°C

TLS-90: solução de lodo de esgoto sintético submetida ao pré-tratamento térmico com temperatura de 90°C

T20C-70: solução de lodo de esgoto sintético contendo 20% dos SV provenientes dos resíduos de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 70°C

T20C-80: solução de lodo de esgoto sintético contendo 20% dos SV provenientes dos resíduos de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 80°C

T20C-90: solução de lodo de esgoto sintético contendo 20% dos SV provenientes dos resíduos de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 90°C

T50C-70: solução de lodo de esgoto sintético contendo 50% dos SV provenientes dos resíduos de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 70°C

T50C-80: solução de lodo de esgoto sintético contendo 50% dos SV provenientes dos resíduos de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 80°C

T50C-90: solução de lodo de esgoto sintético contendo 50% dos SV provenientes dos resíduos de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 90°C

TC-70: solução de resíduo de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 70°C

TC-80: solução de resíduo de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 80°C

TC-90: solução de resíduo de celulose submetida ao pré-tratamento térmico à 90°C

ELS: solução de lodo de esgoto sintético submetida ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas

E20C: solução de lodo de esgoto sintético contendo 20% de SV provenientes do resíduo de celulose submetida ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas

E50C: solução de lodo de esgoto sintético contendo 50% de SV provenientes do resíduo de celulose submetida ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas

EC: solução de resíduo de celulose submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas

LT: lodo biológico gerado por processo de lodos ativados proveniente da estação de tratamento de esgotos de Theüern, Alemanha

LP: lodo biológico gerado por processo de lodos ativados proveniente da estação de tratamento de efluentes da empresa Perdigão – Unidade Videira – SC

TLT: lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento térmico

TLT-70: lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento térmico à 70°C

TLT-80: lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento térmico à 80°C

TLT-90: lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento térmico à 90°C

TLP: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico

TLP-120: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico à 120°C, realizado em banho de óleo de silicone

TLP-140: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico à 140°C, realizado em banho de óleo de silicone

TLP-A: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico à 121°C e pressão de 1kgf/cm², realizado em autoclave

TLP-A15: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico à 121°C e pressão de 1kgf/cm², realizado em autoclave, por 15 minutos

TLP-A30: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico à 121°C e pressão de 1kgf/cm², realizado em autoclave, por 30 minutos

TLP-A60: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento térmico à 121°C e pressão de 1kgf/cm², realizado em autoclave, durante 60 minutos

ELP: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento enzimático

ELP-L002: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 0,02% de enzima lipase

ELP-L1: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 1,0% de enzima lipase

ELP-Ce002: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 0,02% de enzima celulase

ELP:Ce1: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 1,0% de enzima lipase

ELP-P005: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 0,05% de enzima protease

ELP-P01: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 0,01% de enzima protease

ELP-P1: lodo biológico LP tratado enzimaticamente com 1,0% de enzima protease

ELT: lodo biológico LT tratado enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas

QLP: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento químico com NaOH (hidróxido de sódio – pH 10)

TQLP: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento associado com NaOH (hidróxido de sódio – pH 10) e temperatura de 120°C

TQLP-A: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento termoquímico (NaOH – pH 10) realizado em autoclave (121°C e pressão de 1kgf/cm²)

QLP-12: lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento químico com NaOH (hidróxido de sódio – pH 12)

RESUMO

O processo de tratamento de resíduos por lodos ativados apresenta como maior desvantagem o grande volume de lodo gerado. Nos últimos anos, o problema do tratamento deste excesso de lodo gerado tem se evidenciado em virtude da crescente pressão dos órgãos fiscalizadores e maior conscientização da sociedade, que vêm exigindo o correto manuseio e uso deste lodo, fazendo aumentar em muito os custos desta operação. A digestão anaeróbia é um dos processos mais usados para a estabilização de lodos biológicos, pois além de fornecer um lodo bastante estabilizado, apresenta ainda um ganho energético pela produção de gás metano. A busca de maiores eficiências para a digestão anaeróbia tem levado ao desenvolvimento de diversos processos de pré-tratamentos de lodos biológicos, visando aumentar a solubilização e a biodegradabilidade da matéria orgânica constituinte destes lodos. Este estudo investigou os pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino de lodos biológicos gerados por sistemas de tratamento de efluentes por lodos ativados a fim de incrementar a solubilização da matéria orgânica, disponibilizando-a para posterior aproveitamento durante a digestão anaeróbia. A solubilização da matéria orgânica foi acompanhada pela determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) na fração solúvel do lodo após os pré-tratamentos e a biodegradabilidade dos lodos tratados foi avaliada pela produção de gás metano em relação à quantidade de sólidos voláteis alimentada com o substrato. Os melhores resultados de solubilização da matéria orgânica foram produzidos pelo pré-tratamento térmico realizado em autoclave (121°C/15 min), 45,6% e pelo pré-tratamento termoalcalino (pH 10 – 120°C/60 min), 59,1%. Os melhores graus de biodegradabilidade foram obtidos com o lodo biológico tratado enzimaticamente com 0,10% de protease, 513 L/kg $SV_{\text{alimentado}}$ e termicamente, em autoclave à 121°C durante 15 minutos, 380 L/kg $SV_{\text{alimentado}}$.

Palavras-chave: lodos ativados, pré-tratamentos, redução do volume de lodo, biodegradabilidade, gás metano

ABSTRACT

The activated sludge treatment has one of the main disadvantages the high biological volume generated. Recently, the problem of excess sludge treatment has become evident, because of crescent pressure of environmental regulation agencies and public environmental conscience, which demand correct handling and use of this sludge, increasing operational costs. Anaerobic digestion is one of the most used processes for sludge stabilization, since it provides a good stabilized sludge and an energy bonus in the form of methane gas production. The demands for higher anaerobic digestion process efficiencies have prompted to the development of many sludge pre-treatment methods, in order to improve its organic matter solubilization and biodegradability. This study investigated thermal, enzymatic and alkaline pre-treatments of biological sludges from activated sludge processes, in order to intensify the organic matter solubilization and turn it available for utilization during anaerobic digestion. The solubilization of organic matter was followed by the Chemical Demand of Oxygen (COD) in soluble portion of treated sludge and the biodegradability was measured by the methane gas production and the amount of substrate organic matter. The highest solubilization of organic matter results have been given by thermal-alkaline pre-treatment (pH 10 – 120°C/60 min) and thermal pre-treatment (121°C/15 min), reaching 59,1 and 45,6% improve in solubilization, respectively. The highest biodegradability results have been obtained with enzymatic pre-treatment using 0,10% of protease, 513 L/kg VSV_{fed} and thermal pre-treatment made in autoclave at 121°C for 15 minutes, 380 L/kg VS_{fed}.

Key-words: activated sludge, pretreatments of sludge, minimization of sludge volume, biodegradability, methane

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, grandes têm sido os avanços tecnológicos e científicos em diversas áreas, permitindo assim o desenvolvimento de novos processos, facilitando diversos outros já existentes e disponibilizando outros tantos para a descoberta de novas aplicações. No entanto, para o assunto meio ambiente, nem mesmo este grande avanço tecnológico tem sido conclusivo, fornecendo soluções efetivas e definitivas.

Nos últimos anos, governos e instituições têm se tornado mais conscientes em relação a este assunto, buscando um desenvolvimento sustentável que permita o crescimento sócio-econômico, mas respeite e preserve o meio ambiente. Porém, diversos problemas ainda existem: tecnologias não viáveis economicamente, pouca consciência ambiental e processos não efetivos.

Os tratamentos biológicos de resíduos são um dos mais antigos existentes e se baseiam na degradação de substâncias por microrganismos presentes na natureza. O processo de tratamento biológico por lodos ativados foi desenvolvido no início do século passado e a partir das últimas décadas tem sido amplamente utilizado para o tratamento de efluentes industriais e de esgotos domésticos em todo o mundo.

Os resíduos semi-sólidos resultantes dos tratamentos biológico de efluentes são comumente chamados lodos ou, mais recentemente, biossólidos, termo definido pela *Water Environment Federation* (WEF, 1998). O termo *biossólidos* considera que os sólidos provenientes do tratamento biológico de efluentes são compostos orgânicos que podem ser usados benéficamente após tratamentos com processos de estabilização ou compostagem (Metcalf & Eddy, 2001).

A quantidade de sólidos e biossólidos gerados durante os tratamentos biológicos e o seu processamento, reutilização e correta disposição, de forma prática e viável são, atualmente, um dos mais complexos problemas na área de tratamento de resíduos (Saktaywin *et al*, 2005, Kim *et al*, 2004, Gonze *et al*, 2003, Neyens *et al*, 2003 (c), Barjenbuch e Kopplow, 2003, Saby *et al*, 2002, Andreoli *et al*, 2001, Metcalf e Eddy, 2001, Weemaes *et al*, 2000).

A complexidade do manuseio de lodos biológicos pode ser entendida pela sua composição. Os lodos são formados por grande parte de substâncias responsáveis pelo caráter agressivo dos efluentes não tratados, por substâncias produzidas durante o tratamento biológico que, quando degradadas, também apresentam caráter agressivo e somente por uma pequena parte de matéria sólida (Kim *et al*, 2004, Barjenbuch e Kopplow, 2003, Neyens *et al*, 2003 (c)). Alguns outros constituintes específicos encontrados nos lodos, tais como metais pesados, pesticidas, patógenos, nutrientes entre outros, são determinantes para a definição de um tratamento e correta disposição dos mesmos.

Um dos processos de tratamento de esgotos mais utilizado mundialmente é o processo aeróbio de lodos ativados. Uma das maiores desvantagens apresentada por este tipo de tratamento é a grande produção de lodos. Autores citam como valores típicos para o fator de conversão de substrato em células números entre 0,5 a 0,8 mg SV/mg DBO₅ removida, o que equivale dizer que cada miligrama de matéria orgânica biodegradada do efluente gera entre 0,5 a 0,8 mg de novas células que irão compor o lodo. Parte deste lodo retorna aos reatores mas o excesso deve ser removido e tratado.

Os principais métodos utilizados para o processamento de lodos biológicos incluem, primeiramente, processos para a redução do volume, seguidos de um tratamento ou estabilização da matéria orgânica por meio de digestão, compostagem ou incineração.

No Brasil, assim como em outros países, a gestão de lodos gerados pelos tratamentos biológicos de resíduos tem sido, recentemente, alvo de maior interesse dos estudos na área ambiental devido a diversos fatores. Entre eles, a maior exigência da sociedade e dos órgãos ambientais por melhores padrões de qualidade ambiental e o entendimento de que é necessário completar os ciclos dos tratamentos de resíduos, levando os compostos até sua forma mais simples e natural possível.

Em virtude disto diversos métodos mais sofisticados e mais caros, têm sido desenvolvidos para o manuseio dos lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados. Pré-tratamentos mecânicos, químicos, térmicos e enzimáticos têm sido testados visando à obtenção de uma separação mais eficiente da água contida nos lodos e uma ruptura das células aí presentes, obtendo, como consequência, maior facilidade para seu tratamento final.

Entre os processos estudados encontram-se a aplicação de ozônio, ultrassom, combinações diversas entre processos mecânicos, químicos e térmicos, entre outros. Apesar da grande diversidade de processos aplicados ao tratamento de lodo, ainda não se têm uma solução definitiva, que combine praticidade, viabilidade econômica e eficiência.

Este trabalho visou o estudo de pré-tratamentos térmico, químico e enzimático de lodos biológicos provenientes de sistemas de tratamento de resíduos por lodos ativados, assim como os efeitos observados na solubilização e na biodegradabilidade dos biossólidos tratados posteriormente por degradação anaeróbia.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

Estudar o emprego de pré-tratamentos com temperatura, enzimas e agente alcalino na hidrólise e na biodegradabilidade dos lodos biológicos gerados em processos de lodos ativados.

2.2 Objetivos específicos

- testar processos de hidrólise enzimática, térmica e alcalina, com lodos biológicos gerados em processos de lodos ativados para verificar suas efetividades na dissolução dos compostos orgânicos;
- estudar a influência da hidrólise térmica de lodos biológicos em temperaturas inferiores e superiores a 100°C, bem como a associação desta com os outros processos de pré-tratamento testados individualmente;
- investigar o aumento de biodegradabilidade e o potencial de produção de biogás dos lodos biológicos pré-tratados pelos vários processos testados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tratamento biológico de resíduos pelo processo de lodos ativados

Os tratamentos biológicos de resíduos caracterizam-se pelo fato da remoção e estabilização da matéria orgânica presente ser realizadas por uma gama de microrganismos, principalmente bactérias. Os microrganismos são usados para converter a matéria orgânica, particulada e dissolvida, em produtos finais mais simples com conseqüente produção de biomassa, isto é, as novas células.

Os principais processos biológicos utilizados para o tratamento de resíduos podem ser divididos em dois grupos: processos de crescimento suspenso e processos de crescimento fixo ou biofilme (Metcalf & Eddy, 2001).

Nos processos por crescimento suspenso os microrganismos responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica são mantidos em suspensão no líquido por adequados métodos de mistura enquanto nos processos por crescimento fixo, os microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica encontram-se fixados em material inerte, mais conhecido como biofilmes.

O processo de tratamento biológico de crescimento suspenso mais comum é o tratamento por lodos ativados. Este processo foi desenvolvido por volta de 1913 por Clark e Gage em Massachusetts, EUA e por Arden e Lockett em Manchester, Inglaterra (Metcalf & Eddy, 2001).

Por definição o processo de tratamento por lodos ativados é formado basicamente por três componentes: um reator no qual microrganismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão e aerados, um processo de separação líquido-sólido, geralmente um tanque de sedimentação e um sistema de recirculação para o retorno do lodo removido do tanque de decantação para o reator (Figura 3.1). Uma característica importante para o processo de lodos ativados é a formação de sólidos agregados em flocos que possam ser removidos por gravidade nos tanques de sedimentação (Metcalf & Eddy, 2001).

Geralmente, as plantas de tratamento por lodos ativados têm sido construídas de forma a receber efluentes que foram preliminarmente tratados para uma remoção de sólidos grosseiros já que os tratamentos biológicos são mais

eficientes para a remoção de matérias orgânicas em suspensão, assim como nitrogênio e fósforo orgânicos.

Este processo foi assim chamado, pois produz uma massa de microrganismos ativos capazes de oxidar a matéria orgânica em condições aeróbias. O tempo de contato entre os microrganismos e os resíduos é provido pela adequada mistura e transferência de oxigênio realizadas por equipamentos em um tanque de aeração. Após uma decantação onde o lodo é separado, parte deste, com os microrganismos ativos, retorna para o tanque de aeração para a degradação de mais matéria orgânica dos resíduos de alimentação. Parte do lodo deve ser periodicamente removida, pois este processo produz grande quantidade de biomassa que quando acumulada prejudica a biodegradação da matéria orgânica dos resíduos.

O controle adequado das condições do tratamento é importante para a obtenção de flocos de lodo de tamanho entre 50 a 200 μm para que possam ser removidos facilmente por gravidade resultando em um líquido tratado relativamente claro.

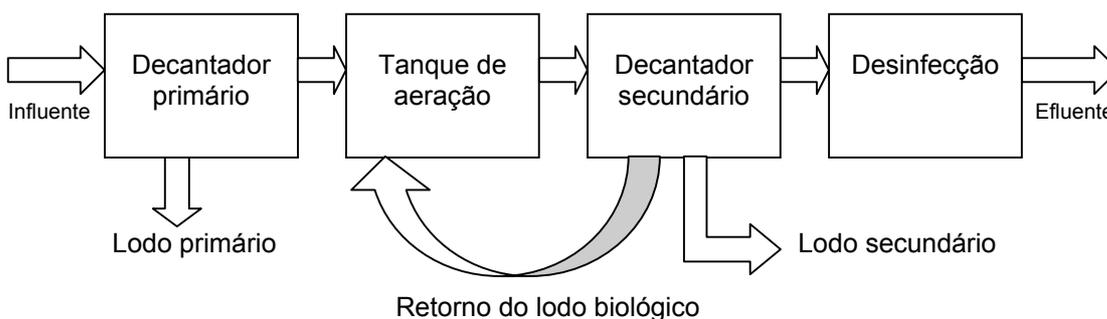


Figura 3.1. Esquema simplificado do processo de tratamento biológico por lodos ativados (Metcalf e Eddy, 1991)

Um processo aeróbio modificado é o tratamento por lodos ativados com aeração prolongada. Este processo é comumente usado para tratamentos de esgotos de pequenas comunidades (fluxos de 38 a 950 m^3/dia). No início da implantação deste processo, especialistas afirmaram que quando adequadamente operado e controlado poderia se chegar a um tratamento de esgotos com oxidação completa da matéria orgânica, sem excesso de lodo. Na prática, os resultados têm se mostrado diferentes mostrando que o processo gera excesso de lodo, o qual necessita ainda ser digerido (Metcalf e Eddy, 1991).

3.2. Lodos biológicos

O termo “lodo” tem sido mundialmente utilizado para designar os subprodutos sólidos dos processos de tratamento de efluentes. Nos processos biológicos de tratamento os termos “lodo biológico” ou “secundário” têm sido empregados para especificar os subprodutos formados. Mais recentemente, o termo biossólidos vem sendo usado para valorizar estes lodos já que os mesmos são formados principalmente por matéria orgânica (biomassa e outros compostos orgânicos produzidos pelos microrganismos) e apresentam grande potencial de uso produtivo, como por exemplo, na agricultura, quando corretamente manuseados (Andreoli *et al*, 2001).

A crescente conscientização da sociedade e o estabelecimento de legislações mais restritas têm evidenciado a importância do correto manuseio dos biossólidos. A Agenda 21, documento consensual elaborado na Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), em 1992, no Rio de Janeiro, inclui o tema “Manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com esgotos” e define as seguintes orientações para a gestão de resíduos sólidos: redução da produção, aumento máximo da reutilização e da reciclagem e promoção de depósitos e tratamento ambientalmente saudáveis (Organização das Nações Unidas – Agenda 21 – 1992).

O aumento do número de plantas de tratamento de resíduos nas últimas décadas, geralmente concentradas ao redor dos grandes centros, associada à crescente pressão da sociedade e órgãos de fiscalização, tornou a gestão de biossólidos um grande desafio para os estudiosos da área ambiental. Os procedimentos para descarte final de lodos antes utilizados, tais como a disposição no solo e descarga nos oceanos, não são mais suficientes e passíveis de uso (Liu e Tay, 2001).

Os subprodutos sólidos gerados em uma estação de tratamento de resíduos variam de acordo com o tipo de planta e os métodos empregados. De forma geral, os seguintes tipos são gerados durante o tratamento de efluentes: material gradeado, areia, espuma, lodo primário, lodo secundário e lodo químico (em caso de processo físico-químico).

Em princípio, todos os processos de tratamento geram subprodutos sólidos. Dentre os subprodutos produzidos pelos tratamentos de resíduos, os lodos são os que apresentam maior massa e volume gerados sendo seu processamento e

disposição, um dos problemas atuais mais complexos para a área de tratamento de resíduos (Metcalf e Eddy, 2001, Gonze *et al*, 2003, Neyens *et al*, 2003 (c), Kim *et al*, 2003, Barjenbuch e Kopplow, 2003, Andreoli *et al*, 2001). Ainda que o lodo esteja geralmente na forma líquida ou semilíquida e contenha apenas 0,25 a 12 % de sólidos, é designado por convenção como subproduto sólido (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001).

No Quadro 3.1 apresenta-se uma descrição resumida dos principais tipos de lodos e sua origem durante o tratamento de efluentes biológico.

Quadro 3.1. Origem e descrição dos principais tipos de lodos gerados no tratamento biológico de resíduos

Lodo	Origem	Descrição
Lodo primário	<ul style="list-style-type: none"> • Tanque séptico • Decantador primário 	Os sólidos provenientes dos decantadores primários constituem o lodo primário. Geralmente apresentam cor cinza e exalam forte odor. O lodo primário pode ser ainda digerido sob condições adequadas de operação.
Lodo biológico aeróbio (não estabilizado)	<ul style="list-style-type: none"> • Lodos ativados convencional • Reatores aeróbios com biofilmes – alta carga 	O lodo biológico geralmente se apresenta em forma de aglomerados de cor amarronzada. São compostos basicamente por biomassa e ainda não estão estabilizados devido ao constante crescimento de microrganismos em virtude da entrada contínua de matéria orgânica. Necessitam de uma etapa de estabilização posterior antes de sua disposição final.
Lodo biológico aeróbio (estabilizado)	<ul style="list-style-type: none"> • Lodos ativados – aeração prolongada • Reatores aeróbios com biofilmes – baixa carga 	Lodos de aspecto granular e cor marrom, sem odor agressivo. São também compostos basicamente por microrganismos que se encontram porém, em condições de respiração endógena devido à carga orgânica mais baixa ou o maior tempo de retenção da biomassa nos reatores.
Lodo biológico anaeróbio (estabilizado)	<ul style="list-style-type: none"> • Lagoas de estabilização • Reatores anaeróbios 	Lodos de cor marrom escuro ou preto contendo grande quantidade de gás e com odor característico, não agressivo.

Fonte: Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001.

As características dos lodos biológicos variam de acordo com a origem dos resíduos, tipos de processamento e sua idade. No Quadro 3.2 são apresentadas algumas características químicas dos lodos.

Quadro 3.2. Composição química e propriedades de lodos biológicos

Item	Lodo primário bruto		Lodo primário estabilizado		Lodo (lodos ativados)
	Intervalo	Típico	Intervalo	Típico	Intervalo
Sólidos totais (ST), %	2,0 – 8,0	5,0	6,0 – 12,0	10,0	0,83 – 1,16
Sólidos voláteis (% ST)	60 – 80	65	30 – 60	40	59 – 88
Óleos e graxas (% ST)					
• solúvel em éter	6 – 30	-	5 – 20	18	-
• extrato etéreo	7 – 35	-	-	-	5 – 12
Proteína (% ST)	20 – 30	25	15 – 20	18	32 – 41
Nitrogênio (N, % ST)	1,5 – 4	2,5	1,6 – 6,0	3,0	2,4 – 5,0
Fósforo (P ₂ O ₅ , % ST)	0,8 – 2,8	1,6	1,5 – 4,0	2,5	2,8 – 11,0
Potássio (K ₂ O, % ST)	0 – 1	0,4	0,0 – 3,0	1,0	0,5 – 0,7
Celulose (% ST)	8,0 – 15,0	10,0	8,0 – 15,0	10,0	-
Sílica (SiO ₂ , % ST)	15,0 – 20,0	-	10,0 – 20,0	-	-
pH	5,0 – 8,0	6,0	6,5 – 7,5	7,0	6,5 – 8,0
alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	500 – 1.500	600	2.500 – 3.500	3.000	580 – 1.100
Ácidos orgânicos (mg/L HAc)	200 – 2.000	500	100 – 600	200	1.100 – 1.700
Valor energético, kJ/kg	23.241 – 29.051	25.565	9.296 – 13.946	11.620	18.593 – 23.241

Fonte: Metcalf e Eddy, 1991

Embora o lodo gerado em uma estação de tratamento represente um pequeno volume do total tratado, apenas 1 a 2% do volume tratado, segundo Andreoli *et al* (2001), o destino final adequado dos bio-sólidos é um fator fundamental para o sucesso de um sistema de tratamento. Estudos mostram que além do fato do gerenciamento de bio-sólidos ser bastante complexo, implica em um custo que pode variar de 25 a 65% do custo total de operação da planta de tratamento (Andreoli *et al*, 2001, Liu e Tay, 2001). A produção de bio-sólidos na Europa no ano de 2005 foi de aproximadamente 14 milhões de toneladas (massa seca), o que representa um grande problema e tem causado diversas reações negativas, tanto pela parte dos cidadãos como também pelas organizações governamentais, agricultores e representantes da indústria de alimentos (Onyeche *et al*, 2003).

Os lodos biológicos apresentam uma composição bastante complexa, com muitas variáveis que podem influir nos processos de tratamento tais como tamanho das partículas, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), sais, bactérias filamentosas entre outros (Vaxelaire e Cézac, 2004).

Dentre os lodos biológicos, é sabido que o lodo biológico gerado por processo de lodos ativados é o que apresenta maior dificuldade em sua digestão

(Bougrier *et al*, 2004, Neyens *et al*, 2003 (c), Lafitte-Trouqué e Forster, 2002, Stuckey e McCarty, 1984).

Os flocos de lodo biológico gerado em sistemas que utilizam o processo de lodos ativados são agregados de sólidos suspensos contendo diferentes grupos de microrganismos e partículas orgânicas e inorgânicas embebidas por uma rede polimérica de EPS (Jin *et al*, 2003).

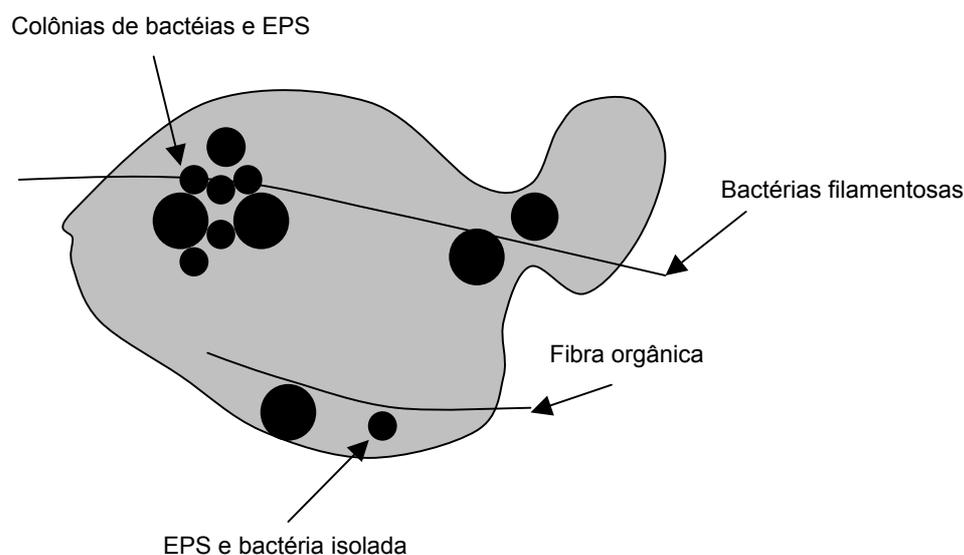


Figura 3.2. Esquema ilustrativo da estrutura do floco de lodo biológico gerado em processos de lodos ativados (Keiding e Nielsen, 1997)

Devido à complexidade da natureza dos flocos, eles apresentam uma grande variação em suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Estudos sugerem que estas estruturas se mantêm em razão da existência de interações intermoleculares entre seus componentes tais como interação hidrofóbica e formação de pontes no EPS pelos cátions presentes (Jin *et al*, 2003).

Ainda segundo Jin *et al*, (2003), algumas propriedades dos flocos como distribuição do tamanho e morfologia, podem diferir substancialmente resultantes de diferenças no ambiente da estação de tratamento.

A Figura 3.3 resume as inter-relações entre as propriedades dos flocos e seus efeitos sobre as características do lodo biológico proveniente de processo de lodos ativados.

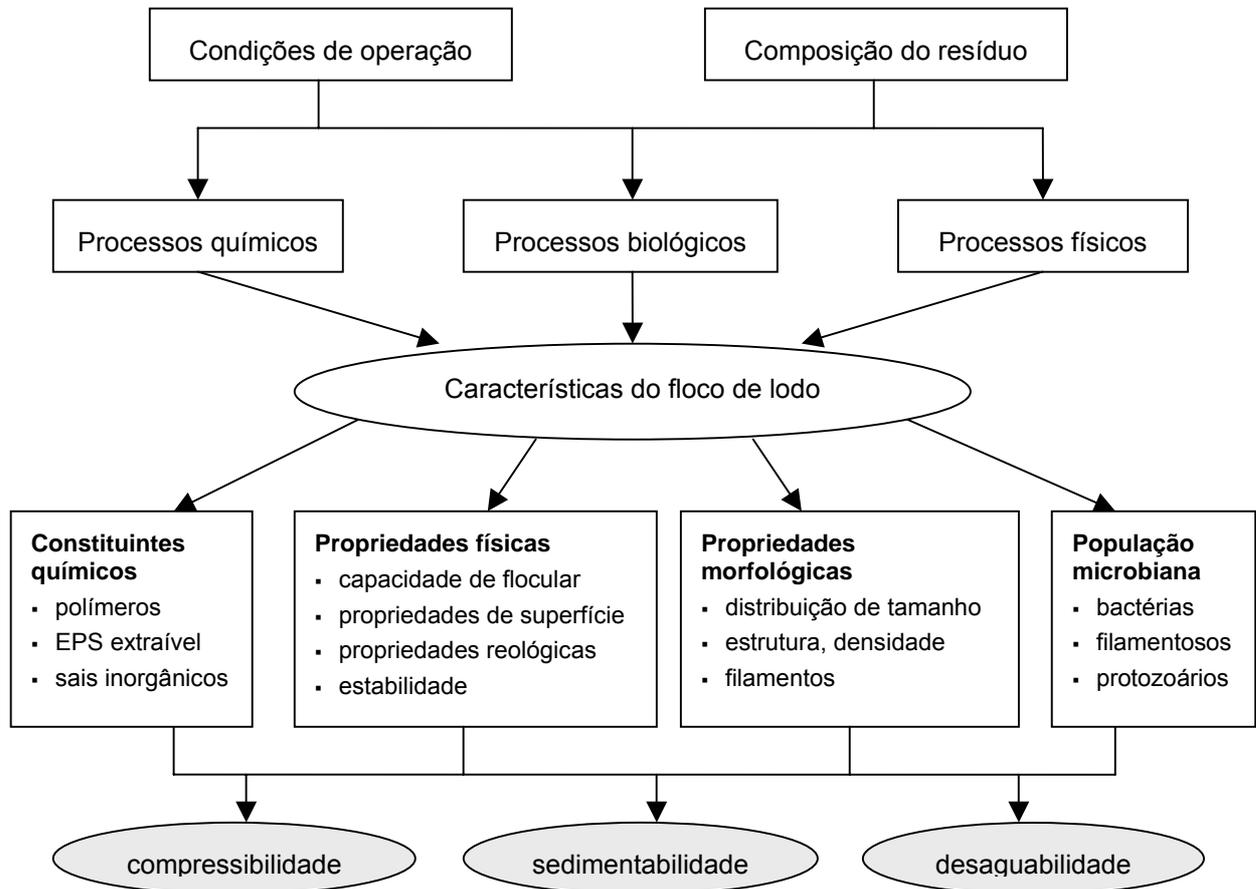


Figura 3.3. Fatores que influenciam as propriedades dos flocos e as características de lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados (Jin *et al*, 2003)

Tratamento e disposição de lodos

Diversos processos e suas combinações podem ser utilizados para o tratamento de lodos visando reduzir seus conteúdos orgânico e de umidade e torná-los mais adequados para reuso ou disposição final.

De maneira geral, as principais etapas envolvidas no tratamento de lodos são o adensamento, a estabilização, o condicionamento, a desinfecção ou higienização, o desaguamento ou desidratação e sua disposição final (Andreoli *et al*, 2001).

Preliminarmente ao adensamento podem ser realizadas outras operações como o peneiramento, a separação de areia, mistura e armazenando a fim de deixar o lodo mais homogêneo e facilitar as operações seguintes (Metcalf e Eddy, 1991).

O adensamento do lodo objetiva a redução de volume através da remoção da parte líquida e assim, facilitar as etapas subseqüentes já que diminui as necessidades para o volume dos tanques, quantidade de insumos e energia necessária para demais operações (Metcalf e Eddy, 1991). O adensamento geralmente é feito por métodos físicos.

Os processos de estabilização de lodo visam degradar a matéria orgânica remanescente, diminuindo o risco de putrefação e formação de odores ruins, assim como reduzir o número de microrganismos patogênicos. A estabilização pode se dar por processo biológico no qual bactérias específicas promovem a estabilização da fração biodegradável da matéria orgânica, por adição de substâncias químicas que oxidam a matéria orgânica tornando o lodo não adequado para o desenvolvimento dos microrganismos e pela aplicação de calor que degrada a fração volátil do lodo e elimina grande parte dos microrganismos presentes (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001).

O condicionamento é a etapa que prepara o lodo para desaguamento posterior pela melhoria de suas características de desaguabilidade. Diversos métodos têm sido experimentados, mas os mais utilizados são a adição de produtos químicos (coagulantes, polieletrólitos) e aplicação de tratamento térmico (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001).

A desinfecção tem por objetivo eliminar os microrganismos patogênicos presentes no lodo e dessa forma, atender às exigências legais no caso de reuso. Muitos processos podem ser utilizados para este fim se as operações aplicadas anteriormente não promoveram a higienização do lodo. Os mais usados são aqueles a base de aplicação de calor, agentes químicos e físicos e compostagem (Andreoli *et al*, 2001).

A etapa de desaguamento visa reduzir mais ainda o volume do lodo através da retirada de água para facilitar seu manuseio e disposição final assim como diminuir os custos dessas operações. Os principais métodos de desaguamento utilizam processos físicos, evaporação, filtração, centrifugação, secagem, e mecânicos (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001).

Algumas operações apresentam mais de uma função como é o caso da incineração que promove a desinfecção e a redução de massa e volume do lodo.

A disposição final do lodo pode ser feita pelo uso benéfico como a aplicação na agricultura, recuperação de áreas degradadas, fabricação de lajotas ou simplesmente pela colocação do lodo em aterros ou solos (*landfarming*), caracterizando uma forma não valorizada de uso (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001).

O gerenciamento do tratamento do lodo e a escolha dos melhores processos são bastante complexos, pois envolvem aspectos técnicos, econômicos, ambientais e legais. Todos os métodos de tratamento apresentam vantagens e desvantagens que devem ser analisadas em cada caso.

Na Figura 3.4 são apresentadas as etapas principais do gerenciamento de lodos e os processos mais utilizados em cada uma.

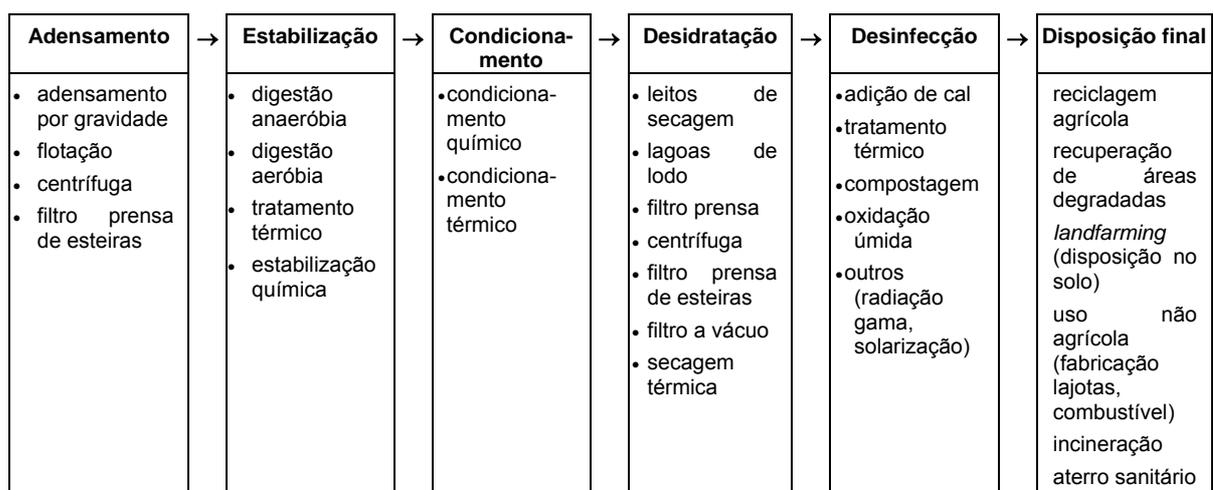


Figura 3.4. Etapas do gerenciamento do lodo e principais processos utilizados (Andreoli *et al*, 2001)

O tratamento biológico de resíduos por lodos ativados é um dos mais utilizados no mundo inteiro e apresenta como seu principal inconveniente, o grande volume de lodo gerado (Carballa *et al*, 2004, Wei *et al*, 2003, Lin *et al*, 1999). Assumindo que o lodo biológico gerado por processo de lodos ativados apresenta um fator de conversão de substrato em células de 0,5 mg peso seco /mg de DBO degradada, pode-se dizer que 1 kg de DBO removida gera 0,5 kg de lodo em excesso seco (Liu, 2003, Wei *et al*, 2003). Estima-se que mais de 90% dos sistemas

de tratamento de resíduos no mundo inteiro usam o tratamento por lodos ativados (Liu, 2003).

O lodo proveniente das estações de tratamento com processos de lodos ativados convencionais geralmente apresenta ainda certa quantidade de matéria orgânica e é rico em microrganismos que em condições favoráveis facilmente se desenvolvem produzindo odores desagradáveis. Os processos de estabilização foram desenvolvidos visando estabilizar a fração biodegradável da matéria orgânica presente no lodo, reduzindo o risco de putrefação e diminuindo a concentração de microrganismos patogênicos (Andreoli *et al*, 2001).

A digestão anaeróbia mesofílica é um dos processos de estabilização de lodos mais comumente usados no mundo inteiro, pois além de destruir efetivamente os microrganismos patogênicos, reduzir os sólidos voláteis e fornecer o biogás, uma fonte potencial de energia (Ayol, 2005, Bougrier *et al*, 2005, Vlyssides e Karlis, 2004, Andreoli *et al*, 2001), atende às recomendações da Agenda 21 no que se refere à reutilização e tratamentos ambientalmente saudáveis. No Reino Unido, cerca de 54% do lodo tratado se dá através da digestão anaeróbia mesofílica (Withey, 2005).

Os bio-sólidos, após passarem por um processo de concentração, podem ser dispostos em aterro sanitário, aplicados no solo ou serem incinerados. A aplicação no solo deve ser controlada a fim de se evitar riscos à saúde humana e animal devido aos elementos tóxicos presentes nos lodos, tais como metais pesados, microrganismos patogênicos e os chamados poluentes orgânicos persistentes. Recentemente, em países desenvolvidos, a incineração vem sendo bastante questionada por seus consideráveis impactos ambientais, especialmente pela presença de metais pesados nas cinzas e formação de substâncias tóxicas durante a incineração (Wei *et al*, 2003, Saby *et al*, 2002, Weemaes *et al*, 2000).

Em muitos países a disposição em aterros já é reconhecida como uma prática não sustentável e tem seu custo aumentado a cada dia em função da necessidade de maiores distâncias para sua localização e atendimento às regulamentações ambientais (Andreoli *et al*, 2001).

A reciclagem é o processo que apresenta as maiores perspectivas de evolução em todo o mundo, pois é uma alternativa econômica e ambientalmente adequada. Este procedimento é compreendido como a produção de um insumo de boa qualidade para a agricultura que deve ser utilizado adequadamente de forma a

garantir a segurança ambiental e propiciar maiores ganhos ao produtor rural (Andreoli *et al*, 2001).

Um procedimento atenuante para o problema da gestão de lodos é a busca da redução do volume produzido e o aumento da biodegradabilidade, associado a um bom processo de estabilização do lodo biológico gerado nas plantas de tratamento de esgotos, visto que quanto menor o volume de lodos ao final da etapa de estabilização, menores os custos para as operações seguintes e a sua disposição final.

No Brasil a situação ainda é incipiente, sendo o gerenciamento de lodo bastante negligenciado (Andreoli *et al*, 2001). Processos de compostagem podem ser encontrados em usinas de tratamento de resíduos sólidos urbanos e a digestão aeróbia, pouco difundida, tem sua utilização na estabilização do excesso de lodo biológico oriundo de estações de tratamento com remoção biológica de nutrientes (ETEs Brasília Norte e Brasília Sul no Distrito Federal) (Andreoli *et al*, 2001).

Estabilização de lodos por digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um dos métodos mais antigos conhecidos de tratamento biológico de resíduos, havendo registros datados dos anos de 1850 que mostram o desenvolvimento do primeiro tanque para separar e reter sólidos (Metcalf e Eddy, 1991). Ao longo dos anos vem se mostrando uma excelente alternativa no processo de tratamento de lodos de esgotos sanitários e industriais (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001). Além de produzir menor quantidade de sólidos ao final do processo, gera biogás, uma fonte promissora de energia limpa e renovável para um mundo que se encaminha para o esgotamento dos combustíveis fósseis.

No processo de digestão anaeróbia ocorre degradação da matéria orgânica através da ação de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular. Os produtos finais do processo anaeróbio são compostos inorgânicos, incluindo o dióxido de carbono, amônia e o metano. Este último pode ser utilizado como fonte alternativa de energia limpa. O processo é realizado em reatores fechados, conhecidos como digestores anaeróbios. O lodo é alimentado de forma contínua ou em bateladas e mantido no reator por diferentes períodos de tempo (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001).

Os digestores anaeróbios mais comuns são construídos em concreto ou aço onde o lodo bruto é misturado – e aquecido em países de clima temperado – com o gás produzido. O gás é armazenado em gasômetros flutuantes para posterior processamento ou queima. A configuração dos digestores varia de acordo com a disponibilidade de área, a necessidade de manutenção de regime de mistura completa e a remoção de areia e espuma. Tradicionalmente os digestores eram construídos em formato cilíndrico e fundo cônico com diâmetro variando entre 8 – 40 m e inclinação de 1:3 no fundo. Mais recentemente o formato ovalado (Figura 3.5) tem se tornado preferido por projetistas e operadores devido à facilidade no controle de espuma e acúmulo de areia a partir de paredes laterais de elevada inclinação e à menor exigência com relação à densidade de mistura exigida, se comparado com um digestor de formato cilíndrico (Andreoli *et al*, 2001).

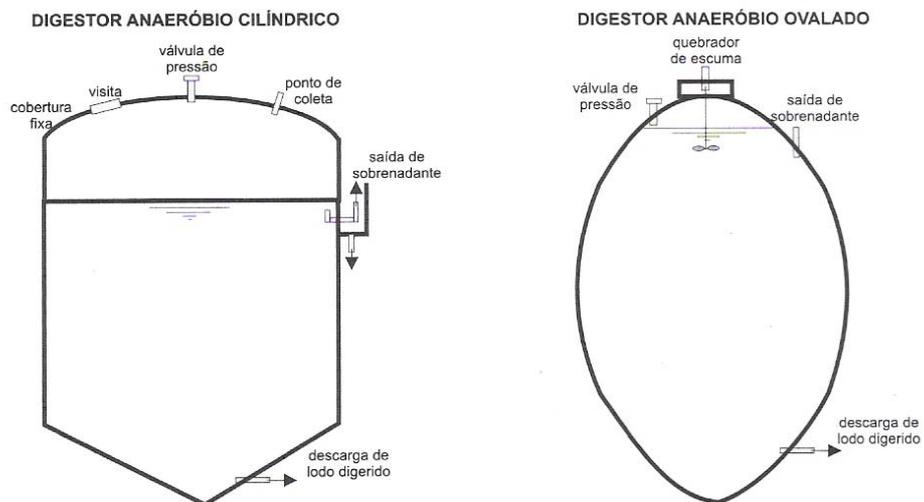


Figura 3.5. Formatos típicos de reatores anaeróbios (Andreoli *et al*, 2001)

Um resumo das principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios é apresentado no Quadro 3.3.

Quadro 3.3. Principais vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios comparados com os aeróbios.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Saldo energético positivo pela produção de metano e não necessidade de aeração • Menor quantidade de lodo produzido 	<ul style="list-style-type: none"> • Redução dos sólidos voláteis semelhante ao obtido aerobicamente • Valores maiores de DBO no líquor

<ul style="list-style-type: none"> • Reator de menor volume reduzindo área de implantação e custos fixos de instalação • Processos de operação mais estável • Possibilidade de manter o reator sem alimentação por longos períodos se perda significativa da atividade • Redução dos compostos organoclorados com alto nível de substituição 	<p>sobrenadante</p> <ul style="list-style-type: none"> • Produção de compostos que causam mau cheiro como ácidos orgânicos e ácido sulfídrico (H₂S) • Necessidade de controle da alcalinidade e concentração de íons amônio (NH₄⁺)
--	---

Fonte: Metcalf e Eddy, 1991, Soares e Zaiat, 2005,

O processo aeróbio de digestão de lodos é geralmente empregado para tratar lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados e suas misturas com lodos primários. Este processo tem como uma vantagem sua operação relativamente fácil e como desvantagem o maior custo de operação devido à aeração necessária. A digestão aeróbia é similar ao processo de lodos ativados e para o caso de reatores abertos, é bastante dependente das condições climáticas (Metcalf e Eddy, 1991).

O processo de digestão aeróbia de lodos com oxigênio puro é uma alternativa para as plantas localizadas onde as condições climáticas são muito frias já que este processo não sofre muitas interferências da temperatura externa devido a sua intensa atividade e natureza exotérmica. O lodo digerido apresenta características similares ao lodo obtido por digestão aeróbia convencional. A maior desvantagem deste processo é o seu alto custo devido ao uso de oxigênio puro (Metcalf e Eddy, 1991).

Microbiologia e bioquímica do processo de digestão anaeróbia

No processo de digestão anaeróbia, diferentes grupos de microrganismos, através de uma seqüência de processos oxidativos, transformam a matéria orgânica existente no lodo biológico em massa celular e uma diversidade de produtos finais, entre os quais metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂) (Metcalf e Eddy, 1991, Andreoli *et al*, 2001). Este processo ocorre na ausência de aceptores de elétrons inorgânicos (O₂, NO₃⁻, NO₂⁻, Fe⁺³, Mn⁺⁴, SO₄⁻², S₂O₃⁻², S⁰, SO₃⁻²) e ausência de luz (Etchebehere e Menes, 2005).

Três etapas distintas podem ser observadas neste processo conforme mostrado na Figura 3.6.

Durante a etapa de hidrólise e fermentação ocorre a hidrólise dos compostos orgânicos complexos (polissacarídeos, proteínas, ácidos nucléicos,

lipídios) formando os compostos mais simples tais como açúcares, aminoácidos, purinas, pirimidinas, ácidos graxos e glicerol. Os monômeros formados podem ser metabolizados pelas bactérias fermentadoras primárias a ácidos orgânicos voláteis, lactato, álcoois, succinato, entre outros (Andreoli *et al*, 2001, Etchebehere e Menes, 2005).

Na etapa de acetogênese e desidrogenação, os produtos formados na fase anterior são degradados a acetato e gás hidrogênio / dióxido de carbono por um grupo de bactérias fermentadoras especializadas, as fermentadoras acetogênicas.

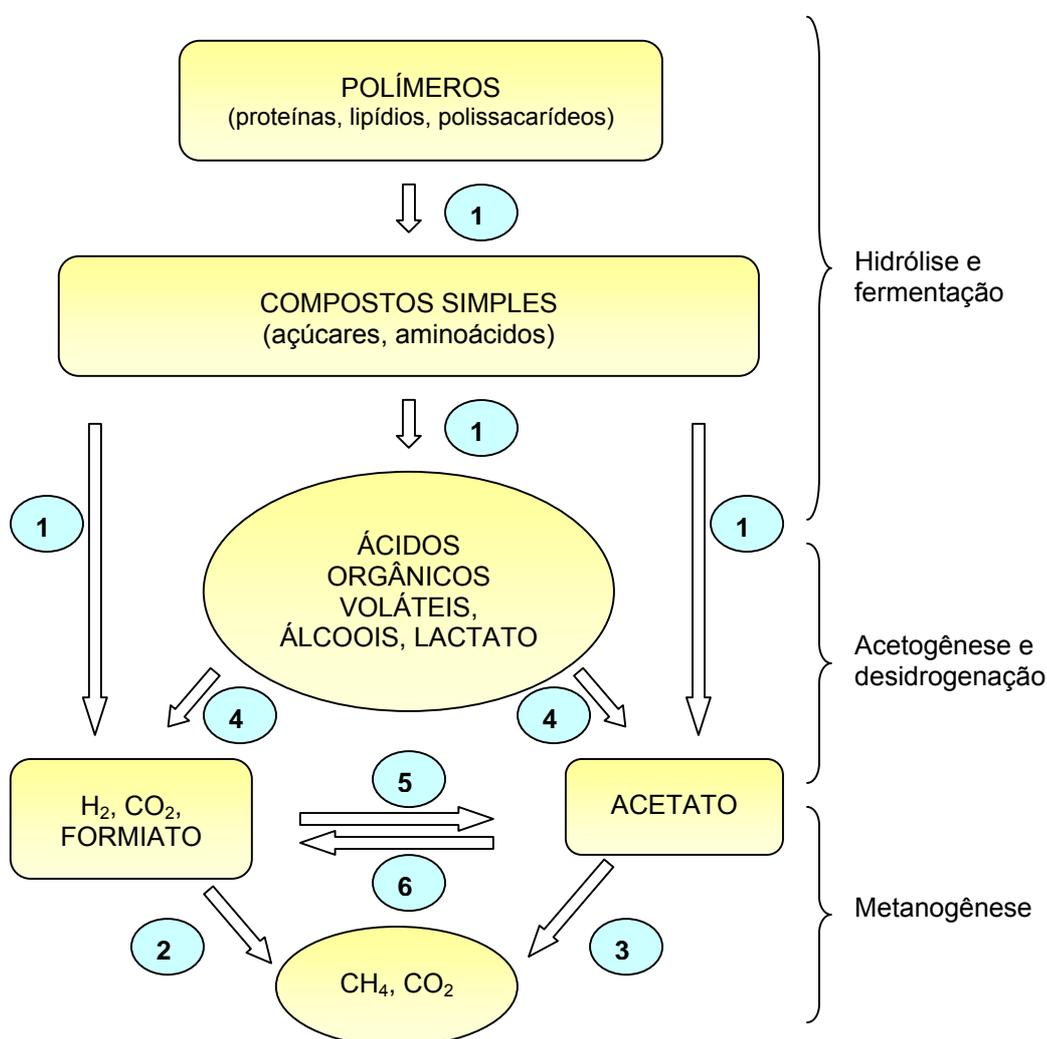


Figura 3.6. Esquema da degradação da matéria orgânica em ecossistemas metanogênicos. 1- bactérias fermentadoras primárias, 2- metanogênicas hidrogenotróficas, 3- metanogênicas acetoclásticas, 4- fermentadoras acetogênicas, 5 e 6- homoacetogênicas. O processo 6 ocorre principalmente em condições termofílicas.

Fonte: Andreoli *et al*, 2001, Etchebehere e Menes, 2005, Metcalf e Eddy, 1991

A etapa final do processo de digestão anaeróbia é a metanogênese. Os produtos formados na etapa anterior, acetato e gás hidrogênio / dióxido de carbono, são então convertidos a metano e dióxido de carbono pelas bactérias metanogênicas, pertencentes ao domínio *Archaea*. Estudos comprovam que o acetato é um intermediário chave nesta etapa, sendo o principal precursor do gás metano e representando cerca de 70% do total de metano produzido (Andreoli *et al*, 2001, Etchebehere e Menes, 2005).

Como observado, a digestão anaeróbia é um processo que envolve diferentes grupos de microrganismos que se interrelacionam e convivem em um ambiente onde um produto metabólico de um grupo é o substrato de outro. Neste ecossistema, o equilíbrio entre os grupos de microrganismos é fundamental para o sucesso da digestão anaeróbia. Portanto, para otimização do processo, os fatores ambientais devem ser apropriados para todas as espécies participantes, sendo as *Arqueas* metanogênicas aquelas de maior exigência. Condições ambientais de pH em torno de 7, temperatura na faixa mesofílica e ambiente anaeróbio estrito, são condições tidas como ótimas para o processo (Metcalf e Eddy, 1991, Chernicharo, 2000, Andreoli *et al*, 2001).

3.3 Pré-tratamento de lodos

Durante a digestão anaeróbia dos lodos, o primeiro estágio no processo de degradação de matéria orgânica particulada é a solubilização e o aumento da hidrólise de estruturas carbônicas poliméricas complexas (Ayol, 2005, Whiteley *et al*, 2003). A fim de usar as partículas orgânicas como substrato, os microrganismos liberam enzimas extracelulares para hidrolisar e solubilizar a matéria particulada. Dentre as diferentes etapas do processo de digestão anaeróbia, a hidrólise é considerada a etapa limitante (Bougrier *et al*, 2005, Choi *et al*, 2005, Grönroos *et al*, 2005, Wang, *et al*, 2005 (a)), sendo bastante lenta, o que acarreta longos tempos de residência do processo, cerca de 20 – 30 dias para alcançar eficiências apenas moderadas (Weemaes *et al*, 1999, Tanaka *et al*, 1997).

Segundo Weemaes e Verstraete (1998), a digestão dos lodos é ainda bastante dificultada pelo fato da matéria orgânica se encontrar no interior das células microbianas, resistentes à lise.

A fim de incrementar a lise de células presentes no lodo e hidrolisar as substâncias orgânicas de alto peso molecular a componentes de baixo peso molecular, melhorando a digestão anaeróbia do lodo, diversos pré-tratamentos podem ser considerados: tratamentos biológicos, mecânicos, térmicos, químicos (Bougrier *et al*, 2005, Wang *et al*, 2005 (a), Withey, 2005, Carballa *et al*, 2004, Neyens *et al*, 2003 (c), Lafitte-Trouqué e Forster, 2002, Chu *et al*, 2002, Chu *et al*, 2001, Tiehm *et al*, 2001, Weemaes *et al*, 1999, Tanaka *et al*, 1997). O processo de pré-tratamento de lodos tem sido chamado de desintegração de lodos (Wang *et al*, 2005 (b)).

Outras vantagens obtidas pela utilização de pré-tratamentos de lodos podem ser citadas. Entre elas, o menor tempo necessário para a estabilização devido ao aumento de solubilização da matéria orgânica, redução da formação de espuma e problemas de *bulking* pela destruição dos microrganismos filamentosos, melhores condições para o condicionamento e desaguabilidade do lodo devido à redução do conteúdo de água ligada nos flocos dos lodos, possibilidade da substituição de fonte externas de carbono para o processo de desnitrificação por lodos pré-tratados, os quais contêm alto teor de carbono dissolvido, redução da quantidade de lodo para a disposição final pela sua maior estabilização e reuso no processo, desinfecção do lodo atendendo às legislações vigentes (Carballa *et al*, 2004).

Uma das formas de se otimizar a digestão anaeróbia é promover a destruição das células presentes no lodo a ser estabilizado, liberando assim substâncias intracelulares que podem ser reutilizadas para o metabolismo microbiano, com um maior grau de degradação dos sólidos voláteis e conseqüente incremento na produção de biogás (Wang *et al*, 2005 (a, b), Barjenbruch e Kopplow, 2003, Wei *et al*, 2003). O rompimento das células afeta ainda as propriedades de separação sólido – líquido do lodo de diferentes formas. Além de liberar a água intersticial de dentro das células, também auxilia no processo de floculação já que os polímeros intracelulares liberados para o meio acabam por atuar como polieletrólitos (Neyens *et al*, 2003 (c)).

Um dos tratamentos mais utilizados, como já citado, é a digestão anaeróbia que promove a redução do volume do lodo e sua estabilização. Porém, a digestão anaeróbia de lodos é um processo lento e em alguns casos, incompleto, pois as membranas celulares dos microrganismos não são significativamente

degradadas em um processo mesofílico convencional (Stephenson *et al*, 2004, Cartmel *et al*, 2004). A fim de promover uma aceleração ou um incremento da degradação dos lodos biológicos, pode-se utilizar um pré-tratamento principalmente para lisar as células contidas nos lodos e liberar o material intracelular para a digestão anaeróbia ou ainda, simplesmente destruir os flocos aglomerados liberando a matéria orgânica presa nesta emaranhado.

Dentre os pré-tratamentos mais estudados, podem ser citados os seguintes processos:

- Pré-tratamentos enzimáticos
- Pré-tratamentos mecânicos pela desintegração por trituradores, moinhos, homogeneizadores
- Pré-tratamentos térmicos
- Pré-tratamentos químicos pelo uso de ácidos ou álcalis
- Pré-tratamentos com ultra-som
- Pré-tratamentos por oxidação úmida
- Pré-tratamentos por ozonização
- Pré-tratamentos combinados, utilizando combinações dos processos anteriores.

Pré-tratamentos enzimáticos

O tratamento biológico através da aplicação de enzimas tem sido testado com o objetivo de aumentar a lise das células e de substâncias poliméricas presentes no lodo facilitando sua posterior degradação.

A ação enzimática durante a digestão anaeróbia ocorre naturalmente através da produção de enzimas extracelulares pelos microrganismos existentes no meio e é responsável pela hidrólise de substâncias orgânicas poliméricas constituintes dos lodos biológicos, tornando-as disponíveis para posterior metabolismo. Enzimas são proteínas de ação específica que visam degradar compostos orgânicos tais como outras proteínas, lipídios e polissacarídeos, liberando partículas menores, mais disponíveis para os microrganismos, tais como aminoácidos, ácidos graxos e açúcares.

No estudo da estrutura dos aglomerados de lodo, observou-se que o complexo formado pelos biopolímeros agrega não só microrganismos, mas também algumas enzimas que apresentam atividade enzimática importante para a

degradação da matéria orgânica durante a digestão anaeróbia (Ayol, 2005). Entretanto, tem sido demonstrado que esta atividade enzimática diminui com o decorrer do tempo provavelmente devido à degradação sofrida pelas proteínas durante a digestão biológica (Novak *et al*, 2003).

A adição de enzimas aos sistemas de tratamento biológico de resíduos tem sido estudada, pois pode suplementar essa diminuição da atividade enzimática e ajudar na degradação dos biopolímeros que formam os aglomerados, o que poderia liberar maior quantidade de material orgânico presente no interior dos flocos, solubilizar mais substâncias para o crescimento dos microrganismos e melhorar a desaguabilidade do lodo (Ayol, 2005, Barjenbruch e Kopplow, 2003).

A hidrólise enzimática aplicada a lodos ainda é uma técnica pouco usada, principalmente por seu elevado custo de aplicação. Uma alternativa para reduzir os custos desta técnica seria o uso de extratos enzimáticos diversos ou misturas de enzimas não purificadas, mais baratas, que apresentem atividade enzimática para diferentes substratos já que a hidrólise enzimática consiste em um tratamento menos drástico, não necessitando de temperaturas ou pH elevados (Ayol, 2005).

Kim e colaboradores (2003) testaram uma mistura de enzimas comerciais (amilases, proteases, lipases – 1:2:1) e concluíram que com a digestão anaeróbia dos lodos tratados durante 24 horas, numa dosagem de 0,02% da mistura de enzimas, uma substancial redução do teor de sólidos voláteis suspensos foi obtida (cerca de 36,5% do teor inicial). A uma concentração de 0,1% a redução do teor de sólidos voláteis suspensos foi de 48,6% e a diminuição da DQO solúvel foi de 54,1% após digestão anaeróbia. A mesma mistura de enzimas numa adição de 0,1% aplicada ao lodo após um tratamento térmico a 121°C por 60 minutos, mostrou após digestão anaeróbia, uma redução dos sólidos voláteis suspensos iniciais de 60,5%, o que levou os pesquisadores a concluírem que estas foram as melhores condições de pré-tratamento para os lodos do estudo.

Já Barjenbruch e Kopplow (2003) usando apenas amilase em um estudo visando diminuir a formação de escumas, concluíram que tratamentos térmicos a 90 e 121°C apresentam melhores resultados na eliminação de escumas e aumento da produção de biogás do que o tratamento enzimático com amilase.

Outra dificuldade existente para o uso de pré-tratamento enzimático é a grande resistência natural oferecida pelas células a uma ação enzimática. As enzimas necessitam alcançar sítios ativos específicos para que possam atuar.

Muitas vezes esta especificidade das enzimas é na verdade uma estereoespecificidade, ou seja, a enzima é tão específica que identifica apenas um dos estereoisômeros como substrato (Lehninger, 1980).

Além da necessidade de estar exposta para o ataque enzimático e não cercada por polímeros e outras substâncias, as células apresentam uma estrutura bastante estável. Externamente à membrana celular, microrganismos como as Eubactérias, possuem uma parede celular constituída por peptidoglicano, um polímero de polissacarídeos e aminoácidos, que fornece rigidez e proteção à célula (Antonio e Spiller, 2005).

Para a destruição da célula, ainda é necessário romper a membrana celular, composta por uma bicamada de fosfolípidos altamente organizada, permeada por proteínas (Antonio e Spiller, 2005).

A associação destes fatores, especificidade das enzimas e barreiras oferecidas pelas células, torna a lise celular por ação enzimática um processo bastante complexo.

Pré-tratamentos mecânicos

O uso de tratamentos mecânicos pode auxiliar no rompimento dos aglomerados de lodo, na hidrólise das cadeias poliméricas e ainda, lisar as células presentes nos lodos biológicos.

A energia fornecida em forma de pressão ou energia de rotação e translação nos processos mecânicos deve ser suficiente para a destruição das membranas celulares liberando assim as substâncias contidas em seu interior, sem alteração química ou desnaturação das mesmas (Barjenbruch e Kopplow, 2003). Visando uma maior lise celular, diversos estudos têm sido realizados.

Utilizando um homogeneizador de alta pressão (acima de 600 bar) para tratar uma mistura de lodos com 40 a 50 mg/L de matéria sólida, Barjenbruch e Kopplow (2003), obtiveram apenas uma pequena desintegração dos flocos da amostra. Um aumento de cerca de 18% na produção de biogás por digestão anaeróbia mesofílica do lodo tratado foi observado, assim como uma leve diminuição no teor de escumas, em relação ao lodo sem tratamento.

Em um estudo realizado com lodo biológico gerado por processo de lodos ativados adensado (14 a 18 g/L de sólidos totais), Nah *et al* (2000) utilizaram a

colisão de jatos de lodos sobre uma placa de metal a uma pressão de 30 bar como tratamento mecânico. Como resultado do pré-tratamento, obtiveram um aumento de 5 a 7 vezes da DQO solúvel e cerca de 2,5 vezes o teor de proteínas. Os resultados obtidos após a digestão anaeróbia mesofílica para a amostra tratada por apenas 6 dias foram os mesmos que para a amostra não tratada em 13 dias, com uma redução de cerca de 30% dos sólidos voláteis iniciais.

Cartmel *et al* (2004), utilizando trituradores usados na indústria de celulose e uma mistura de lodos com 3% de sólidos obtiveram um aumento de 10 vezes o valor de DQO solúvel e 16 vezes o teor de proteínas solúveis para a amostra tratada. Na digestão anaeróbia mesofílica, o aumento na produção de biogás variou entre 10 a 36% para as amostras pré-tratadas, em comparação com a digestão da amostra sem tratamento.

Segundo Peltola *et al* (2004), é possível usar um homogeneizador tipo triturador de impacto para tratar lodos. Estudando o pré-tratamento para uma solução de resíduos sólidos triturados com cerca de 15% de sólidos voláteis, obtiveram um aumento de cerca de 1,5 vezes a DQO solúvel. O mesmo pré-tratamento aplicado a uma amostra de lodo de esgoto com 6% de sólidos voláteis, resultou em um aumento de aproximadamente 12 vezes o teor inicial de DQO solúvel. Embora os resultados dos estudos tenham sido positivos para a solubilização de matéria orgânica, os autores não obtiveram diferenças significativas entre as amostras pré-tratadas e as amostras sem tratamento na produção de metano, em condições de digestão anaeróbia mesofílica.

Pré-tratamentos térmicos

A aplicação de calor aos lodos biológicos provoca o rompimento das ligações químicas de substâncias poliméricas assim como das paredes celulares presentes na solução, pela diferença de pressão entre o meio e seu interior, possibilitando uma maior solubilização das partículas orgânicas e um melhor desempenho na digestão anaeróbia deste lodo. A higienização e o aumento da capacidade de desaguabilidade também são incrementados pelo tratamento térmico dos lodos (Bougrier *et al*, 2004).

Os tratamentos térmicos ou hidrotérmicos podem ser classificados em subcríticos (temperaturas abaixo de 374°C) ou supercríticos (temperaturas acima de 374°C) (Khalil *et al*, 2005).

Há muito tempo sabe-se que os pré-tratamentos térmicos aplicados aos lodos resultam em sua melhor desaguabilidade e qualidade microbiológica. Estudos recentes têm mostrado bons resultados também para o incremento da biodegradabilidade e, quando associado a posterior digestão anaeróbia, um balanço energético final positivo, compensado pela produção do biogás (Bougrier *et al*, 2004).

Stuckey e McCarty (1984) verificaram que lodo biológico gerado por processo de lodos ativados adensado a 4,3% de sólidos totais tratado termicamente a 175°C durante 1 hora, apresenta valores de bioconversão maiores, tanto para a digestão anaeróbia mesofílica como para a termofílica. As amostras pré-tratadas termicamente apresentaram mais de 20% de aumento na produção de gás metano.

Kim e colaboradores (2003) usando uma temperatura de 121°C, concluíram que um tratamento de 60 minutos, aplicado a soluções de resíduos de alimentos é capaz de incrementar a redução dos sólidos voláteis solúveis em 18%, durante a digestão anaeróbia da amostra tratada. Em outro estudo realizado, Kim *et al* (2003) concluíram que um tratamento de 121°C por 30 minutos para lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados é suficiente para se atingir um valor de 17,6% de solubilização da DQO inicial.

Em seu estudo, Bougrier *et al* (2004) observaram um aumento de 70,9% na solubilização da matéria orgânica do lodo biológico gerado por processo de lodos ativados tratado a 170°C por 30 min. A produção de biogás foi 1,6 vezes maior para a amostra pré-tratada quando comparada com a amostra não tratada.

Skladas e colaboradores (2004) trataram uma amostra de lodo secundário a 70°C durante dois dias, antes de realizar uma digestão anaeróbia termofílica. Após 13 dias de digestão anaeróbia, observaram que para a amostra tratada, a produção de metano foi aproximadamente 4,8 vezes maior além de uma completa destruição dos microrganismos patogênicos ter sido obtida.

Segundo Jolis *et al* (2004), uma das vantagens do pré-tratamento térmico de lodos é a possibilidade do uso de uma concentração de sólidos voláteis maior nos digestores anaeróbios, entre 6 a 8 kg SV/m³, com conseqüente redução do volume dos reatores (aproximadamente 50%). Em um estudo realizado usando uma

planta piloto com digestores de 113 e 227 L, os pesquisadores obtiveram uma destruição dos sólidos voláteis iniciais de aproximadamente 70% e uma produção de 1.000 L/kg SV de biogás na digestão de lodos com 6% de sólidos totais, pré-tratados a 170°C durante 25 minutos.

Pesquisas utilizando pré-tratamentos de lodos à temperatura de 130°C, em autoclave, por 1 hora foram realizadas por Carballa *et al* (2004) e Parravicini *et al* (2004). Todos os resultados de solubilização da DQO inicial foram maiores para as amostras pré-tratadas do que para os controles.

Carballa e colaboradores (2004) obtiveram 50 a 65% de solubilização da DQO inicial e uma produção de biogás cerca de 60% maior do que o controle. Embora os resultados tenham mostrado uma maior remoção de matéria orgânica solúvel e maior produção de biogás, os pesquisadores concluíram que a eliminação de sólidos e DQO total obtida com o tratamento térmico são similares aos valores obtidos nos processos convencionais (digestão anaeróbia sem pré-tratamento).

Os resultados obtidos por Parravicini *et al* também se mostraram baixos. Os autores comprovaram um aumento de 20,8% na solubilização da DQO inicial e uma redução dos sólidos voláteis solúveis, após digestão anaeróbia mesofílica, apenas 9,3% maior que a amostra sem tratamento.

Em um estudo realizado à temperatura de 121°C, com um tempo de tratamento de 1 hora, Barjenbruch e Kopplow (2003) obtiveram um aumento de aproximadamente 20% na produção de biogás para a amostra tratada em relação ao controle.

Pré-tratamentos químicos

Baseado no mesmo princípio dos tratamentos anteriores, hidrólise da estrutura celular de microrganismos e aglomerações de partículas presentes nos lodos, pré-tratamentos utilizando ácidos e/ou bases têm sido aplicados ao lodo visando o incremento da biodegradabilidade deste material.

Alguns pesquisadores justificam o uso destes tratamentos devido à possibilidade de se obter bons resultados de degradação apenas com o uso das substâncias químicas, sem necessidade de aplicação de energia (Lin *et al*, 1997). Por outro lado, estudiosos criticam estes processos pelos problemas de

bioaclimatação e danos nocivos que o lançamento de mais substâncias químicas possa causar ao meio ambiente (Wei *et al*, 2003).

Estudos mostram que o uso de agentes alcalinos como NaOH, a temperatura ambiente, resultam num aumento de cerca de cinco vezes da DQO solúvel sem apresentar tantos problemas de corrosão como o uso de agentes ácidos (Neyens *et al*, 2003 (b), Liu, 2003, Wei *et al*, 2003).

O tratamento por álcalis é bastante severo e tem sido preferido por não apresentar problemas de corrosão de equipamentos. Com altos valores de pH do meio, as células perdem sua viabilidade já que não são capazes de manter a pressão de turgidez e acabam por romper-se (Neyens *et al*, 2003 (c)).

Segundo Neyens *et al* (2003 (c)) ainda, a substância álcali adicionada ao lodo reage com as paredes celulares de diferentes formas, incluindo a saponificação dos lipídeos das paredes celulares o que leva a solubilização da membrana. O rompimento das células leva à liberação do material intracelular para o meio. Outros pesquisadores afirmam também que com o aumento do pH do meio, as superfícies das bactérias tornam-se altamente carregadas com cargas negativas o que cria uma grande repulsão eletrostática e acaba por causar desorção de parte dos polímeros extracelulares (Neyens *et al*, 2003 (c)).

Em um estudo utilizando lodo proveniente de uma planta de produção de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) contendo 10 g/L de sólidos, Lin *et al* (1997) obtiveram bons resultados com o pré-tratamento químico. Com uma adição de 1,6 g/L de NaOH a temperatura ambiente, o lodo tratado apresentou melhor capacidade de desaguabilidade e maior digestão que o controle. Com 10 dias de digestão anaeróbia mesofílica, a amostra pré-tratada produziu 205 L/m³.dia de biogás e uma remoção da DQO de 51%, enquanto o controle produziu apenas 158 L/m³.dia com uma remoção de 38% da DQO.

Já Kim e colaboradores (2003), utilizando um lodo biológico proveniente de sistemas que utilizam o processo de lodos ativados com 38 g/L de sólidos totais e 26 g/L de sólidos voláteis, estudaram o pré-tratamento com adição de vários agentes alcalinos ao reator (300 mL) até a obtenção da concentração desejada. Com uma adição de 7 g/L de NaOH (hidróxido de sódio), a temperatura ambiente, obtiveram uma solubilização da DQO de 43,5% enquanto para o controle, o resultado foi de apenas 8,1%. Após a digestão anaeróbia mesofílica, a produção de biogás foi

acrescida em 13% com uma redução de 29,8% dos sólidos voláteis iniciais. Para o controle a redução dos sólidos voláteis foi de apenas 20,5%.

Em seu estudo, Parravicini *et al* (2004) utilizaram lodo proveniente de um reator anaeróbio usado para a digestão de lodos primário e biológico e um tratamento com a aplicação de 0,32 g/L de NaOH por 6 horas, à temperatura de 38°C. Os lodos tratados submetidos a uma digestão anaeróbia mesofílica apresentaram uma redução dos sólidos suspensos voláteis de apenas 3,5% maior que o controle.

Em um estudo recente, Carballa *et al* (2004) demonstraram que a adição de cal (CaO) a uma mistura de lodos com teor de sólidos totais entre 35 a 110 g/L, até a obtenção de um pH acima de 12 e manutenção destas condições por 24 horas, promove uma solubilização da DQO inicial de 65 a 85%. A produção de biogás foi aumentada em 37% para a digestão anaeróbia mesofílica (10 dias) e cerca de 44% na termofílica (6 dias) em relação às amostras não tratadas quimicamente.

Saravanane e colaboradores (2004) investigaram a utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em uma concentração de 0,5 g/g de SSV da mistura de lodos, contendo 5% de sólidos. Com o pré-tratamento, o lodo apresentou após digestão anaeróbia mesofílica, um aumento na produção de biogás e uma remoção de SSV 4 a 5% maior.

Os pré-tratamentos podem ainda ser associados, agentes alcalinos e temperatura ou agentes ácidos e temperatura. Alguns estudos mostram resultados com aumentos cerca de sete vezes a DQO solúvel como no caso do uso de 5 g NaOH/L, a 140°C por 30 min (Kim *et al*, 2003, Liu, 2003, Wei *et al* 2003).

Pré-tratamento por ultra-som

Tratamentos ultrasônicos usando ondas de alta e baixa frequência têm sido bastante utilizados para romper flocos e células presentes em lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados, aumentando assim a liberação de água intersticial e a disponibilidade de substâncias intracelulares para posterior digestão anaeróbia (Yin *et al*, 2004, Gonze *et al*, 2003, Onyeche *et al*, 2002, Chu *et al*, 2002, Tiehm *et al*, 2001). O impacto das ondas de ultra-som sobre um líquido causa uma compressão periódica e rarefação do meio. A cavitação ocorre acima de uma determinada intensidade quando bolhas de gás são formadas. Estas bolhas

explodem em alguns microssegundos e o violento colapso causado pela explosão das bolhas produz forças hidromecânicas muito fortes no líquido em volta das mesmas, o que rompe macromoléculas existentes no meio.

Segundo Tiehm *et al* (2001), freqüências abaixo de 100 kHz (kilohertz) são mais eficientes e são capazes de romper macromoléculas com peso molecular acima de 40.000 Da (dalton). Com aplicações de ultra-som de curtos períodos (41 kHz e menos de 30 min de aplicação), os flocos de lodo são separados, mas não há destruição das células, enquanto com tratamentos de longo tempo ou de alta intensidade de ultra-som, as paredes celulares das células são destruídas e o material intracelular é liberado para a fase líquida.

Estudos mostram que o uso de altas freqüências promove a oxidação da matéria orgânica devido às reações com os radicais livres enquanto o uso de ultra-som com baixas freqüências promove fenômenos físicos e mecânicos, como as ondas de pressão (Bougrier *et al*, 2005).

Pré-tratamento por oxidação úmida

A oxidação úmida ou *wet oxidation* é um processo físico-químico que pode ser utilizado para tratar resíduos líquidos (esgotos domésticos e industriais). Foi desenvolvido na Noruega para o tratamento de resíduos da indústria de papel e adaptado, nos Estados Unidos, para o tratamento de lodos de esgotos na década de 60 (Andreoli *et al*, 2001, Metcalf e Eddy, 1991). Apesar do início promissor, a tecnologia não obteve sucesso devido a problemas de corrosão, alto custo energético, necessidade de manutenção excessiva e problemas de odor (Metcalf e Eddy, 1991).

A oxidação úmida é uma tecnologia destrutiva baseada na oxidação da matéria orgânica em fase líquida, sob condições de alta temperatura e pressão (Genç *et al*, 2002). O princípio básico deste método consiste em aumentar o contato entre o oxigênio e a matéria orgânica a ser degradada. As severas condições de temperatura (abaixo da temperatura crítica de 374°C) e pressão aumentam a solubilidade do oxigênio além de propiciar um incremento da velocidade de formação de radicais livres (Andreoli *et al*, 2001, Genç *et al*, 2002).

Condições típicas para o processo de oxidação úmida são temperaturas entre 175 e 315°C e pressões entre 1 e 20 MPa (Luck, 1999, Metcalf e Eddy, 1991).

Segundo Andreoli *et al*, 2001, o processo de oxidação úmida da matéria orgânica pode ser descrito pela seguinte equação:



Em princípio, todo o carbono e hidrogênio presentes podem ser oxidados a dióxido de carbono e água. Entretanto, fatores como a temperatura interna do reator, tempo de retenção e características da solução influenciam no grau de oxidação obtido. Na maioria dos casos, ao final do processo serão encontrados compostos orgânicos de baixo peso molecular, amônia, sais e ácidos inorgânicos em solução (Andreoli *et al*, 2001, Genç *et al*, 2002).

Uma vantagem da oxidação úmida é que a maioria dos contaminantes permanece na fase aquosa, não existindo a produção de óxidos de enxofre ou nitrogênio (SO_x e NO_x) e dioxinas (Andreoli *et al*, 2001, Genç *et al*, 2002, Luck, 1999).

Com o aperfeiçoamento tecnológico obtido nos últimos anos e as restrições impostas para a disposição final do lodo pela legislação ambiental de diversos países, a oxidação por ar úmido aplicada a lodos voltou a ser estudada (Andreoli *et al*, 2001, Fox e Noike, 2004).

A oxidação por ar úmido pode tratar qualquer tipo de lodo biológico. O sólido produzido é estéril, não putrescível, decanta com rapidez e pode ser desaguado mecanicamente com facilidade. Possui, entretanto, baixa concentração de nitrogênio e pode conter uma razoável concentração de metais pesados. Estas características tornam o lodo inapropriado para o reuso agrícola, havendo restrições quanto ao seu destino final (Andreoli *et al*, 2001).

Contudo, o estudo do uso deste processo como um pré-tratamento para lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados antes de sua estabilização biológica tem apresentado bons resultados.

A oxidação úmida foi estudada por Genç *et al* (2002) para o pré-tratamento de lodo biológico proveniente de sistemas que utilizam o processo de lodos ativados antes de sua digestão aeróbia. Com um tratamento usando temperatura de 118 – 120°C e pressão de 1,9 – 2 bar, a amostra de lodo biológico tratada por 120 min mostrou um aumento da concentração de carbono orgânico total (COT) medida na fase líquida de 90 para 2.240 mg/L. Para o mesmo tratamento, com adição de H₂O₂ 30% e íons de cobre (Cu⁺²), o aumento foi de 90 para 2.370

mg/L de carbono orgânico total, o que levou à conclusão de que o uso de H_2O_2 e catalisador não foram efetivos para o tratamento. As amostras tratadas foram submetidas à digestão aeróbia durante dois dias e obteve-se um decréscimo da concentração de carbono orgânico total de 69% na amostra sem catalisador e cerca de 75% para a amostra contendo íons de cobre. Os autores concluíram que o uso da oxidação úmida, à temperatura e pressão mais baixas como pré-tratamento de lodos biológicos é bastante adequado, pois resulta em bons efeitos para a posterior digestão e sedimentabilidade do lodo tratado.

Pré-tratamento por ozonização

Dentre os diversos processos estudados para a desintegração do lodo, a ozonização tem sido citada como a tecnologia que apresenta o melhor custo efetivo e a maior capacidade de desintegração (Lee *et al*, 2005). Outra vantagem da aplicação de ozônio é o fato de que o lodo ozonizado pode ser utilizado como uma fonte de carbono adicional efetiva no processo biológico de remoção de nitrogênio já que a ozonização promove boa desintegração, solubilização e mineralização do lodo (Lee *et al*, 2005).

Weemaes e colaboradores (2000) observaram que a ozonização de uma mistura de lodos primário e biológico proveniente do sistema de lodos ativados com um fluxo de 200 L/h de gás, numa taxa de 0,2 g O_3 /g DQO, aumenta em cerca de 30% a DQO solúvel inicial. Após um período de 30 dias de digestão anaeróbia mesofílica, o controle apresentou uma degradação de 36% da DQO enquanto o lodo tratado, uma degradação de 47%. Os pesquisadores ainda concluíram que a aplicação de altas doses de ozonização apresenta menores efeitos sobre a digestão anaeróbia dos lodos tratados.

Utilizando um reator de membrana, Song *et al* (2003) relataram que a ozonização do lodo antes de seu retorno para o reator permite o funcionamento do sistema sem produção de lodo em excesso. O tratamento usado foi de 0,1 g O_3 /g SS e, para a amostra não tratada, a produção diária de lodo em excesso foi de 1,04 g/d.

Parravicini *et al* (2004) também pesquisaram a ozonização de lodos com uma aplicação de 0,02 e 0,1 g O_3 /g SSV durante 2 a 3 horas. A desintegração da DQO total inicial foi de 3,3 e 7,5 %, respectivamente para os tratamentos de 0,02 e

0,1 g O₃/g SSV. Após digestão anaeróbica mesofílica, a amostra tratada com 0,1 g O₃/g SSV apresentou uma redução dos SSV 10% maior que o controle.

Em uma pesquisa utilizando lodo biológico gerado por processos de lodos ativados com 20 g/L de sólidos totais, Bougrier *et al* (2004) constatou que a solubilização da DQO aumenta com o aumento da dose de ozônio aplicada à amostra. Para uma aplicação de 0,18 g O₃/g ST, o aumento da solubilização foi de 51,1%. A digestão anaeróbica mesofílica do lodo tratado com 0,15 g O₃/g ST produziu 2,37 mais biogás que a amostra controle. Os pesquisadores observaram ainda que amostras tratadas com doses de ozônio maiores apresentaram produção de biogás menor. Como justificativa possível, os autores sugerem uma provável mineralização do lodo durante o tratamento em condições mais drásticas.

Durante o monitoramento de uma planta piloto de lodos ativados, Lee *et al* (2005) aplicaram a ozonização no lodo antes de seu reciclo, numa dose de 0,05 kg O₃/kg SS e observaram que com este tratamento, o lodo foi mineralizado em 8% e solubilizado em 22%. Os pesquisadores também concluíram que é possível operar uma planta de tratamento de esgotos sem produção de lodo em excesso com a aplicação deste pré-tratamento. O efluente tratado apresentava uma DQO solúvel de 15 mg/L e 10 mg/L de SS.

Pré-tratamentos combinados

Os processos combinados para o pré-tratamento de lodos biológicos utilizando os resultados mais efetivos dos processos anteriormente descritos têm sido bastante estudados a fim se obter melhores resultados de redução de volume dos lodos tratados assim como condições de tratamento mais viáveis.

No Quadro 3.4 são apresentados alguns estudos realizados e seus resultados.

Quadro 3.4. Processos de pré-tratamento de lodos combinados

Autores	Pré-tratamentos	Condições do pré-tratamento	Resultados / conclusões
Khalil <i>et al</i> , 2005	Térmico e químico	Lodo aeróbio secundário adensado a 2% de ST temperatura: 100 a 250°C tempo: 20, 40 e 60 min	Controle: 0% H ₂ O ₂ – remoção de SV de 2 – 76% Remoção de SV de 41 – 89% com 50%, 77 – 95% com 100% e 84 – 94% com 150% de H ₂ O ₂ . Os tratamentos a 250°C/20 min, sem adição de

		doses: 0 – 150% da DQO total de H ₂ O ₂ 50% v/v	H ₂ O ₂ e o a 200°C/20 min com 50% de H ₂ O ₂ foram considerados os mais apropriados.
Kim <i>et al</i> , 2004	Térmico e enzimático	Resíduos sólidos de alimentos de cafeteria a 20 g/L de DQO total 45°C / 24 h – pH 6,5 solução carboidratases, proteases, lipases – 1:2:1 – Viscozyme, Flavourzyme e Palatase, Novozymes.	Com 60 min de pré-tratamento térmico e 0,1% de enzimas, a redução dos SSV foi de 60,5%.

Autores	Pré-tratamentos	Condições do pré-tratamento	Resultados / conclusões
Stephenson <i>et al</i> , 2004	<i>MicroSludge</i> TM Alcalino e mecânico	Mistura de lodos 40% primário e 60% secundário com 4 a 6% de sólidos. Adição de NaOH – 1 h de pré-tratamento. Homogeneizador a 12.000 psi (82.700 kPa): uma válvula de homogeneização acelera o lodo a uma velocidade de 305 m/s	Redução de mais de 90% da DQO solúvel e do teor de ácidos graxos voláteis depois de 5 dias em digestão anaeróbia mesofílica. A mistura de lodo sem tratamento resultou em uma redução de apenas 41% dos sólidos voláteis após 15 dias de digestão anaeróbia mesofílica.
Vlyssides e Karlis, 2004	Térmico e químico	Soluções de lodo biológico (lodos ativados) 10% ST 50 – 90°C – pH 8 – 11 – Ca(OH) ₂ Digestão anaeróbia termofílica – testes BMP – 55°C – 15 dias	Há duas fases distintas para a hidrólise nestas condições, uma fase inicial rápida (1 h) e uma fase seguinte mais lenta. A redução de SSV na primeira fase representa 64 – 85% da redução obtida na primeira fase. A 50°C e pH 8, a produção de metano foi de 0,07 L CH ₄ /g SSV e a 90°C e pH 11, 0,28 L CH ₄ /g SSV e redução de 46% de SSV inicial. O tratamento convencional produz uma redução de SSV de apenas 19,5% e 0,11 L CH ₄ /g SSV.
Neyens <i>et al</i> , 2003 (a)	Térmico e químico	Lodo adensado proveniente de uma planta de aeração estendida – 5 a 6% de ST 0,5 mL H ₂ SO ₄ (95%) / 100 mL lodo – 80 – 155°C – 2,5 bar – pH 1 – 7 – 30, 60 e 90 min	As melhores condições observadas foram: tempo de 60 min, pH 3, acima de 120°C. Redução de ST para 30% do inicial e conteúdo de ST na torta após concentração de 70% (inicial 22,5%).
Neyens <i>et al</i> , 2003 (c)	Térmico e químico	Lodo biológico (lodos ativados) 6% de ST e 50 – 60% de SV dos ST NaOH (0,036 g/g ST), KOH (0,045 g/g ST), Ca(OH) ₂ (0,068 g/g ST) e Mg(OH) ₂ (0,055 g/g ST) 20 – 120°C – pH de 8 a 12 – 30, 60 e 90 min	Condições recomendadas: pH ≈ 10, 100°C, 60 min O melhor resultado de desagüabilidade foi obtido com o tratamento usando Ca(OH) ₂ : o lodo desaguado apresentou 46% de ST comparado a 28% do processo tradicional. O processo com álcali não apresenta problemas de corrosão do aço inoxidável comum no uso de hidrólise ácida.
Kim <i>et al</i> , 2003	Térmico e químico	Lodo biológico com 38 g/L de ST, 26,0 g/L de SV e 2.250 mg/L de DQO solúvel – pH 6,7 Autoclave 121°C/30 min 7 g/L de NaOH Digestão anaeróbia mesofílica – 37°C	Solubilização da DQO de 51,8% enquanto para o controle foi de apenas 8,1% e produção de biogás cerca de 38% maior. Redução de 46,1% dos SV para a amostra tratada e 20,5% para o controle.
Penaud <i>et al</i> , 1999	Térmico e químico	Lodo com 30,6 g/L de ST e DQO total de 56,2 g/L 0 – 26,1 g/L de NaOH temperatura ambiente e 140°C/30 min	Com 5 g/L de NaOH e 140°C/30 min, 80% de solubilização da DQO foi atingida. À mesma concentração e temperatura ambiente, somente 65% de solubilização foi obtida. A biodegradabilidade foi maior com as mesmas condições anteriores: 60% comparada com 17%

Digestão anaeróbia mesofílica – 37°C	para a amostra sem tratamento. A solubilização de DQO se deve principalmente pela solubilização de proteínas: sem tratamento observou-se 4,1 g de DQO/L de proteínas solúveis e 95,2 mg N-NH ₄ /L e com adição de 26,1 g NaOH/L, 33,4 g DQO/L de proteínas solúveis e 268,8 mg N-NH ₄ /L. Formação de compostos refratários (pigmentos (melanoidinas) formados por reação de Maillard) foram observados com a adição de álcalis.
--------------------------------------	--

Autores	Pré-tratamentos	Condições do pré-tratamento	Resultados / conclusões
Tanaka <i>et al</i> , 1997	Térmico e químico	Lodos biológicos com 7 e 8 mg/L de SS, DQO total de 9,2 e 6,7 g/L e 0,05 – 1,5 g NaOH/g SSV – 115 – 180°C – 5 – 200 min Digestão anaeróbia mesofílica – 37°C	As melhores condições observadas foram: tratamento químico – 0,6 g NaOH/g SSV; térmico – 180°C; termoquímico – 130°C/5min com 0,3 g NaOH/g SSV. Os melhores resultados foram obtidos com o tratamento termoquímico: 40 – 50% de solubilização de SSV e produção de metano 200% maior que no controle. A produção específica de metano observada foi de 21,9 CH ₄ /g SSV.dia.

Outros processos de pré-tratamentos

Outros processos têm sido investigados buscando conciliar a redução do volume de lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados e viabilidade do método. No Quadro 3.5. são apresentados alguns destes estudos.

Quadro 3.5. Outros pré-tratamentos para lodos biológicos

Autores	Processo / objetivo	Condições do pré-tratamento	Resultados / conclusões
Dewil <i>et al</i> , 2005	Peroxidação com reagente de Fenton	Lodos biológicos adensados a 4% Adição de 25 gH ₂ O ₂ /kg ST e 1,67 g de Fe ²⁺ /kg ST (FeSO ₄) – pH 3 (adição de H ₂ SO ₄)	Para os filtrados das amostras tratadas, obteve-se DQO de 1.023 e 1.341 mg/L, enquanto para os filtrados sem tratamento obteve-se 179 e 205 mg/L, respectivamente.
Choi <i>et al</i> , 2005	Eletric pulse power technique	Lodos biológicos a um fluxo de 800 e 600 mL/min e tratamento por 1,5 s – 19 e 17 kV e frequência de 110 e 150 Hz Potência de oscilação de 1,2 kW sob uma capacitância de 30 nF. Digestão anaeróbia mesofílica – 35°C – 20 e 30 dias	O tratamento produz um lodo com maior teor de DQO e proteínas solúveis. A digestão anaeróbia do lodo tratado apresentou uma produção de gás 2,5 vezes maior do que o lodo não tratado.
Zhu e Chen, 2005	Tratamento biológico facultativo – facultativo – lodos ativados	Efluente sintético: DQO total 980 – 1.050 mg/L e 70 – 95 mg/L SS	Sem acúmulo de biomassa e sem alteração da qualidade da água na saída.

Saktaywin <i>et al</i> , 2005	Processos combinados: remoção de P convencional anaeróbio/óxico com ozonização e recuperação do fósforo por cristalização	Efluente sintético – DBO de 200 mg/L e 5 mg/L de P Injeção contínua de ozônio no reator	O processo apresenta bom potencial para a redução do excesso de lodo assim como para recuperar o fósforo. O consumo de ozônio para se atingir 30% de solubilização foi de 30 mgO ₃ /g SS.
-------------------------------	---	--	---

Autores	Processo / objetivo	Condições do pré-tratamento	Resultados / conclusões
Lu <i>et al</i> , 2003	Uso do reagente de Fenton	Lodo biológico com 8.300 mg/L de SS Fe ²⁺ / Fe ³⁺ (6 g/L) – H ₂ O ₂ (3 g/L) – pH 3	Aumento da capacidade de desagüabilidade do lodo – torta do lodo tratado desaguado com 75,2% de umidade.
Yang <i>et al</i> , 2003	Uso de complexadores metabólicos	Lodo biológico – 2 g MLSS e 400 mg/L DQO solúvel - efluente sintético p-clorofenol, m-clorofenol, m-nitrofenol e o-nitrofenol – 0 a 20 mg/L 25°C – pH 7 – oxigênio dissolvido acima de 2 mg/L	O m-clorofenol foi o mais efetivo mostrando uma redução na produção de lodo de 86,9% (com 20 mg/L) e uma queda de apenas 13,2% na remoção da DQO solúvel.
Saby <i>et al</i> , 2002	Cloração do excesso de lodo e retorno para o reator para diminuir o excesso de lodo produzido	Efluente sintético com DQO de 330 mg/L, THR 6 h – oxigênio dissolvido de 7 mg/L Reator de membrana de lodos ativados – 20°C Gás cloro puro – doses de 0,066 a 0,332 g Cl ₂ /g MLSS em 4,5 g de lodo – retorno lento (20 h)	Redução de 65% da quantidade de lodo em excesso. Menos de 200 ppb de triclorometanos foram detectados na água tratada Altos valores de DQO encontrados representam um problema para este tipo de tratamento.
Low <i>et al</i> , 2000	<i>Uncoupling metabolism</i>	Sistema de lodos ativados em escala laboratorial – aeração 1.100 mL/min Efluente sintético – 20°C – pH 7,7 Uso de 100 mg/L de p-nitrofenol para redução da biomassa	Com o uso do p-nitrofenol a biomassa diminuiu de 2,88 g/L para 0,71 g/L enquanto a remoção de carbono caiu de 97,2% para 68,5%. O efeito combinado resultou em um decréscimo de 30% do fator de conversão da biomassa.

Valorização de lodos

Numa tentativa de solucionar o problema de gerenciamento de lodos biológicos, buscando novas alternativas para sua disposição final ou agregando valor aos biossólidos, outras formas de utilização para os lodos têm sido investigadas.

O lodo biológico é uma boa fonte de carbono, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes (Montiel *et al*, 2001) e pode ser reaproveitado / reciclado como meio de cultura para os processos fermentativos, principalmente após pré-tratamentos que ajudem a solubilização da matéria orgânica. Pesquisas comprovam que é possível o

uso de lodo degradado em substituição à matéria prima usada para a produção de microrganismos de interesse industrial.

No Quadro 3.6 são apresentados alguns destes trabalhos.

Quadro 3.6. Estudos visando o reaproveitamento de lodos

Autores	Processo / objetivo	Condições do pré-tratamento	Resultados / conclusões
Menéndez <i>et al</i> , 2005	MWDPG (<i>microwave-induced, pyrolysis and gasification</i>) Vitrificação do resíduo sólido	Lodo aeróbio – umidade 71% - SV 67,6% - cinzas 29,3% Forno de microondas 2450 MHz – reator a 1000°C Forno elétrico – reator a 1000°C	Produção de material adsorbente
Verma <i>et al</i> , 2005	Meio para a produção de fungos (<i>Trichoderma</i> sp.)	Lodo de biofiltro concentrado a 10, 20, 30, 40 e 50 g/L de SV NaOH até pH 10,25 a 30°C – 24 h e 140°C – 30 bar- 30 min	O lodo tratado termoquimicamente apresentou crescimento de fungos 604 vezes maior que no lodo sem tratamento demonstrando que há um grande potencial para o uso de lodos tratados para a produção de bioinseticidas.
Jung <i>et al</i> , 2002	Recuperação de proteases liberadas pelo rompimento de células de lodos biológicos para aumentar a hidrólise de proteínas de efluentes	Lodos biológicos (cerca de 10.000 mg de MLSS) degradados por moinho (3 min) Sobrenadante obtido pela centrifugação a 4.320 x g / 15 min – 4°C 20 e 75°C	Todas as soluções contendo protease obtidas a partir do lodo hidrolisado apresentaram atividade sobre a proteína do leite (103 µg tirosina/mg de proteína) sugerindo um bom potencial para a hidrólise de proteínas do lodo.
Montiel <i>et al</i> , 2001	Meio para a produção de biopesticidas (<i>Bacillus thuringiensis</i>)	Sete tipos de lodo esterilizados Tratamento ácido: H ₂ SO ₄ 1 N adicionado até solução obter pH 2 – 121°C/30 min Neutralizado a pH 7 e esterilizado novamente	Os lodos hidrolisados apresentaram maior crescimento de células viáveis e número de esporos que os lodos não tratados. Um dos lodos apresentou resultados de entomotoxicidade cerca de 8% maior do que o meio referência (comercial a base de soja) comprovando que é viável esta utilização.

A compostagem de lodos biológicos, principalmente do lodo primário, também é uma opção viável para a estabilização e desinfecção destes materiais e posterior reuso. A compostagem é um processo no qual o material orgânico sofre degradação biológica produzindo ao final, um composto higienizado, semelhante ao húmus. Durante este processo, com a decomposição da matéria orgânica, o composto chega a atingir temperaturas entre 50 a 70°C, destruindo assim os microrganismos patogênicos. O produto assim obtido pode ser usado como um condicionador de solo, respeitadas as limitações existentes devido à composição dos lodos biológicos (metais, resíduos de pesticidas, solventes, bifenilos policlorados

(PCBs) (Andreoli *et al*, 2001, Metcalf e Eddy, 1991). Os lodos biológicos estabilizados e higienizados, dependendo de sua qualidade, podem ainda ser dispostos diretamente no solo de acordo com a regulamentação de cada país, visando a reciclagem agrícola, recuperação de áreas degradadas ou produção de substratos para mudas (Andreoli *et al*, 2001).

3.4. Legislação ambiental para usos e disposição de lodos

Há no Brasil um grande parque produtor de biomassa e promissor produtor de biogás, porém é recente sua exploração comercial com vistas à obtenção de resultados agregadores à atividade econômica, em produção sistemática de energia, eliminação de débitos ambientais e desenvolvimento de produtos derivativos, com vantagens naturais em sua aplicação no ciclo produtivo.

Estes mercados foram firmemente substanciados, com o advento de legislações específicas: Nacional: PROINFA - Programa de Incentivos às Fontes Renováveis de Energia - Lei 10.438 de 26.04.2002; Internacional: Protocolo de Kyoto e anexos. No dia 24/12/2002, o Presidente da República firmou o Decreto No. 4.541, regularizando o PROINFA. Desta forma, o programa poderá ser implantado, trazendo uma maior participação da indústria nacional no desenvolvimento da energia de fontes renováveis.

Porém, mais grave do que a obtenção de energia renovável é o problema do grande volume de biomassa gerada pelos tratamentos biológicos de resíduos, que não sofre nenhum tratamento antes de sua disposição final no meio ambiente.

Apesar do grande território brasileiro, o uso de lodos biológicos sem tratamentos específicos, somente incorporados a terra, tem encontrado diversos problemas, inclusive o de saturação já que os teores de nitrogênio e fósforo limitam a sua aplicação. Outro ponto a ser observado é o fato dos lodos biológicos terem sua produção concentrada em determinadas regiões, às vezes, distante dos locais onde poderiam ser mais amplamente colocados nas terras destinadas à agricultura.

Mais especificamente, na região sul do país, os órgãos ambientais têm dado maior ênfase e aumentado as exigências para o manuseio dos lodos biológicos, pois a geografia da região, com relevos mais diferenciados e grande concentração de rios e riachos agrava os problemas de poluição ambiental em casos de chuvas após este tipo de disposição dos lodos biológicos (presença de microrganismos patogênicos, matéria orgânica remanescente). Desta forma, para

indústrias com grandes quantidades de lodos biológicos, como no caso dos grandes frigoríficos, a gestão destes tem se tornado um sério problema, principalmente pelo alto custo das operações de seu manuseio e tratamento.

A utilização dos lodos biológicos para a produção de biogás pode representar uma boa solução, já que a digestão anaeróbia tem se mostrado eficiente para reduzir o volume de lodo, eliminando os microrganismos patogênicos e estabilizando-o, além de produzir metano, o qual pode ser reaproveitado para o fornecimento de energia.

A gestão de resíduos no Brasil é de competência legal do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente-SISNAMA, instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

O CONAMA é composto por Plenário, CIPAM, Câmaras Técnicas, Grupos de Trabalho e Grupos Assessores. O Conselho é presidido pelo Ministro do Meio Ambiente e sua Secretaria Executiva é exercida pelo Secretário-Executivo do MMA.

Um resumo das principais resoluções do CONAMA vigentes no país que tratam dos resíduos sólidos é apresentado a seguir. Uma norma específica para o tratamento e disposição de lodos encontra-se em fase de elaboração pelo CONAMA.

Resolução CONAMA Nº 358/2005 - "Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências." - Data da legislação: 29/04/2005 - Publicação DOU: 04/05/2005

Resolução CONAMA Nº 348/2004 - "Altera a Resolução CONAMA no 307, de 5 de julho de 2002, incluindo o amianto na classe de resíduos perigosos." - Data da legislação: 16/08/2004 - Publicação DOU: 17/08/2004

Resolução CONAMA Nº 330/2003 - "Institui a Câmara Técnica de Saúde, Saneamento Ambiental e Gestão de Resíduos" - Data da legislação: 25/04/2003 - Publicação DOU: 30/04/2003

Resolução CONAMA Nº 316/2002 - "Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos" - Data da legislação: 29/10/2002 - Publicação DOU: 20/11/2002

Resolução CONAMA Nº 313/2002 - "Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais" - Data da legislação: 29/10/2002 - Publicação DOU: 22/11/2002

Resolução CONAMA Nº 308/2002 - "Licenciamento Ambiental de sistemas de disposição final dos resíduos sólidos urbanos gerados em municípios de pequeno porte." - Data da legislação: 21/03/2002 - Publicação DOU: 29/07/2002

Resolução CONAMA Nº 307/2002 - "Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil" - Data da legislação: 05/07/2002 - Publicação DOU: 17/07/2002

Resolução CONAMA Nº 283/2001 - "Dispõe sobre o tratamento e a destinação final dos resíduos dos serviços de saúde" - Data da legislação: 12/07/2001 - Publicação DOU: 01/10/2001

Resolução CONAMA Nº 275/2001 - "Estabelece código de cores para diferentes tipos de resíduos na coleta seletiva" - Data da legislação: 25/04/2001 - Publicação DOU: 19/06/2001

Resolução CONAMA Nº 264/2000 - "Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos" - Data da legislação: 26/08/1999 - Publicação DOU: 20/03/2000

Resolução CONAMA Nº 228/1997 - "Dispõe sobre a importação de desperdícios e resíduos de acumuladores elétricos de chumbo" - Data da legislação: 20/08/1997 - Publicação DOU: 25/08/1997

Resolução CONAMA Nº 023/1996 - "Regulamenta a importação e uso de resíduos perigosos" - Data da legislação: 12/12/1996 - Publicação DOU: 20/01/1997

Resolução CONAMA Nº 037/1994 - "Adota definições e proíbe a importação de resíduos perigosos - Classe I - em todo o território nacional, sob qualquer forma e para qualquer fim, inclusive reciclagem/reaproveitamento" - Data da legislação: 30/12/1994 - Publicação DOU: 06/01/1995

Resolução CONAMA Nº 019/1994 - "Autoriza, em caráter de excepcionalidade, a exportação de resíduos perigosos contendo bifenilas policloradas - PCBs" - Data da legislação: 29/09/1994 - Publicação DOU: 18/11/1994

Resolução CONAMA Nº 017/1994 - "Prorroga o prazo do Grupo de Trabalho Interministerial, criado pela Resolução CONAMA nº 007/94, que adota definições e proíbe a importação de resíduos perigosos - Classe I - em todo o território nacional, sob qualquer forma e para qualquer fim, inclusive reciclagem" - Data da legislação: 29/09/1994 - Publicação DOU: 29/09/1994

Resolução CONAMA Nº 007/1994 - "Adota definições e proíbe a importação de resíduos perigosos - Classe I - em todo o território nacional, sob qualquer forma e para qualquer fim, inclusive reciclagem" - Data da legislação: 04/05/1994 - Publicação DOU: 07/06/1994

Resolução CONAMA Nº 005/1993 - "Estabelece definições, classificação e procedimentos mínimos para o gerenciamento de resíduos sólidos oriundos de serviços de saúde, portos e aeroportos, terminais ferroviários e rodoviários" - Data da legislação: 05/08/1993 - Publicação DOU: 31/08/1993

Resolução CONAMA Nº 006/1991 - "Dispõe sobre a incineração de resíduos sólidos provenientes de estabelecimentos de saúde, portos e aeroportos" - Data da legislação: 19/09/1991 - Publicação DOU: 30/10/1991

Resolução CONAMA Nº 006/1988 - "Dispõe sobre o licenciamento de obras de resíduos industriais perigosos" - Data da legislação: 15/06/1988 - Publicação DOU: 16/11/1988

Lei Nº 7802/1989 - "Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências" - Data da legislação: 11/07/1989 - Publicação DOU: 12/07/1989

No Estado de Santa Catarina, a FATMA – Fundação do Meio Ambiente, é o órgão ambiental que tem como missão maior garantir a preservação dos recursos naturais do estado. Atua com uma sede administrativa, localizada em Florianópolis, e oito coordenadorias regionais, além de um Posto Avançado de controle Ambiental (PACAM). O Decreto no. 14.250/81 estabelece as diretrizes para a proteção e melhoria da qualidade ambiental no Estado.

DECRETO Nº 14.250, DE 5 DE JUNHO DE 1981 – “Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental”.

Outros Estados como o Paraná, São Paulo e o Distrito Federal já possuem legislações específicas vigentes para o tratamento e disposição de lodos biológicos.

3.5. Biodegradabilidade

As transformações biológicas podem ser classificadas, de uma forma simplificada, como processos aeróbios ou anaeróbios. Cada tipo de resíduo orgânico possui uma fração biodegradável que será degradada de acordo com as condições em que se encontra, isto é, o processo de biodegradação depende em muito de fatores, tais como tamanho das partículas, tempo e condições ambientais como temperatura, disponibilidade de nutrientes, entre outros (Kayhanian, 1995).

Geralmente a biodegradabilidade estimada em testes laboratoriais superestima a real biodegradação que ocorre na natureza já que otimiza as condições necessárias ao processo (Kayhanian, 1995).

A avaliação do potencial de biodegradação sob condições anaeróbias de um resíduo tem grande importância no sentido da determinação da quantidade de matéria orgânica passível de ser transformada em metano, gás carbônico e água

devido ao crescente interesse no processo de digestão anaeróbia para a produção de biogás.

Os testes de biodegradabilidade são bastante úteis e pode-se aplicá-los de forma rotineira, a fim de avaliar o comportamento da biomassa, estabelecer o grau de degradabilidade de diversos substratos, monitorar mudanças na atividade de lodos, após longos períodos de atuação dos reatores, e determinar a carga orgânica máxima que pode ser aplicada a um sistema de tratamento, proporcionando uma aceleração do processo de partida dos mesmos, além de possibilitar a determinação de parâmetros cinéticos.

O princípio básico utilizado nos testes de biodegradabilidade consiste em colocar uma pequena quantidade conhecida de amostra junto com o inóculo anaeróbio, em condições mesofílicas ou termofílicas para o crescimento das bactérias e medir o volume de gás produzido periodicamente. Porém, assim como todo processo biológico, há muitos fatores que influenciam a biodegradação o que torna bastante complexo este tipo de teste. Entre estes fatores, pode-se citar a concentração do material a ser testado, a quantidade de inóculo adicionada, a presença de substâncias tóxicas ao crescimento dos microrganismos, propriedades físico-químicas dos substratos, concentrações de nutrientes do meio, duração dos testes, condições dos testes como volume e forma dos reatores, temperatura, forma de agitação, entre outros.

Diversos métodos para avaliar a biodegradabilidade e o potencial de produção de metano de resíduos já foram propostos. Apesar da simplicidade do princípio usado para os testes de biodegradabilidade, os procedimentos para a preparação da amostra e inóculo, as técnicas de medida do gás e de incubação utilizadas variam muito (Hansen *et al*, 2004).

Em seu estudo, Kameya *et al* (1995) utilizando efluente sintético, testou a biodegradabilidade de treze compostos orgânicos em condições mesofílicas de digestão anaeróbia (37°C), durante um período de 28 dias, em reatores de 68 mL. Para determinar a biodegradação acompanhou-se a variação de carbono orgânico dissolvido. Como condições ótimas para os testes, concluiu-se que a melhor concentração para a amostra orgânica é de 30 mg C/L e 100 mg C/L para o inóculo anaeróbio.

Durante um estudo da biodegradabilidade de diferentes tipos de lodos e substâncias orgânicas, Kawahara *et al* (1999) concluíram que os resultados são

bastante dependentes das características do lodo digerido (tipo de DQO liberada). Os testes foram realizados a 37°C durante 8 semanas, em reatores de 125 mL.

Hansen e colaboradores (2004) realizaram experimentos em reatores vedados contendo amostras líquidas de resíduos com 10 g de SV e 400 mL de inóculo anaeróbico termofílico incubados à 55°C. A retirada de amostra se deu por seringas e a análise do gás por cromatografia gasosa. Em suas conclusões, os autores sugerem o uso de triplicatas para cada amostra e um tempo de experimento de 50 dias a fim de se determinar o potencial máximo de produção de metano. O método foi considerado simples e eficiente para a determinação de medidas do potencial de metano em laboratórios. Variações foram observadas de acordo com o tipo de inóculo e o tipo de resíduo testado.

Outro aspecto relevante no estudo da biodegradabilidade de resíduos em geral é a forma utilizada para se expressar os resultados obtidos e suas respectivas interpretações. Pesquisas sobre o tema têm sido publicadas com os resultados expressos sob as mais variadas formas.

Tanaka *et al* (1997) relataram seus resultados em mL CH₄/g SSV_{substrato}.dia, enquanto Vlyssides e Karlis (2004) apresentam seus valores em L CH₄/g SSV_{alimentação}. Em sua publicação, Lin *et al* (1997) mostram os resultados da digestão anaeróbia como L biogás/m³.dia, Jolis *et al* (2004) citam a produção de gás como L biogás/kg SV, enquanto Barjenbruch e Kopplow (2003) utilizam L biogás/kg SSV.

A legislação alemã especifica em sua norma sobre biodegradabilidade e produção de biogás que os resultados sejam expressos em L CH₄/kg SV_{amostra}. Já os autores Metcalf e Eddy (1991) citam valores típicos de produção de biogás na digestão anaeróbia números expressos em m³/kg SV_{destruídos}.

Estas diferenças na apresentação dos dados dificultam bastante a comparação de resultados e permitem interpretações diversas sobre o entendimento dos limites que definem uma boa biodegradabilidade de uma baixa biodegradabilidade de um resíduo orgânico.

3.6. Biogás

O biogás é uma mistura gasosa de caráter combustível, produzida através da digestão anaeróbia do material orgânico presente em um substrato realizada por

bactérias na ausência de oxigênio. A produção de biogás ocorre naturalmente em pântanos, mangues, lagos e rios, como parte do ciclo biogeoquímico do carbono, produzindo principalmente os gases metano e carbônico que são liberados para a atmosfera (Etchebehere e Menes, 2005).

A produção controlada de biogás para seu aproveitamento como fonte de energia vem sendo aplicada principalmente para o tratamento de resíduos orgânicos diversos, tais como esterco de animais, resíduos da produção agrícola, lixo doméstico, lodos biológicos entre outros, pois além de produzir um combustível limpo, promove a transformação destes resíduos em biofertilizantes.

O biogás é composto por uma mistura de gases, sendo o metano e o dióxido de carbono os principais. Entre 65 a 70% da mistura é metano e 25 a 30% do volume, dióxido de carbono. Traços de outros gases, como hidrogênio, nitrogênio, H_2S , além de vapor d'água podem ser encontrados. O peso específico do biogás é de aproximadamente 0,86 relativo ao ar enquanto o gás metano possui densidade de 0,55 em relação ao ar (Metcalf e Eddy, 1991).

A produção de biogás em digestores está diretamente associada à alimentação e varia conforme sua quantidade, regularidade e qualidade (Andreoli *et al*, 2001). Uma estimativa da quantidade de biogás produzido pode ser feita com base na redução dos sólidos voláteis no reator. Os valores variam de 0,75 a 1,12 m^3 de biogás produzido por kg de sólidos voláteis destruídos (Metcalf e Eddy, 1991).

O gás metano em condições normais de pressão e temperatura apresenta um poder calorífico de 35.846 kJ/m^3 . O poder calorífico do biogás contendo 65% de metano é de aproximadamente 6,25 kWh/m^3 .

Em comparação ao gás natural, mistura gasosa encontrada junto ao petróleo, o metano apresenta um poder calorífico menor, pois o gás natural geralmente é composto por metano e outros gases combustíveis como o etano, propano e butano (37.300 kJ/m^3). Em relação ao óleo diesel, pode se dizer que 1 m^3 de biogás corresponde a $\frac{1}{2}$ litro de óleo diesel (Ramos, 2004).

Atualmente, o biogás é comumente convertido através de sua combustão em equipamentos específicos à energia elétrica. Outra forma de uso é sua combustão para o aquecimento de água e vapor utilizados para aquecimento e limpeza. Recentemente, o biogás tem sido utilizado como combustível em veículos numa tentativa de reduzir a emissão de gases poluentes, já que a combustão do gás metano produz principalmente gás carbônico e água (Murphy e McKeogh, 2006).

A aplicação de processos a materiais orgânicos diversos buscando o aumento da biodegradabilidade tem por objetivo incrementar a disponibilização de matéria orgânica para os microrganismos (biodisponibilidade), alcançando assim, uma maior degradação do substrato, com conseqüente redução da quantidade de matéria orgânica inicial, maior estabilização, e no caso da digestão anaeróbia, uma maior produção de biogás (Bougrier *et al*, 2005, Neyens *et al*, 2003 (c), Weemaes *et al*, 1999).

O potencial energético do biogás produzido durante a digestão anaeróbia de lodos biológicos não é significativamente aproveitado no Brasil visto que as outras formas de energia disponíveis são mais baratas. Entretanto, mesmo que o potencial energético do biogás não seja utilizado, um ganho de caráter ambiental é obtido uma vez que o lodo resultante da digestão anaeróbia é um biossólido, isto é, um material estabilizado, com menor volume em relação ao lodo biológico gerado por processos de lodos ativados, de características de desaguabilidade mais acentuadas e passível de uso na agricultura (Bougrier *et al*, 2004).

3.7. Aspectos importantes na gestão de lodos biológicos

Em se tratando do gerenciamento de lodo, pode-se afirmar que alguns pontos são de consenso geral:

- ✓ o grande volume de lodo gerado pelos sistemas de tratamentos biológicos de resíduos e seu manuseio e disposição final representam atualmente um dos grandes desafios para a área;
- ✓ é necessário incrementar e / ou desenvolver práticas viáveis e ecologicamente corretas de reciclagem ou reuso dos lodos biológicos gerados em estações de tratamento de águas residuárias domésticas e industriais;
- ✓ é fundamental que se busque a redução da produção de lodo antes de qualquer pré-tratamento ou disposição;
- ✓ é imprescindível buscar inovações e criar novos procedimentos para a gestão de resíduos.
- ✓ há necessidade da adoção de sistemas eficientes para a remoção da umidade deste resíduo.

Diante deste cenário, é de vital importância o papel da pesquisa para a busca de possíveis soluções para esta situação.

Embora existam muitas sugestões e estudos para diferentes pré-tratamentos de lodos pode-se observar que nenhum deles, até hoje, foi conclusivo e totalmente efetivo, principalmente no que se refere à praticidade e viabilidade de operação em escala industrial.

Atualmente este tipo de material é geralmente manuseado de forma inadequada, causando diversos problemas ambientais.

Esta situação não se sustentará por muito tempo, seja por pressões da sociedade e órgãos ambientais ou pela escassez de espaço com o passar dos anos. A busca de alternativas eficazes e de baixo custo é imprescindível e premente para o desenvolvimento sustentável da região.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Descreve-se a seguir a metodologia empregada para o desenvolvimento do estudo de pré-tratamentos enzimático, térmico e alcalino de lodos biológicos, visando uma maior hidrólise e solubilização da matéria orgânica e, conseqüente aumento de sua biodegradabilidade, avaliado pelo processo de digestão anaeróbia.

Os trabalhos foram divididos por tipos de pré-tratamentos com variações nas amostras utilizadas e nas condições de processo aplicadas. A caracterização das amostras e as variáveis dos experimentos encontram-se descritos em cada item. A interpretação e a forma de análise dos resultados estão inseridas em cada item específico, juntamente com a apresentação dos resultados, visto que os ensaios realizados diferem bastante entre si.

Os trabalhos foram realizados nos laboratórios do curso de Engenharia do Meio Ambiente da Universidade Técnica Amberg-Weiden (Fachhochschule Amberg-Weiden - FAW), em Amberg – Alemanha e nos laboratórios da Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA-UFSC), em Florianópolis – Brasil.

Este trabalho baseou-se na situação real de uma empresa de alimentos que trata cerca de 7.200 m³/dia de efluentes e tem uma produção de lodo biológico em excesso de 80 m³/dia. Atualmente, este excesso de lodo é armazenado em um tanque com agitação e aeração durante 24 horas e posteriormente retirado diariamente em caminhões, sendo transportado para lagoas de estabilização, onde permanece à disposição para ser utilizado no solo de reflorestamentos quando necessário. Em média, o lodo demora 10 dias para ser aplicado a terra.

4.1. Ensaio preliminares para o desenvolvimento de metodologia

Com o intuito de estudar os pré-tratamentos térmicos e enzimáticos aplicados a lodos biológicos gerados nos processos de lodos ativados, diversos ensaios foram conduzidos buscando estabelecer as condições mais adequadas para o desenvolvimento de metodologias viáveis. Para esta primeira etapa, foram

utilizados como substrato para os experimentos, soluções de ração animal como simulação de um lodo de esgoto primário sintético e resíduos de celulose. Os experimentos de pré-tratamento térmico realizados nesta fase utilizaram temperaturas inferiores a 100°C e os ensaios de pré-tratamento enzimático foram feitos com uma mistura específica de enzimas. A descrição das condições utilizadas para a realização dos experimentos e as características do lodo de esgoto primário sintético ou de forma mais simplificada, lodo de esgoto sintético, são apresentadas a seguir.

Amostras utilizadas nos ensaios preliminares

Por experiência dos pesquisadores da FAW, foram utilizadas soluções de ração animal e lenço de papel como simulação de um lodo de esgoto primário sintético e um resíduo de celulose, respectivamente.

No Quadro 4.1 é apresentada a composição da ração animal utilizada para os experimentos sob a forma de soluções.

Quadro 4.1. Composição da ração animal utilizada para os experimentos (dados fornecidos na embalagem)

Ingredientes: Cereais, sub-produtos de origem vegetais e animais, óleos e graxas, substâncias minerais	
Conteúdo:	
- proteína bruta	20%
- gordura bruta	8%
- cinzas	8%
- celulose	3%
- umidade	10%
aditivos:	
com antioxidantes (Aditivos UE)	
sulfato de cobre: 10 mg/kg	
vitamina A: 10.000 UI/kg	
vitamina D3: 1000 UI/kg	
vitamina E: 80 mg/kg	

Estes são os dados de composição fornecidos pelo fabricante em sua embalagem comercial. Da composição declarada, nota-se que apenas 49% do conteúdo foram mencionados. Supõe-se que os 51% restantes sejam constituídos

por polissacarídeos, substâncias energéticas normalmente encontradas neste tipo de produto, adicionadas sob a forma de farinhas de soja, de trigo, de carne, farelos de arroz e milho, visto que a maior parte da composição citada compõe-se de cereais e subprodutos de origem animal e vegetal.

A ração animal foi caracterizada quanto à sua composição, teor de sólidos e Demanda Química de Oxigênio (DQO) antes da preparação das soluções para o uso nos ensaios. A amostra de resíduos de celulose foi caracterizada quanto seu teor de sólidos e DQO.

As soluções de lodo de esgoto sintético foram preparadas com 27 g de ração animal previamente trituradas e pesadas, misturadas com 500 mL de água deionizada, a fim de se obter concentrações aproximadas de 45 mg/L de sólidos voláteis (SV), ou 4,5% de SV. Com o intuito de padronizar a quantidade de matéria orgânica solubilizada durante o preparo das soluções, um tempo de espera de 30 minutos, à temperatura de 25°C, após a preparação da solução foi estabelecido para todos os experimentos. Além dos experimentos de pré-tratamentos térmicos com o lodo de esgoto sintético, foram estudadas ainda, soluções de resíduo de celulose e misturas de lodo de esgoto sintético e resíduo de celulose nas proporções de 20% e 50% do teor de sólidos voláteis provenientes de resíduos de celulose. As quantidades de cada substrato utilizadas no preparo das soluções e o teor final de SV da solução são apresentados na Tabela 4.1. O cálculo do teor de SV da solução pode ser visto no Apêndice A, item 1.

Tabela 4.1. Quantidades de ração animal e resíduo de celulose utilizados para a preparação das soluções de lodo de esgoto sintético (LS) e misturas e teor de sólidos voláteis das soluções (g/L)

Solução	massa de ração animal (g)*	massa de resíduo de celulose (g)*	teor de SV da solução (g/L)
Lodo de esgoto sintético – LS	27,0	-	44,8
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo celulose – 20C	21,2	5,3	45,0
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo celulose – 50C	13,0	13,0	45,7
Resíduo de celulose – C	-	25,3	46,9

* massas adicionadas a 500 mL de água deionizada

Descrição do pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C realizados nos ensaios preliminares

Os ensaios de hidrólise térmica a temperaturas abaixo de 100°C foram realizados utilizando-se reatores de vidro *pyrex*, providos com tampas rosqueadas, com capacidade para 1 L. Os reatores contendo 500 mL das soluções descritas anteriormente, devidamente fechados, foram colocados em banho-maria a temperaturas de 70, 80 e 90°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), sob agitação constante. Amostras foram periodicamente coletadas para o acompanhamento do progresso da hidrólise, o qual foi feito pelo monitoramento da análise de DQO na fração solúvel do lodo de esgoto sintético ou da mistura.

Análises do teor de proteínas solúveis e ácidos orgânicos presentes na fração solúvel do lodo de esgoto sintético também foram realizadas a fim de se acompanhar a variação de solubilização destas substâncias com a aplicação do pré-tratamento térmico.

Para a análise de DQO solúvel, ácidos orgânicos e proteínas solúveis, as amostras foram previamente resfriadas em banho à temperatura de 0 – 5°C por 5 min, centrifugadas a 7.500 rpm por 5 min e filtradas em filtro de papel qualitativo.

O pH foi determinado no início e após o tratamento térmico por medição via eletrodo inserido diretamente na solução.

Com o intuito de verificar o comportamento do sistema frente ao estado transiente de temperatura durante o período de aquecimento dos reatores, realizaram-se alguns ensaios prévios para a caracterização do perfil de temperatura dos ensaios.

Na Figura 4.1 podem ser vistos os perfis de temperatura do pré-tratamento térmico a temperaturas inferiores a 100°C.

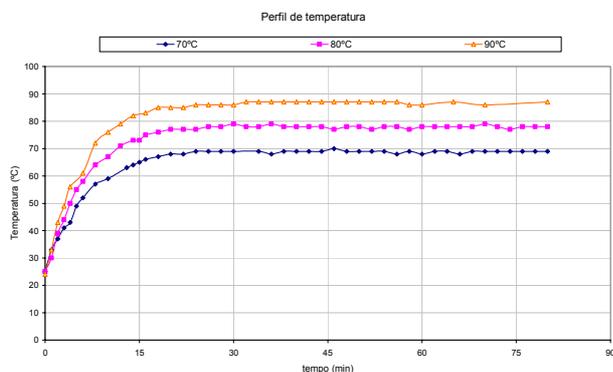


Figura 4.1. Perfis de temperatura do pré-tratamento térmico do lodo de esgoto sintético (LS) a temperaturas inferiores a 100°C

É importante ressaltar que nestes sistemas as temperaturas atingiram seu patamar alvo em aproximadamente 20 minutos após o início dos ensaios.

Foram testadas 14 amostras e os ensaios realizados em duplicata. Como controle para o tratamento com lodos de esgoto sintético e celulose, utilizou-se o reator contendo somente lodo de esgoto sintético com 4,5% de sólidos voláteis à temperatura de 25°C.

No Quadro 4.2 apresenta-se um resumo dos ensaios realizados.

Quadro 4.2. Resumo dos experimentos de pré-tratamentos térmicos realizados com temperaturas inferiores a 100°C para os ensaios preliminares

Amostras	Temperatura do tratamento			
	25°C	70°C	80°C	90°C
Lodo de esgoto sintético (LS)	Controle TLS	TLS-70*	TLS-80	TLS-90
Lodo de esgoto sintético - 20% residuo celulose	-	T20C-70	T20C-80	T20C-90
Lodo de esgoto sintético - 50% residuo celulose	-	T50C-70	T50C-80	T50C-90
Resíduo de celulose (C)	TC-25	TC-70	TC-80	TC-90

* T= pré-tratamento térmico; LS = lodo de esgoto sintético; C = residuo de celulose; 70, 80, 90 = temperatura do tratamento; 20, 50 = porcentagem de SV na mistura proveniente do residuo de celulose

Descrição do pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas realizado nos ensaios preliminares

Aos reatores contendo soluções de lodo de esgoto sintético foi adicionada uma mistura de enzimas composta por 0,25 mL de protease (tipo Savinase), 0,05 mL de celulase e 0,10 mL de lipase para um volume de 500 mL de solução a ser hidrolisada o que equivale a atividades de 0,008 KNPU, 0,084 EGU e 0,020 KLU por mL de solução, respectivamente. As definições destas unidades de atividade enzimática são descritas em seguida.

As quantidades de enzimas utilizadas para o tratamento foram especificadas com base em recomendações cedidas pelo fornecedor mediante fichas técnicas do produto. A determinação da temperatura de tratamento resultou da análise das faixas de temperaturas ótimas de cada enzima, a qual buscou otimizar a atividade hidrolítica da mistura. A temperatura utilizada para a realização desta série de experimentos foi de 55°C.

As soluções de lodo de esgoto sintético e as misturas com o resíduo de celulose foram preparadas como descritas anteriormente, sendo a mistura específica de enzimas acrescentada antes da colocação do reator em banho à 55°C.

A mesma forma de monitoramento da hidrólise e solubilização da matéria orgânica presente nos lodos empregada no pré-tratamento térmico foi utilizada para o pré-tratamento enzimático. Alíquotas das soluções em tratamento foram coletadas periodicamente e analisadas quanto ao teor de DQO presente em sua fração solúvel. Reatores contendo somente a solução a ser tratada, lodo de esgoto sintético sem adição da mistura específica de enzimas, foram colocados sob a mesma temperatura e usados como branco (ELS). Um reator contendo somente água deionizada e a mistura de enzimas foi tratado sob as mesmas condições e considerado como o reator branco de enzimas. Foram testadas 5 amostras usando-se duplicatas e os ensaios realizados encontram-se resumidos no Quadro 4.3. Um reator contendo somente solução de lodo de esgoto sintético, à 25°C, foi usado como controle.

Quadro 4.3. Resumo dos experimentos de pré-tratamento enzimático realizados com uma mistura específica de enzimas, à 55°C, nos ensaios preliminares

Amostra	
Lodo de esgoto sintético sem adição de enzimas	Branco ELS
Lodo de esgoto sintético (LS)	ELS*
Lodo de esgoto sintético - 20% resíduo de celulose	E20C
Lodo de esgoto sintético - 50% resíduo de celulose	E50C
Resíduo de celulose (C)	EC
Mistura de enzimas e água deionizada	Branco de enzimas

* E= pré-tratamento enzimático; LS = lodo de esgoto sintético; C = resíduo de celulose; 20, 50 = porcentagem de SV na mistura proveniente do resíduo de celulose

Para a construção dos gráficos de solubilização da DQO os resultados foram normalizados, isto é, para os valores de DQO da fração solúvel dos reatores contendo enzimas (ELP, E20C, E50C, EC e branco de enzimas) procedeu-se o desconto de um valor médio de DQO solúvel, a fim de se descontar o valor acrescido com a adição da solução de enzimas. O valor usado para a normalização foi obtido dos resultados de DQO da fração solúvel da solução contendo somente enzimas (branco de enzimas).

Com o intuito de se obter mais informações sobre o processo de hidrólise e solubilização das amostras pré-tratadas enzimaticamente, procedeu-se a realização de análises de proteínas solúveis e ácidos orgânicos nos lodos tratados. As alíquotas de amostras foram coletadas periodicamente e preparadas conforme descrição no item do pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C.

Atividade enzimática das enzimas utilizadas

As enzimas utilizadas para o desenvolvimento dos estudos foram amostras comerciais de enzimas fornecidas pela empresa Novozymes: Novo-Pro D e Savinase, proteases com atividades declaradas de 16 KNPU/g, Celluclast 1.5 L, celulase com atividade declarada 700 EGU/g e Lipolase, lipase com atividade declarada 100 KLU/g.

As proteases usadas são produzidas pela fermentação submersa de microrganismos geneticamente modificados do gênero *Bacillus* e atuam sobre cadeias protéicas, hidrolisando-as a peptídeos os quais podem ser mais facilmente solubilizados.

A atividade enzimática das proteases é fornecida em KNPU/g, isto é, kilo unidades novoprotease por grama. As condições usadas para a determinação desta atividade são as seguintes:

- substrato: dimetil caseína (DMC)
- temperatura: 50°C
- pH: 8,3
- tempo de reação: 9 minutos
- concentração da enzima: 0,16 a 0,48 mKNPU/mL

As condições de uso sugeridas para a enzima protease são de pH próximo a 6,5 e temperaturas entre 55 e 65°C, com concentração de 0,5 g/kg de material.

O produto Novo Pro-D é sugerido para uso na digestão de tecidos animais tais como vísceras, peles e pedaços de carnes. Desta forma, trata-se de um composto específico para a hidrólise celular enquanto o produto Savinase é destinado para o uso em detergentes utilizados em lavanderias, tratando-se, portanto, de uma mistura de proteases mais brandas.

A lipase utilizada é produzida pela fermentação do microrganismo geneticamente modificado *Aspergillus oryzae* e age sobre uma ampla variedade de óleos e gorduras, clivando as cadeias de éster nas posições 1 e 3 das moléculas dos triglicerídeos e resultando na formação de mono e diglicerídeos, glicerol e ácidos graxos livres, compostos mais solúveis.

A atividade enzimática da lipase é fornecida em KLU/g, isto é, kilo unidades lipase por grama. As condições usadas para a determinação desta atividade são as seguintes:

- substrato: glicerol tributirato (tributirina)
- temperatura: 30°C
- pH: 7,0
- tempo de reação: no mínimo 2 minutos
- concentração da enzima: 0,2 a 0,4 LU/mL

A enzima lipase apresenta boa atividade em pH variando entre 5 a 9 e temperaturas na faixa de 10 a 70°C.

A celulase empregada nos testes é obtida pela fermentação submersa de uma cepa selecionada do fungo *Trichoderma reesei* e atua sobre a celulose, hidrolisando-a a glucose, celobiose e polímeros de glucose.

A atividade enzimática da celulase é fornecida em EGU/g, isto é, unidades endoglucanase por grama. As condições usadas para a determinação desta atividade são as seguintes:

- substrato: carboximetilcelulose (CMC)
- temperatura: 40°C
- pH: 6,0
- tempo de reação: 30 minutos
- concentração da enzima: 0,01 a 0,02 EGU/mL

A concentração inicial sugerida para a aplicação desta enzima é de 0,1% e as condições ótimas para aplicações práticas são de temperatura na faixa de 50 a 60°C e pH 4,5 a 6,0.

O Anexo 01 apresenta as fichas técnicas das enzimas empregadas para os ensaios.

Ensaio de biodegradabilidade realizados nos ensaios preliminares para o desenvolvimento de metodologia

Nesta série de ensaios foram testadas amostras de lodo de esgoto sintético (LS) tratadas termicamente a temperaturas abaixo de 100°C e enzimaticamente, com uma mistura específica de enzimas.

No Quadro 4.4 pode ser visto um resumo dos ensaios de biodegradabilidade realizados com os lodos de esgoto sintético tratados. Todas as amostras utilizadas para a realização dos ensaios foram submetidas aos diferentes pré-tratamentos por um intervalo de tempo de 60 minutos.

Quadro 4.4. Resumo dos ensaios de biodegradabilidade realizados nos ensaios preliminares para o desenvolvimento de metodologia

Amostras	Digestão anaeróbia mesofílica (35°C)
Lodo de esgoto sintético (LS)	Controle TLS* TLS-70 TLS-80 TLS-90 ELS

* T= pré-tratamento térmico; E = pré-tratamento enzimático; LS = lodo de esgoto sintético; 70, 80, 90 = temperatura do tratamento

4.2. Pré-tratamento térmico

No estudo do pré-tratamento térmico dois tipos de experimentos e variações foram realizados. Em uma primeira etapa, foram desenvolvidos ensaios à temperaturas abaixo de 100°C e posteriormente, ensaios utilizando temperaturas moderadas, superiores a 100°C.

Amostras utilizadas no pré-tratamento térmico

Para os ensaios de pré-tratamento térmico a temperaturas inferiores a 100°C, as amostras de lodo biológico gerado por processos de lodos ativados foram coletadas na planta de tratamento de esgotos da região da cidade de Amberg, localizada em Theuern, Alemanha (lodo biológico LT). Esta estação atende a uma população aproximada de 100.000 habitantes e trata cerca de 8 milhões de m³/ano de esgotos.

Uma caracterização do lodo biológico em relação ao seu teor de sólidos e DQO foi realizada antes do início dos ensaios. A amostra foi posteriormente armazenada à temperatura de 4°C para utilização nos experimentos de pré-tratamentos.

Para a realização dos ensaios de pré-tratamento térmico, o lodo biológico LT foi utilizado sem nenhum procedimento de diluição visto que já se apresentava bastante diluído.

Na Figura 4.2 é apresentada uma foto da estação de tratamentos da cidade de Theüern.



Figura 4.2. Estação de tratamento de esgotos de Theüern – Alemanha

Para os experimentos de pré-tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 100°C foram utilizados dois lotes de amostras de lodo biológico gerado por processo de lodos ativados provenientes da estação de tratamento de efluentes da empresa Perdigão Agroindustrial S/A, unidade de Videira – SC (lodo biológico LP). Esta unidade trabalha com abate de aves e suínos e fabricação de embutidos em geral.

As amostras de lodos biológicos foram retiradas do tanque de armazenagem de lodo para descarte, acondicionadas em galões e resfriadas a temperaturas próximas de 5°C para transporte até os laboratórios da EQA-UFSC.

Após a caracterização das amostras quanto ao seu teor de sólidos e DQO, as amostras foram armazenadas à temperatura de 4°C a fim de evitar possíveis alterações drásticas em sua composição durante o período de realização do trabalho.

Para a realização dos ensaios de pré-tratamento térmico foram preparadas soluções diluídas de lodo biológico LP contendo 5 g/L de sólidos voláteis a fim de se padronizar as amostras. Os cálculos dos volumes de lodo biológico LP necessários para a preparação das soluções foram realizados com base no resultado médio da análise de SV, usando-se a relação descrita no Apêndice A, item 1.

Descrição do pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C

Os ensaios de hidrólise térmica a temperaturas abaixo de 100°C foram realizados seguindo a metodologia descrita anteriormente nos ensaios preliminares para o desenvolvimento de metodologia.

Os reatores foram preparados com 500 mL da amostra de lodo biológico LT e levados em seguida ao banho, à temperatura do ensaio, com agitação constante. Alíquotas para análises foram retiradas periodicamente, resfriadas e filtradas em papel filtro qualitativo e, em seguida, analisadas.

Foram testadas 4 amostras em duplicatas e o reator à temperatura de 25°C foi considerado como o reator controle. No Quadro 4.5 são apresentados os ensaios realizados.

Quadro 4.5. Resumo dos experimentos de pré-tratamentos térmicos realizados com o lodo biológico LT à temperaturas inferiores a 100°C

Amostras	Temperatura do tratamento			
	25°C	70°C	80°C	90°C
Lodo biológico LT	Controle TLT*	TLT-70	TLT-80	TLT-90

* T= pré-tratamento térmico; LT = lodo biológico proveniente de Theüern; 70, 80, 90 = temperaturas do pré-tratamento

Descrição do pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C

O pré-tratamento térmico com temperaturas superiores a 100°C foi realizado em banho com óleo de silicone, nas temperaturas de trabalho estabelecidas de 120 e 140°C.

Os reatores foram preparados com 500 mL de solução de lodo biológico LP preparados a uma concentração de 5 g/L de SV, fechados e colocados no banho de óleo quente. O tempo de tratamento foi considerado após a colocação do reator no banho.

Determinações de pH foram realizadas no início e após os tratamentos térmicos. A DQO total da solução de lodo biológico LP dos experimentos também foi determinada.

Alíquotas de amostras foram retiradas a cada período de tratamento estabelecido para acompanhamento da solubilização da matéria orgânica no reator. As amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, resfriadas e analisadas em seguida. O parâmetro utilizado para a medição da solubilização da matéria orgânica foi a determinação da DQO na fração solúvel da solução tratada.

Foram realizados 6 ensaios em duplicata e os reatores contendo lodo biológico LP mantidos à 25°C foram considerados como controles.

Com o intuito de verificar o perfil de temperatura no sistema utilizado, procedeu-se o acompanhamento da variação de temperatura na solução contida no reator em aquecimento. Na Figura 4.3 pode ser visto o perfil de temperatura determinado para o experimento realizado à temperatura de 120°C.

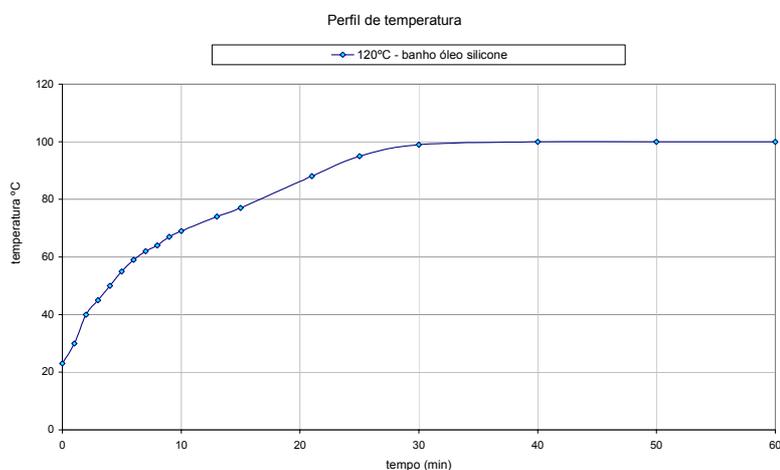


Figura 4.3. Perfil de temperatura para o pré-tratamento térmico com temperatura de 120°C em banho de óleo de silicone usando o lodo biológico LP

Ensaio utilizando uma temperatura de 121°C e pressão de 1 kgf/cm², em autoclave da marca *Phoenix*, com reatores de vidro de borossilicato vedados com tampas plásticas de rosca também foram realizados a fim de se estudar outras técnicas de aquecimento. O tempo para se alcançar a temperatura do tratamento foi de cerca de 30 minutos e somente após atingir a temperatura de 121°C, o tempo desejado de tratamento foi considerado. Os reatores foram resfriados a temperatura ambiente antes de serem abertos para a realização das análises.

Por este sistema, foram testadas 4 amostras em duplicatas e os tempos de tratamento avaliados foram de 15, 30 e 60 minutos. O reator contendo lodo biológico LP com 5 g/L de SV, mantido à 25°C, foi considerado como controle para esta série de ensaios.

No Quadro 4.6 são mostrados os experimentos realizados com pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C.

Quadro 4.6. Resumo dos experimentos de pré-tratamento térmico do lodo biológico LP com temperaturas superiores a 100°C

Amostras	Tratamento térmico	
	Banho de óleo de silicone	Autoclave 121°C
Lodo biológico LP	Controle TLP	Controle TLP-A
	TLP-120	TLP-A15
	TLP-140	TLP-A30
		TLP-A60

* T= pré-tratamento térmico; LP = lodo biológico proveniente da Perdigão; A = autoclave

4.3. Pré-tratamento enzimático

Os experimentos de pré-tratamentos enzimáticos foram conduzidos em duas séries distintas. Uma primeira, onde foram realizados ensaios com três enzimas aplicadas individualmente em cada teste e uma segunda série, na qual foram desenvolvidos testes com uma mistura destas três enzimas. Foram utilizadas enzimas do tipo lipase, celulase e protease, fornecidas comercialmente e descritas anteriormente. As condições de ensaios são relatadas nos itens a seguir.

A mesma forma de monitoramento da hidrólise e solubilização da matéria orgânica utilizada para o pré-tratamento térmico foi seguida aqui. Alíquotas das

soluções em tratamento foram coletadas periodicamente e analisadas quanto ao teor de DQO presente em sua fração solúvel.

Amostras utilizadas no pré-tratamento enzimático

Os experimentos utilizando apenas uma enzima por teste foram realizados com amostras de lodo biológico gerado por processos de lodos ativados provenientes da unidade industrial da empresa Perdigão, Videira – SC (lodo biológico LP), já descrito anteriormente.

Para a realização dos ensaios de pré-tratamentos enzimáticos com uma mistura específica de enzimas, além da amostra proveniente da empresa Perdigão, foi utilizada uma amostra de lodo biológico gerado por processos de lodos ativados fornecida pela estação de tratamento de efluentes de Theüern, Alemanha (lodo biológico LT).

Descrição do pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente

Buscando avaliar a atividade hidrolítica de cada enzima sobre as amostras de lodo biológico LP, foram realizados diversos experimentos. Cada ensaio utilizou uma única enzima, inicialmente em concentração sugerida pelo fornecedor e posteriormente, em concentração mais alta a fim de se acentuar possíveis reações de hidrólise propiciando, assim, uma melhor visualização da atividade enzimática. As temperaturas definidas para os experimentos foram as mesmas utilizadas no processo de digestão anaeróbia mesofílica, 35°C, e termofílica, 55°C, visando a utilização posterior deste processo de estabilização para o lodo tratado.

As amostras de lodo biológico LP foram preparadas conforme descrição anterior, em reatores de 500 mL a uma concentração de 5 g/L de sólidos voláteis, e após a adição da enzima foram colocados em *shaker* da marca *Tecnal*, à temperatura de trabalho estabelecida. O acompanhamento da hidrólise e solubilização da matéria orgânica foi realizado através da análise de DQO da fração solúvel de alíquotas retiradas periodicamente dos reatores. O pH foi determinado no início e no final dos ensaios.

Para a comparação e avaliação dos resultados, foram utilizados reatores contendo somente a amostra de lodo biológico LP, sem adição de enzimas sob as mesmas condições de temperatura e agitação dos experimentos. Estes reatores foram considerados como reatores brancos ELP.

Visando eliminar possíveis interferências ou resultados duvidosos, dois reatores contendo somente água destilada e a mesma quantidade de enzima foram usados e considerados como referência. Um dos reatores foi aquecido até a ebulição de seu conteúdo com o intuito de se inativar as enzimas através da desnaturação térmica das proteínas e foi considerado como um reator branco de enzimas inativadas. O segundo reator foi chamado de branco de enzimas e não sofreu nenhum aquecimento. Ambos os reatores foram conduzidos de forma similar aos reatores contendo amostras e enzimas.

No Quadro 4.7 é possível visualizar um resumo dos ensaios realizados.

Quadro 4.7. Resumo dos experimentos de pré-tratamento enzimático realizados com enzimas aplicadas individualmente

Enzima	Condições do tratamento	
Lipase (L)	ELP-L002*	Concentração 0,02% (0,020 KLU/mL solução) – 35°C
	ELP-L1	Concentração 1% (1 KLU/mL solução) – 35°C
Celulase (Ce)	ELP-Ce002	Concentração 0,02% (0,168 EGU/mL) – 35°C
	ELP-Ce1	Concentração 1% (8,4 EGU/mL solução) – 35°C
Protease (P)	ELP-P005	Concentração 0,05% (0,008 KNPU/mL solução) – 35°C
	ELP-P01	Concentração 0,1% (0,016 KNPU/mL solução) – 55°C
	ELP-P1	Concentração 1% (0,16 KNPU/mL solução) – 35°C

* E= pré-tratamento enzimático; LP = lodo biológico proveniente da Perdigão; L = lipase; Ce = celulase; P = protease; 002, 005, 1 = concentração de enzima (%)

Descrição do pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas

Com o intuito de se obter uma ação hidrolítica mais efetiva, principalmente sobre a parede celular dos microrganismos presentes no lodo, foram realizados experimentos com a utilização de uma mistura específica de enzimas.

A mistura específica de enzimas utilizada para a realização dos ensaios foi a mesma usada nos ensaios para o desenvolvimento de metodologia, citada

anteriormente: 0,25 mL de protease (tipo Savinase), 0,05 mL de celulase e 0,10 mL de lipase para um volume de 500 mL de solução a ser hidrolisada.

As amostras de lodo biológico LP provenientes da empresa Perdigão foram preparadas a uma concentração de 5 g/L de sólidos voláteis e as amostras de lodo biológico LT provenientes de Theuern foram utilizadas sem diluição. A metodologia utilizada para a realização dos ensaios foi a mesma usada para a realização dos ensaios preliminares, já descrita anteriormente.

Reatores contendo somente lodo biológico, sem adição da mistura de enzimas, foram colocados à mesma temperatura e usados como brancos. Um reator contendo somente água deionizada e a mistura de enzimas foi tratado sob as mesmas condições e considerado como o reator branco de enzimas. Um reator contendo lodo biológico e mantido à temperatura de 25°C foi considerado como controle. Os ensaios realizados encontram-se resumidos no Quadro 4.8.

Quadro 4.8. Resumo dos experimentos de pré-tratamento enzimático realizados com uma mistura específica de enzimas

Amostra	
Lodo biológico LT – 55°C	ELT
Lodo biológico LT sem adição de enzimas – 55°C	Branco ELT
Lodo biológico LT – 25°C	Controle ELT
Mistura de enzimas e água deionizada – 55°C	Branco de enzimas
Lodo biológico LP – 55°C	ELP
Lodo biológico LP sem adição de enzimas – 55°C	Branco ELP
Lodo biológico LP – 25°C	Controle ELP

* E= pré-tratamento enzimático; LT = lodo biológico proveniente de Theuern; LP = lodo biológico proveniente da Perdigão

Da mesma forma que descrito para os ensaios enzimáticos com o lodo de esgoto sintético, os resultados de solubilização da matéria orgânica foram normalizados descontando-se o valor médio da solução branco de enzimas.

Para a amostra de lodo biológico LT proveniente da estação de tratamento de Theuern, Alemanha, foram realizadas também determinações de proteínas totais e ácidos orgânicos da fração solúvel do lodo tratado enzimaticamente.

4.4. Pré-tratamento alcalino

A aplicação de uma substância alcalina visando à destruição das células presentes no lodo biológico gerado por processos de lodos ativados foi estudada isoladamente, à 25°C, e associada a um tratamento térmico. O aquecimento foi realizado em banho de óleo de silicone aquecido e autoclave, à temperaturas superiores a 100°C, com variações do tempo de tratamento. A descrição dos experimentos realizados é feita a seguir.

Amostra e substância alcalina utilizadas

Os experimentos de hidrólise alcalina foram realizados usando-se amostras de lodo biológico LP provenientes da empresa Perdigão, o qual já foi descrito anteriormente.

A substância alcalina utilizada para os ensaios foi o hidróxido de sódio em solução de concentração 80 g/L ou 2 N.

A interação entre a solução de NaOH e o lodo ativado LP foi estudada a fim de se determinar a quantidade de álcali a ser utilizada nos experimentos. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.4.

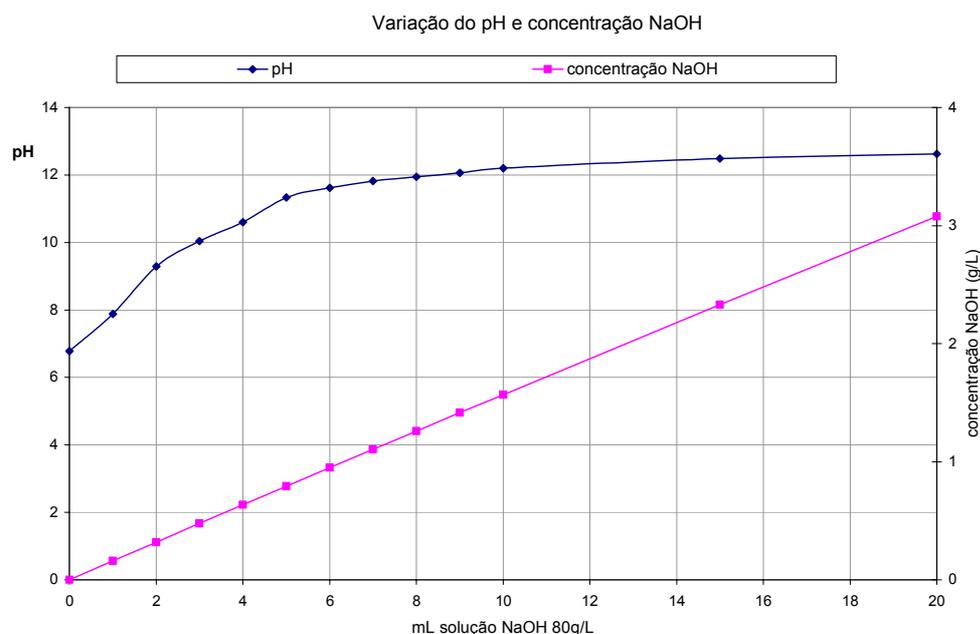


Figura 4.4. Concentração de hidróxido de sódio em g/L e pH da solução de lodo biológico LP em relação ao volume de solução de NaOH 80 g/L adicionado

O volume de 3 mL de solução NaOH 80 g/L adicionado à 500 mL de solução de lodo biológico LP com 5 g/L de sólidos voláteis, confere à solução um pH próximo a 10 e concentração de hidróxido de sódio de 0,480 g/L e foi utilizado para a realização dos ensaios.

Descrição do pré-tratamento alcalino

As amostras de lodo biológico foram preparadas em reatores contendo 500 mL de solução de lodo LP diluídas a uma concentração de 5 g/L de sólidos voláteis. A cada reator foram adicionados 3 mL de uma solução de NaOH de concentração 80 g/L para a hidrólise alcalina.

O pré-tratamento alcalino foi realizado a uma temperatura de 25°C com agitação constante do reator. Alíquotas de amostras foram retiradas em períodos de tempo determinados, filtradas em papel qualitativo e utilizadas para a realização das análises de DQO solúvel do lodo tratado.

Para a realização dos ensaios de pré-tratamento alcalino associado ao térmico, os reatores foram colocados em banho de óleo de silicone aquecido à temperatura de trabalho de 120°C ou em autoclave, à temperatura de 121°C, por períodos de 15, 30 e 60 minutos. Um reator contendo apenas lodo biológico LP e mantido à 25°C foi monitorado e usado como controle (Controle QLP). Os reatores foram resfriados a temperatura ambiente após o término do pré-tratamento.

O acompanhamento do incremento de solubilização da matéria orgânica foi feito pela determinação da DQO da fração solúvel do lodo tratado, como realizado para os pré-tratamentos anteriores.

Determinações de sólidos e pH também foram realizadas antes e após o pré-tratamento alcalino.

Um ensaio de hidrólise alcalina utilizando pH 12 obtido com a adição de 9 mL de solução de hidróxido de sódio de concentração 80 g/L, à temperatura de 25°C também foi realizado para comparação dos resultados.

No Quadro 4.9 pode ser visto um resumo dos experimentos de hidrólise alcalina realizados.

Quadro 4.9. Resumo dos experimentos de pré-tratamento alcalino realizados com o lodo biológico LP

Amostras	Ensaio
Lodo biológico LP – sem NaOH – 25°C	Controle QLP*
Lodo biológico LP – pH 10 – 25°C	QLP
Lodo biológico LP – pH 10 – 120°C banho óleo	TQLP
Lodo biológico LP – pH 10 – 121°C autoclave	TQLP-A
Lodo biológico LP – pH 12 – 25°C	QLP-12

* T = pré-tratamento térmico; Q= pré-tratamento químico alcalino; LP = lodo biológico proveniente da Perdigão; 15, 30, 60 = tempo de tratamento; A = autoclave; 12 = pH 12

4.5. Ensaio de biodegradabilidade

A fim de se avaliar a capacidade da matéria orgânica ser degradada pelos microrganismos presentes em um meio, as soluções de lodo de esgoto sintético e lodos biológicos tratadas, térmica, enzimática e quimicamente, foram submetidas a ensaios de biodegradabilidade. Em condições controladas de temperatura, sob o processo de digestão anaeróbia, quantidades conhecidas de substratos (amostras de lodos tratadas) foram incubadas e monitoradas durante um período de tempo.

Os ensaios foram realizados em duas séries distintas, uma desenvolvida em um equipamento específico existente na FAW, que avalia a produção de biogás e uma outra série, realizada em um sistema montado nos laboratórios da EQA-UFSC, o qual mede a produção de gás metano a partir de uma quantidade conhecida de substrato. A descrição dos ensaios e materiais utilizados é feita a seguir.

Inóculos utilizados

Nos ensaios de biodegradabilidade realizadas na FAW, foram usados como inóculo, amostras de lodo anaeróbio provenientes da estação de tratamento de Theüern, Alemanha. As amostras foram coletadas e caracterizadas em termos de sólidos totais e voláteis e demanda química de oxigênio (DQO), no período de 48 horas após a coleta. Após as análises, o lodo foi acondicionado em um reator anaeróbio, de capacidade 10 L, à temperatura de 35°C e alimentado quinzenalmente com 10 mL de solução de sacarose de DQO total 330 g/L e posterior agitação. O

lodo anaeróbio foi utilizado para a realização dos ensaios após passado um tempo de uma semana da última alimentação. A ambientação do inóculo seguiu as recomendações da norma alemã DIN – *Deutsche Norm 38414*.

O inóculo anaeróbio utilizado para os ensaios de biodegradabilidade realizados no sistema montado nos laboratórios da ENQ-UFSC foi proveniente da Estação Insular da CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento), localizada em Florianópolis – SC.

Após a caracterização do lodo anaeróbio em relação ao seu teor de sólidos e DQO total, o lodo foi armazenado a temperatura ambiente por um período máximo de uma semana. Nenhum processo de ambientação foi realizado para o lodo antes de sua utilização nos ensaios.

Descrição dos ensaios de biodegradabilidade realizados no aparelho Eudiometer

Para os ensaios de biodegradabilidade realizados na FAW, utilizou-se um equipamento chamado *Eudiometer*, apresentado na Figura 4.5.

O sistema é composto por 6 reatores com capacidade para 500 mL cada, termostato, agitador magnético e medidores volumétricos para o biogás produzido.



Figura 4.5. Aparelho usado para os ensaios de biodegradabilidade – *Eudiometer*

As amostras foram tratadas conforme os pré-tratamentos estabelecidos e uma massa de 40 g de cada amostra após o tratamento foi misturada com 360 g de inóculo (lodo anaeróbio). Para o reator controle, usou-se a mesma quantidade de inóculo e 40 g de água deionizada. Gás nitrogênio em um fluxo constante foi injetado em cada reator por cerca de 1 minuto a fim de criar uma atmosfera anaeróbia, sendo então os reatores fechados e colocados no *Eudiometer*. O ponto zero foi dado após um tempo de espera de 30 minutos para estabilização da temperatura e saída do gás injetado. Para cada amostra foram realizadas análises de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) segundo metodologias da norma alemã DIN – 38414. O pH e a DQO também foram determinados no início e no final do ensaio.

Leituras periódicas do volume de biogás produzido foram realizadas através do deslocamento do líquido na coluna graduada após o nivelamento com o reservatório de solução. A temperatura ambiente e a pressão de vapor também foram monitoradas juntamente com a leitura do volume de biogás. Estes dados foram utilizados para os cálculos de biogás produzido nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Foram testadas amostras de lodo biológico LT provenientes de Theüern, tratadas, termicamente à temperaturas abaixo de 100°C, e enzimaticamente, com uma mistura específica de enzimas.

No Quadro 4.10 pode ser visto um resumo dos ensaios de biodegradabilidade realizados. As amostras utilizadas para a realização dos ensaios foram tratadas por um período de 60 minutos.

Quadro 4.10. Resumo dos ensaios de biodegradabilidade do lodo biológico LT realizados pelo sistema *Eudiometer*

Amostras	Digestão anaeróbia 35°C
Lodo biológico LT	Controle TLT TLT-90 ELT

* T= pré-tratamento térmico; E = pré-tratamento enzimático; LT = lodo biológico proveniente de Theüern; 70, 80, 90 = temperatura do tratamento

Cálculo da produção específica de biogás no sistema Eudiometer

O cálculo da produção específica de biogás seguiu a norma DIN – 38414 e é descrito a seguir.

Para se obter a produção específica de biogás é necessário calcular o volume de biogás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) através da seguinte equação:

$$V_0 = \frac{V \times (p_L - p_w) \times T_0}{p_0 \times T} \quad (4.1)$$

onde:

V_0 volume normal de biogás, em mL

V volume de gás medido, em mL

p_L pressão do ar no instante da leitura, em mbar

p_w pressão de vapor relativa à temperatura ambiente, em mbar

T_0 temperatura normal; $T_0 = 273$ K

P_0 pressão normal; $p_0 = 1013$ mbar

T temperatura ambiente, em K

A produção específica de biogás (em L/kg SV) é dada pela relação entre o volume de biogás acumulado, em L e a quantidade de sólidos voláteis presente na amostra utilizada para o ensaio, conforme mostra a equação (4.2):

$$V_s = \frac{\sum V_n \times 10^4}{(m \times w_T \times w_V)} \quad (4.2)$$

onde:

V_s volume de biogás específico produzido, em L de biogás/kg de SV

$\sum V_n$ volume de biogás acumulado produzido pela amostra (total – controle), em mL

m massa de amostra, em g

w_T sólidos totais, em %

w_V sólidos orgânicos voláteis, em % de ST

Descrição dos ensaios de biodegradabilidade realizados no sistema ENQ-UFSC

Para os ensaios de biodegradabilidade realizados no sistema desenvolvido nos laboratórios da ENQ-UFSC, foram utilizados reatores de volumes

de 500 mL, preenchidos com 400 mL de solução, operados em regime de batelada. A cinética da degradação do substrato (lodo biológico tratado) foi avaliada pela formação de produto (gás metano) ao longo do tempo de ensaio. Um acompanhamento da variação entre o teor de sólidos e DQO foi realizado somente no início e no final do ensaio.

Para mensurar o volume de metano produzido, foi utilizado um sistema de medição de gás (gasômetro) por deslocamento de líquido, através de um sistema de mangueiras e agulhas introduzidas pelas tampas de borracha dos frascos de soro utilizados. Os gasômetros constituem-se de frascos da marca Duran invertidos, contendo uma solução de NaOH 5%. O biogás formado no reator borbulha através da solução de NaOH a qual retira o CO₂, e, à medida que o metano se acumula no topo do gasômetro, o volume equivalente de solução NaOH é deslocado para um erlenmeyer e medido periodicamente com o auxílio de uma proveta pela diferença entre o volume de solução de NaOH inicial e o existente no instante da medida.

A existência de um erlenmeyer entre o reator e o gasômetro, um pouco acima dos mesmos, funciona como frasco de segurança, evitando que haja refluxo do NaOH para os frascos de lodo. Os reatores foram incubados em shaker da marca *Dubnoff*, modelo 304, com banho termostaticado a uma temperatura de 35°C. Na Figura 4.6 são mostrados um esquema e uma foto do sistema ENQ-UFSC utilizado para os testes de biodegradabilidade.

Nesta série de ensaios foram realizados experimentos com as amostras de lodo biológico LP provenientes da empresa Perdigão, tratadas termicamente a temperaturas superiores a 100°C, enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas e alcalinamente, por um período de 60 minutos. No Quadro 4.11 é apresentado um resumo dos ensaios realizados pelo sistema ENQ-UFSC.

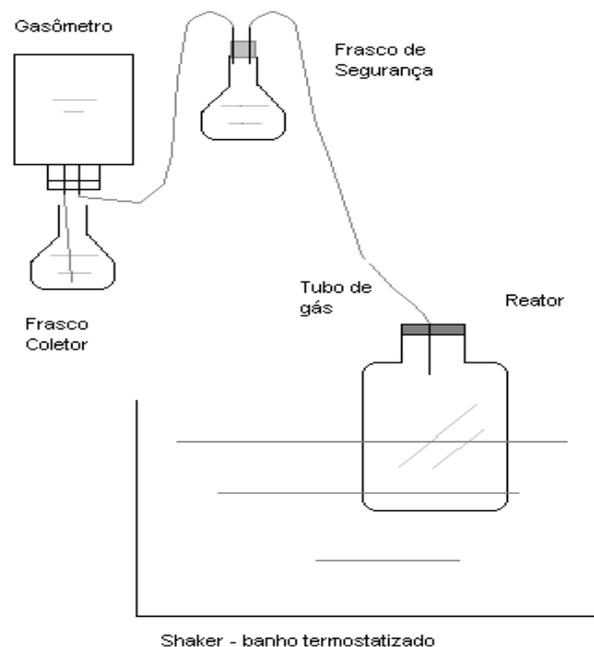


Figura 4.6. Esquema e foto do sistema ENQ-UFSC utilizado para os testes de biodegradabilidade

A seguir é dado o protocolo do ensaio de biodegradabilidade no sistema ENQ-UFSC visto que esta metodologia ainda não se encontra descrita em nenhuma publicação.

Protocolo do ensaio de biodegradabilidade – sistema ENQ-UFSC

- Preparação de amostras e materiais
 - realizar análises de sólidos totais, voláteis e DQO total do substrato a ser analisado (amostra) e do inóculo (lodo anaeróbio);
 - preparar solução de NaOH 5% suficiente para os gasômetros;

- recomenda-se utilizar uma concentração de 5 g/L de SV provenientes do substrato a ser avaliado e cerca de 40% dos SV em relação ao substrato (2 g/L) provenientes do inóculo (lodo anaeróbio). Esta recomendação baseia-se nos resultados de diversos experimentos realizados visando determinar a melhor relação entre substrato e inóculo para o desenvolvimento dos ensaios;
- calcular a quantidade de substrato e inóculo necessária para a obtenção destas concentrações de SV utilizando a relação $c_1.V_1 = c_2.V_2$, onde:
 - c_1 = concentração de sólidos voláteis (g/L SV) do substrato ou do inóculo
 - V_1 = volume de substrato a ser colocado no reator
 - c_2 = concentração desejada no reator (5 g/L ou 2g/L)
 - V_2 = volume de suspensão total no reator
- a capacidade dos reatores é de 500 mL mas sugere-se a utilização de apenas 400 mL de solução visando uma melhor agitação do meio durante a realização dos ensaios;
- lavar e preparar materiais suficientes para o ensaio (reatores, tampas, mangueiras, frascos diversos)
- Ensaio
 - adicionar as quantidades de substrato e inóculo previamente determinadas ao reator e completar com água destilada até o volume de 400 mL;
 - identificar os reatores usando material resistente à água quente;
 - medir o pH e corrigir quando necessário com solução diluída de HCl ou NaOH para pH próximo da neutralidade;
 - introduzir um fluxo de gás inerte (nitrogênio ou argônio) por aproximadamente 15 min em cada reator a fim de criar uma atmosfera anaeróbia;
 - vedar os reatores com tampas de borracha e conectá-los cuidadosamente ao gasômetro;
 - incubar os frascos no shaker, com temperatura constante de 35 °C e agitação permanente;
 - após incubação, aguardar 15 minutos para estabilização do sistema e zerar as leituras, isto é, realizar a primeira leitura do volume de gás desprezando este resultado que representa basicamente o gás inerte inserido. Anotar o horário de início do ensaio;
 - realizar leituras periódicas do volume de gás metano produzido conforme necessário, lembrando de anotar o horário e a temperatura ambiente a cada leitura. Acompanhar o ensaio até que os resultados de produção de gás metano possam ser considerados muito baixos;
 - ao término do ensaio, realizar análises do teor de sólidos totais e voláteis e DQO total de cada reator;
 - colocar os dados em planilha e calcular o volume de produção de gás metano e demais resultados de interesse.

Cálculo do volume de gás metano produzido pelo sistema ENQ-UFSC

O volume de gás metano produzido foi medido a temperatura ambiente através do volume de solução de NaOH 5% deslocado. Após o desconto do volume de gás produzido pelo inóculo este volume foi corrigido para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP) pela seguinte equação:

$$V = \frac{(P_{\text{atm}} + \rho \times H \times g) \times V_{\text{exp}} \times T_0}{P_{\text{atm}} \times T_{\text{exp}}} \quad (4.3)$$

onde:

V = volume de gás seco na CNTP (mL)

P_{atm} = pressão atmosférica (101.325 kPa)

ρ = densidade da solução de NaOH 5% (1,05 g/mL a 20°C)

H = altura da saída de solução de NaOH do frasco do gasômetro (m)

g = constante da gravidade (9,81 m/s²)

V_{exp} = volume de gás medido experimentalmente (mL)

T_0 = temperatura padrão CNTP (273 K)

T_{exp} = temperatura experimental (K)

A correção da umidade do gás metano conferida pela solução de NaOH foi feita pelo fator de correção f_c cujos valores são apresentados na tabela do Anexo 02. Este fator multiplicado pelo volume de gás nas CNTP resulta no volume de gás seco nas CNTP (Santana, 2002).

Cálculo do fator de produção específica de gás metano produzido no sistema ENQ-UFSC

Com o intuito de avaliar a biodegradabilidade dos substratos testados, é recomendado que sejam calculados os fatores de produção específica de gás metano, que consiste na relação entre o volume total de gás produzido (em L) e a massa de sólidos voláteis do substrato (kg) que foi adicionada ao reator para a digestão anaeróbia.

$$\text{Fator de produção de gás metano} = \frac{\text{Volume de gás seco produzido (CNTP) (L)}}{\text{Massa de sólidos voláteis do substrato alimentado ao reator (kg)}} \quad (4.4)$$

A produção de metano equivalente à mg de DQO pode ser calculada a partir da seguinte relação:



Onde 1 mol de metano (ou 22,4 L CH₄ CNTP) corresponde a 64g O₂, ou seja 1 g DQO (CNTP) removido corresponde a 0,35 L de metano produzido. Desta forma, dividindo o volume de gás seco por este fator (0,35) obtém-se a quantidade equivalente em DQO (CNTP) degradada.

4.6. Métodos Analíticos

As metodologias utilizadas para a realização das análises durante o estudo dos pré-tratamentos de lodo e ensaios de biodegradabilidade são descritas a seguir.

Determinação de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV)

O termo *sólidos totais* é usado para definir o material residual após a evaporação da umidade contida na amostra seguida de sua secagem a uma determinada temperatura. Os sólidos totais incluem a fração de sólidos retidos em um filtro, sólidos suspensos totais, e a fração que consegue passar pelo filtro, chamada sólidos dissolvidos totais.

Sólidos voláteis é a fração da amostra volatilizada durante a ignição da amostra seca e inclui as substâncias orgânicas que sofrem combustão, além de algum material inorgânico que se perde durante a decomposição dos sais minerais.

As análises de sólidos totais e sólidos voláteis foram realizadas seguindo a metodologia proposta pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA – AWWA – WEF, 1995) e pela norma alemã DIN – 38414, a qual baseia-se na secagem do material em estufa, a temperatura de 105°C, até peso constante. A calcinação deste resíduo a 550°C até peso constante é utilizada para a determinação dos sólidos voláteis.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi a análise usada para medir o conteúdo de substância orgânica presente em resíduos, tanto na fração solúvel

quanto no total do resíduo, compreendendo a fração sólida e a líquida. O método baseia-se na determinação da quantidade de oxigênio necessária para a completa oxidação da matéria orgânica usando um agente oxidante forte (geralmente dicromato de potássio) em meio ácido (H_2SO_4), a altas temperaturas. A quantificação do dicromato de potássio que reagiu pode ser feita por titulação com uma solução de sulfato ferroso amoniacal e ferroína como indicador ou determinação espectrofotométrica do Cr^{3+} (verde) a 600 nm. O resultado é expresso em termos de massa de oxigênio consumido por volume de amostra.

As análises de DQO foram realizadas segundo o procedimento do método colorimétrico proposto pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al*, 1995). As leituras de absorvância foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro da marca *Hach*, a um comprimento de ondas de 600 nm.

Para as análises de DQO solúvel, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e diluídas com água destilada, a fim de se obter resultados de absorvância dentro dos limites do equipamento, quando necessário.

Proteínas totais

Para a determinação de proteínas totais, procederam-se as análises do teor de nitrogênio total, amônio e nitrato. A diferença entre o resultado de nitrogênio total e a soma dos valores de amônio e nitrato foi multiplicada pelo fator 6,25 (conversão a proteínas) e expressa o valor para as proteínas totais da amostra em mg/L.

Esta metodologia é uma variação do método Kjeldahl (1883) que utiliza a determinação do teor de nitrogênio total em um composto e considera que o valor médio de nitrogênio nas proteínas é de 16%. Portanto, o teor de nitrogênio total multiplicado pelo fator 6,25 ($100/16$) é considerado o teor de proteínas totais do composto em análise (Pearson, 1986, Conn e Stumpf, 1984).

Nitrogênio total

A determinação do nitrogênio total baseia-se no princípio de que o nitrogênio presente em compostos orgânicos e inorgânicos é oxidado a nitrato por digestão com peroxi-dissulfato. Os íons de nitrato reagem com o 2,6-dimetilfenol em solução de ácidos sulfúrico e fosfórico para formar um nitrofenol.

Nitrogênio amoniacal

Os íons amônio reagem a pH 12,6 com íons hipoclorito e salicilato na presença de nitroprusseto de sódio ($\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$) como um catalisador para formar indofenol azul.

Nitrato

Os íons nitrato em soluções contendo ácidos sulfúrico e fosfórico reagem com 2,6-dimetilfenol para formar 4-nitro-2,6-dimetilfenol, o qual pode ser espectrofotometricamente mensurado.

Na Figura 4.7 é possível observar as fórmulas estruturais planas das substâncias envolvidas na reação de determinação dos íons nitrato.

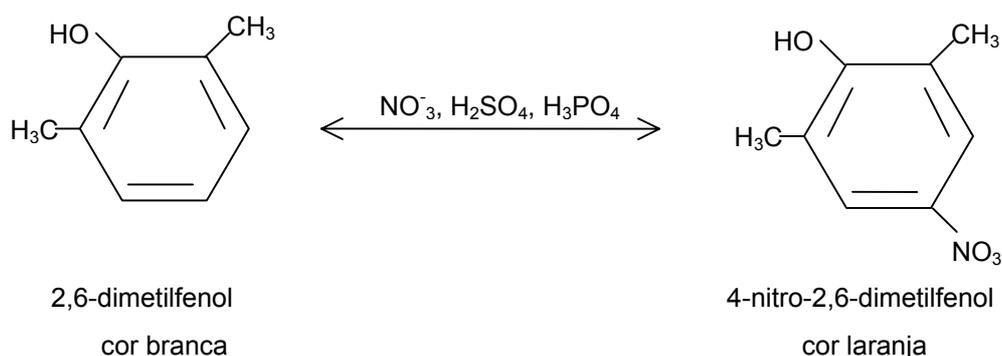
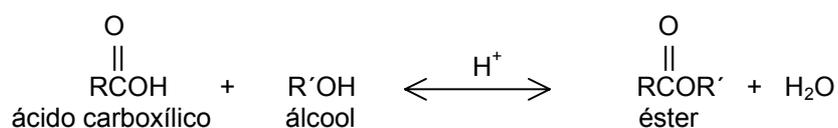


Figura 4.7. Esquema da reação de determinação dos íons nitrato pelo método colorimétrico

Ácidos orgânicos

O método para a determinação dos ácidos orgânicos *Lange* baseia-se no princípio de que os ácidos graxos reagem com dióis em meio acidificado formando ésteres de ácidos graxos.

Segundo Vollhardt e Schore (2004), a esterificação ocorre segundo a seguinte reação:



Os ésteres formados são reduzidos pelos sais de ferro III para formar complexos vermelhos os quais podem ser mensurados espectrofotometricamente.

Medição de pH

As medidas de pH foram realizadas conforme a metodologia sugerida pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA – AWWA – WEF, 1995) o qual consiste na inserção direta do eletrodo de um pHmetro calibrado em um volume da solução a temperatura ambiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo dos pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino de lodos, assim como os resultados dos ensaios de biodegradabilidade, realizados são apresentados a seguir.

A caracterização dos materiais utilizados e os resultados dos ensaios realizados durante a fase de desenvolvimento de metodologia são apresentados em um único item. Os resultados da caracterização dos lodos biológicos utilizados para a realização dos experimentos são apresentados em um item específico, seguido pela apresentação dos resultados obtidos com os experimentos de pré-tratamentos. Os resultados e a análise dos ensaios de biodegradabilidade são apresentados ao final.

5.1. Ensaios preliminares para o desenvolvimento de metodologia

Neste item são apresentados os resultados para os diferentes ensaios desenvolvidos com o lodo de esgoto sintético, assim como a caracterização dos materiais utilizados para o desenvolvimento de metodologias.

Caracterização dos materiais utilizados

As amostras utilizadas durante o estudo foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos e os resultados são apresentados na Tabela 5.1. Os valores geradores destes resultados encontram-se no Apêndice A, item 2.

Tabela 5.1. Teor de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) das amostras usadas para os experimentos

Amostra	ST (g/kg)	SV (g/kg)
Ração animal	892,8 (± 1,82)*	829,6 (± 4,04)
Resíduo de celulose (C)	936,1 (± 1,25)	926,5 (± 1,53)

*Valores de desvio padrão – DP entre parênteses

Os resultados para a amostra de ração animal ficaram dentro das expectativas. Uma vez que o valor de umidade do produto declarado na embalagem é de 10%, esperava-se um valor para sólidos totais próximo a 90%, o que foi obtido. Por se tratar de um alimento para animais, observa-se que o valor dos sólidos voláteis é bastante alto: 92,91% dos sólidos totais são voláteis.

A análise dos sólidos do resíduo de celulose mostra um material pouco úmido, composto praticamente por sólidos voláteis, visto que 99% do seu teor de sólidos totais são formados por sólidos voláteis.

Procedeu-se ainda, uma análise química da composição da ração animal para fins de comparação aos dados fornecidos pelo fabricante na embalagem original. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.2 e o laudo fornecido pelo laboratório de análises encontra-se no Anexo 3.

Tabela 5.2. Composição da ração animal, resultados expressos em % (p/p)

Proteínas	Gorduras	Amido	Resíduos*
21,6%	10,3%	25,4%	42,7%

*calculado por diferença (inclui outros carboidratos, umidade e cinzas)

O valor do teor de proteínas obtido pela análise química da composição da ração animal foi apenas ligeiramente superior ao valor fornecido pelo fabricante que é de 20%, entretanto, o resultado para o teor de gorduras foi aproximadamente 20% maior do que o valor citado na embalagem do produto de 8%.

Com base nos dados apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, a composição da solução de ração animal simulando um lodo de esgoto primário, pode ser calculada e é apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Composição da solução de ração animal simulando um lodo de esgoto primário (LS)

Solução	ST	SV	Proteínas	Óleos e gorduras
27 g de ração animal 500 mL de água deionizada	48,2 g/L ou 4,8%	44,8 g/L ou 93,0% (dos ST)	11,7 g/L ou 24,3% (dos ST)	5,6 g/L ou 11,6% (dos ST)

De acordo com Metcalf e Eddy (1991), um lodo primário apresenta em sua composição típica, 5% de sólidos totais, 60 a 80% (dos ST) de sólidos voláteis, 20 a 30% (dos ST) de proteínas e 6 a 30% (dos ST) de óleos e graxas, dados estes que comprovam a possibilidade do uso de soluções de ração animal como uma simulação de um lodo sintético.

Os valores de DQO total, composto pela DQO presente na fração líquida e na fração sólida dos lodos e suas misturas, submetidos aos pré-tratamentos estudados, foram determinados visando uma posterior discussão de resultados e são mostrados na Tabela 5.4. Os resultados geradores desta tabela encontram-se no Apêndice A, item 3.

Tabela 5.4. Valores de DQO total das soluções de lodo de esgoto sintético submetidas aos pré-tratamentos

Amostras	DQO total (mg DQO/L)
Lodo de esgoto sintético – LS	49.275 (\pm 516,2)*
Lodo de esgoto sintético - 20% resíduo celulose – 20C	55.450 (\pm 565,7)
Lodo de esgoto sintético - 50% resíduo celulose – 50C	55.850 (\pm 537,4)
Resíduo de celulose – C	59.250 (\pm 282,8)

*Valores de DP entre parênteses

Pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C realizado nos ensaios preliminares

Os experimentos de pré-tratamento térmico com temperaturas inferiores a 100°C foram monitorados durante 120 minutos de tratamento, com exceção dos reatores controles a temperatura de 25°C os quais foram acompanhados por um período de tempo de 360 minutos.

Os valores de DQO da fração solúvel dos lodos foram determinados durante os pré-tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e são apresentados na Tabela 5.5. Os resultados de todos os ensaios de pré-tratamento térmico do lodo de esgoto LS e misturas com o resíduo de celulose são mostrados no Apêndice 1, itens 4, 5 e 6.

Tabela 5.5. Valores de DQO solúvel (mg DQO/L) das soluções de lodo de esgoto sintético tratadas termicamente à 70, 80 e 90°C

Resíduo tratado	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L) 25°C (controle)	DQO (mg DQO/L) 70°C	DQO (mg DQO/L) 80°C	DQO (mg DQO/L) 90°C
Lodo de esgoto sintético TLS	0	4.530 (± 42,4)*	4.560 (± 42,4)	4.670 (± 70,7)	4.480 (± 42,4)
	15	4.680 (± 56,6)	5.440 (± 28,3)	5.830 (± 42,4)	7.060 (± 56,6)
	30	4.750 (± 28,3)	6.310 (± 56,6)	6.540 (± 56,6)	9.530 (± 56,6)
	60	4.880 (± 28,3)	6.480 (± 14,1)	7.180 (± 99,0)	10.040 (± 84,9)
	120	5.050 (± 14,1)	6.550 (± 28,3)	7.630 (± 56,6)	10.540 (± 70,7)
	180	5.080 (± 14,1)			
	360	5.150 (± 42,4)			
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo celulose T20C	0	-	3.670 (± 70,7)	3.730 (± 28,3)	3.510 (± 42,4)
	15	-	4.240 (± 56,6)	4.390 (± 42,4)	5.000 (± 70,7)
	30	-	4.500 (± 56,6)	5.230 (± 56,6)	7.490 (± 70,7)
	60	-	4.890 (± 42,4)	6.470 (± 42,4)	9.170 (± 42,4)
	120	-	5.230 (± 28,3)	7.440 (± 56,6)	9.790 (± 28,3)
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo celulose T50C	0	-	2.020 (± 42,4)	2.070 (± 28,3)	2.050 (± 28,3)
	15	-	2.640 (± 56,6)	2.930 (± 42,4)	2.980 (± 42,4)
	30	-	2.940 (± 28,3)	3.790 (± 42,4)	4.470 (± 14,1)
	60	-	3.130 (± 42,4)	4.830 (± 28,3)	5.530 (± 42,4)
	120	-	3.390 (± 56,6)	5.430 (± 42,4)	6.180 (± 28,3)
Resíduo de celulose TC	0	82,0 (± 0,85)	81,1 (± 0,14)	84,2 (± 1,41)	82,0 (± 0,71)
	15	98,2 (± 0,14)	98,1 (± 0,42)	97,7 (± 1,27)	101,0 (± 1,41)
	30	104,0 (± 1,41)	105,0 (± 2,83)	112,0 (± 2,83)	113,0 (± 2,83)
	60	107,0 (± 1,41)	114,0 (± 1,41)	120,0 (± 4,24)	129,0 (± 4,24)
	120	107,0 (± 2,83)	124,0 (± 1,41)	135,0 (± 2,83)	144,0 (± 2,83)
	180	106,0 (± 1,41)	-	-	-
	360	110,0 (± 2,83)	-	-	-

* Valores de DP entre parênteses

Na Figura 5.1.a – d é apresentada uma visualização destes resultados mostrando a hidrólise e solubilização da matéria orgânica do lodo de esgoto sintético, medida através da análise de DQO na fração solúvel, ao longo do tempo de pré-tratamento térmico.

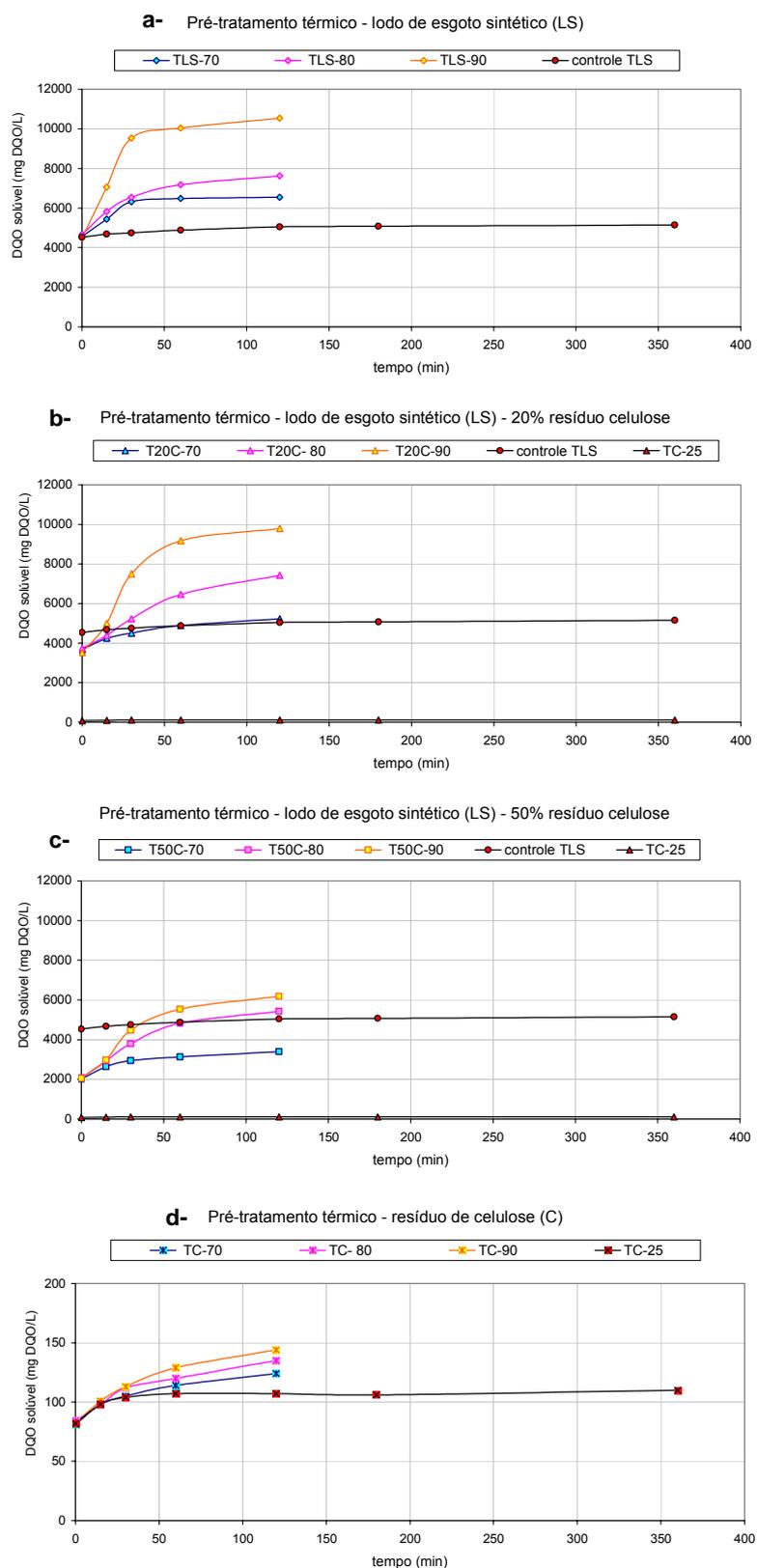


Figura 5.1. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para os pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C): **a-** lodos de esgoto sintético; **b-** soluções de lodo de esgoto sintético com 20% de resíduo de celulose; **c-** soluções de lodo de esgoto sintético com 50% de resíduo de celulose; **d-** soluções de resíduos de celulose

Observa-se que o aumento de DQO da fração solúvel para o lodo de esgoto sintético ocorreu em todos os pré-tratamentos realizados, sendo este incremento de DQO em função do aumento de temperatura. A solubilização da matéria orgânica sem o efeito da temperatura é apresentada na curva Controle TLS, utilizado como ensaio referência.

O resíduo de celulose apresentou baixos resultados de solubilização da matéria orgânica como esperado, pois se trata de um polissacarídeo de unidades glucopiranoses ligadas em $\beta(1,4)$, pouco solúvel em água devido sua estrutura estável, conferida pelas múltiplas ligações de hidrogênio existentes em suas moléculas (Vollhardt e Schore, 2004).

À medida que se aumentou a quantidade de celulose no substrato, a solubilização da matéria orgânica foi proporcionalmente diminuída. Os resultados dos testes realizados somente com este tipo de resíduo evidenciam isto e mostram que a fração de celulose solubilizada com pré-tratamentos térmicos, a temperaturas abaixo de 100°C, é muito pequena.

A presença de celulose nos processos de degradação anaeróbia de resíduos tem aumentado graças à maior utilização de resíduos sólidos orgânicos para a produção de biogás tais como resíduos vegetais (palhas de arroz, milho, trigo), esterco e forrações usados nos sistemas intensivos de criação animal (Møller, Sommer e Ahring, 2004). Desde então, processos que auxiliem no aumento do fator de produção de metano da celulose vêm sendo estudados.

Em seu estudo, Møller *et al* (2004), sugerem a adição de palha de trigo para a digestão anaeróbia de esterco para o aumento da produção de biogás visto que o fator de conversão de substrato a biogás para o esterco proveniente de vacas leiteiras é de 148 L/kg SV e para a palha de trigo, 195 L/kg SV.

No entanto, a palha apresenta em sua composição outros materiais orgânicos mais biodegradáveis do que a celulose tais como alguns carboidratos (hemiceluloses).

O pH das soluções submetidas aos pré-tratamentos foi medido no início e após o tratamento térmico (120 minutos) e os valores são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. pH médio das soluções de lodo de esgoto sintético e misturas com celulose tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C

	pH inicial	pH final
Lodo de esgoto sintético – Controle TLS	6,40 (± 0,071)*	6,56 (± 0,057)
Lodo de esgoto sintético – TLS-70	6,40 (± 0,078)	6,35 (± 0,042)
Lodo de esgoto sintético – TLS-80	6,40 (± 0,049)	6,35 (± 0,064)
Lodo de esgoto sintético – TLS-90	6,45 (± 0,071)	6,38 (± 0,035)
Lodo esgoto sintético – 20% res. celulose – T20C-70	6,35 (± 0,049)	6,40 (± 0,021)
Lodo esgoto sintético – 20% res. celulose – T20C-80	6,50 (± 0,113)	6,31 (± 0,057)
Lodo esgoto sintético – 20% res. celulose – T20C-90	6,40 (± 0,071)	6,34 (± 0,085)
Lodo esgoto sintético – 50% res. celulose – T50C-70	6,26 (± 0,049)	6,25 (± 0,071)
Lodo esgoto sintético – 50% res. celulose – T50C-80	6,31 (± 0,078)	6,26 (± 0,099)
Lodo esgoto sintético – 50% res. celulose – T50C-90	6,34 (± 0,057)	6,39 (± 0,064)
Resíduo celulose – TC-70	6,32 (± 0,049)	6,60 (± 0,092)
Resíduo celulose – TC-80	6,41 (± 0,035)	6,31 (± 0,078)
Resíduo celulose – TC-90	6,58 (± 0,064)	6,39 (± 0,057)

As medidas de pH dos lodos de esgoto sintético e misturas com resíduos de celulose não apresentaram variações consideráveis com os tratamentos térmicos aplicados. A existência de constituintes orgânicos de caráter anfótero (substâncias que apresentam caráter ácido ou básico, dependendo do meio) tais como proteínas, pode auxiliar na manutenção do equilíbrio ácido-base em condições de aquecimento brando (Vollhardt e Schore, 2004).

Com o intuito de facilitar uma análise comparativa entre os pré-tratamentos e as diferentes amostras utilizadas, será utilizada uma relação entre a DQO solúvel em cada instante do pré-tratamento e a DQO total da amostra no início do experimento (DQOs/DQOt) que expressa, em pontos percentuais, o quanto da DQO total inicial foi solubilizada com o tratamento (Equação 5.1). Esta relação passa a ser referenciada no trabalho pelo termo *% de solubilização da DQO total*.

$$\% \text{ de solubilização} = \frac{(\text{DQO solúvel com o tratamento a } T \text{ } ^\circ\text{C/t min})}{(\text{DQO total inicial da solução em tratamento})} \times 100 \quad (5.1)$$

Os valores de DQO total inicial utilizados para estes cálculos são apresentados na Tabela 5.4.

Na Figura 5.2 pode se visualizar a % de solubilização da DQO total para as amostras de lodo de esgotos sintético tratadas termicamente.

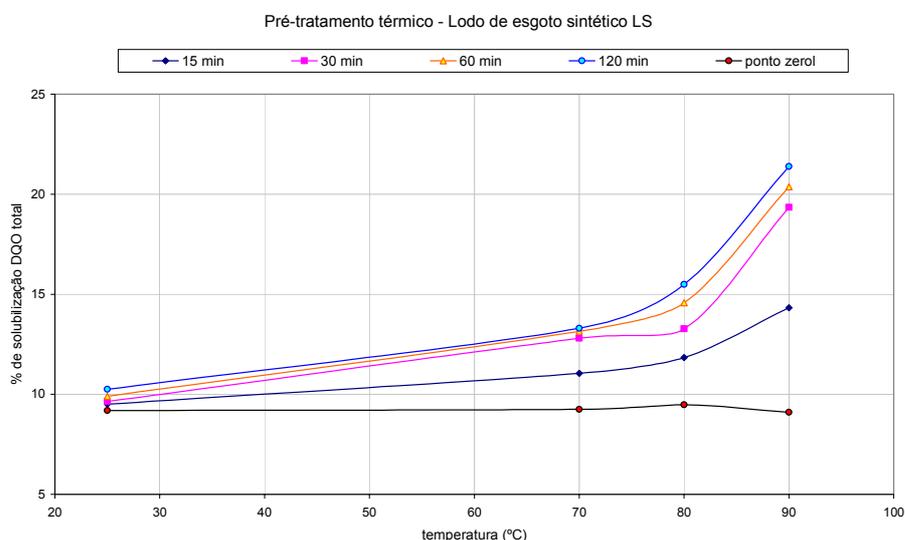


Figura 5.2. Solubilização da DQO total (%) para os lodos de esgoto sintéticos submetidos aos pré-tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 100°C

Para os pré-tratamentos com 60 minutos de duração, a % de solubilização foi de 13,2%, 14,6% e 20,4% para as temperaturas de 70, 80 e 90°C, respectivamente. O controle TLS apresentou apenas 9,9% de solubilização para o mesmo período de acompanhamento.

Para o tempo de tratamento de 120 minutos, o incremento de solubilização da matéria orgânica foi de 13,3%, 15,6% e 21,4%, respectivamente, para os pré-tratamentos a 70, 80 e 90°C. O incremento de matéria orgânica solubilizada para o controle permaneceu próximo aos 10,0% da DQO total.

Da análise destes resultados verifica-se que para este substrato e os pré-tratamentos testados, a temperatura do pré-tratamento é mais determinante para a efetividade da solubilização da matéria orgânica do que o tempo de aquecimento aplicado. À temperatura de 70°C, os resultados obtidos foram muito similares para os diferentes tempos de aplicação (30, 60 e 120 minutos). O mesmo comportamento foi obtido para os pré-tratamentos a 80 e 90°C.

A análise dos resultados obtidos com o pré-tratamento por um período de 60 minutos em relação a um tempo de tratamento de 120 minutos mostra que apenas um aumento de 0,1%, 1,0% e 1,0% de solubilização da matéria orgânica é

alcançado para os ensaios a 70, 80 e 90°C, respectivamente, com o aumento do tempo de aquecimento.

Para os ensaios realizados, pode-se afirmar que há um aumento do percentual de solubilização da matéria orgânica com o aumento do tempo e temperatura do pré-tratamento, sendo a temperatura o parâmetro de maior importância para a efetividade dos pré-tratamentos aplicados do que o tempo de aquecimento aplicado.

Com o intuito de avaliar os pré-tratamentos mais viáveis para uma possível aplicação prática, apenas as soluções tratadas durante um período de 60 minutos foram submetidas posteriormente aos ensaios de biodegradabilidade.

A mesma forma de tratamento e análise dos resultados foram utilizados para a avaliação do pré-tratamento térmico em cada uma das misturas de lodo de esgoto sintético e resíduo de celulose, nas diferentes temperaturas estudadas.

A Tabela 5.7 mostra os resultados do incremento da *% de solubilização da DQO total* para os pré-tratamentos térmicos com 60 minutos de duração de todas as misturas de lodo de esgoto sintético e celulose. Os demais resultados de solubilização são apresentados no Apêndice 1, item 7.

Tabela 5.7. *Solubilização da DQO total (%) para os pré-tratamentos térmicos com 60 minutos das amostras de lodo de esgoto sintético e resíduos de celulose*

	<i>% de solubilização DQO total</i>			
	25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo de esgoto sintético -TLS	9,9	13,2	14,6	20,4
Lodo esg.sintético – 20% celulose - T20C	-	8,8	11,7	16,5
Lodo esg. sintético – 50% celulose - T50C	-	5,6	8,6	9,9
Resíduo celulose - TC	0,2	0,2	0,2	0,2

Os resultados da *% de solubilização da DQO total* evidenciam o mesmo comportamento para todas as amostras tratadas, porém em diferentes graus. O aumento da solubilização da matéria orgânica é função do aumento de temperatura do pré-tratamento e, como já mencionado, o aumento da quantidade de resíduo de celulose na mistura com o lodo de esgoto sintético, leva a uma diminuição na *% de solubilização da DQO total*. Isto pode ser verificado nos resultados do ensaio com soluções de resíduo de celulose (TC), os quais apresentaram valores de solubilização pouco significativos.

Utilizando o gráfico apresentado na Figura 5.1.a, pode-se estimar a velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica usando-se os três primeiros pontos (parte linear da curva de solubilização da matéria orgânica em função do tempo de tratamento) e regressão linear, para o lodo de esgoto sintético tratado termicamente, como apresentado na Figura 5.3.

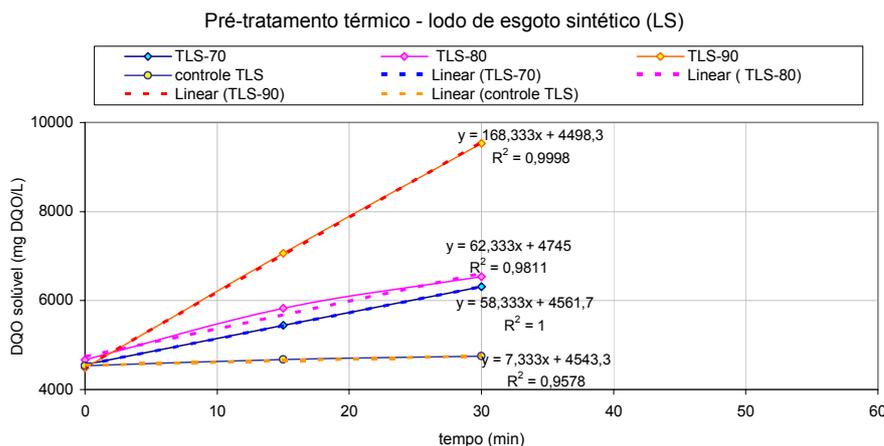


Figura 5.3. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica das soluções de lodo de esgoto sintético LS tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C

Os resultados para a velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica são apresentados na Tabela 5.8. Os gráficos utilizados para os demais cálculos são apresentados no Apêndice A, item 8.

Tabela 5.8. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) das soluções de lodo de esgoto sintético tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C

Resíduo tratado e pré-tratamento	Velocidade inic. méd. solubilização (mg DQO/L.min)			
	25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo de esgoto sintético – TLS	7,3	58,3	62,3	168,3
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo de celulose - T20C	-	27,7	50,0	132,7
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo de celulose - T50C	-	30,7	57,3	80,7
Resíduo de celulose – TC	0,7	0,8	0,9	1,0

Estes dados evidenciam o efeito da temperatura do pré-tratamento aplicado sobre a solubilização inicial da matéria orgânica. Durante o período inicial

de aquecimento são solubilizadas as substâncias mais simples e disponíveis tais como compostos de menor peso molecular e fragmentos de macromoléculas. A continuidade da aplicação de energia térmica possibilita que as substâncias mais complexas passem a ser hidrolisadas, por exemplo, alguns polissacarídeos. Assim o aumento da temperatura do pré-tratamento leva ao aumento da velocidade inicial de solubilização da matéria orgânica, até que seja atingido um estágio no qual é necessário um maior fornecimento de energia para que mais compostos sejam hidrolisados.

Segundo Lehninger (1980), os triacilgliceróis, família mais abundante de lipídios existentes, sofrem hidrólise somente quando submetidos à fervura com ácidos ou bases ou por ação de lipases. Já as cadeias polipeptídicas podem ser mais facilmente hidrolisadas quando submetidas a aquecimento com ácido ou base. Para a completa hidrólise de uma proteína é utilizado o aquecimento com ácido clorídrico 6 N em excesso, entre 100 e 120°C, por um período de 10 a 24 horas.

Diante desta afirmação, pode se supor que tratamentos térmicos brandos não são suficientes para hidrolisar moléculas complexas, tais como lipídios e proteínas.

Proteínas totais (ensaio TLS)

Buscando esclarecer quais substâncias são solubilizadas com a aplicação dos pré-tratamentos térmicos à temperaturas inferiores a 100°C, procedeu-se a realização de análises rápidas de determinação do teor de proteínas totais da fração solúvel das soluções tratadas.

Na Figura 5.4, a seguir, são apresentados os resultados para a determinação de proteínas totais para as amostras de lodo de esgoto sintético pré-tratadas termicamente. Os resultados geradores deste gráfico são mostrados no Apêndice A, item 9.

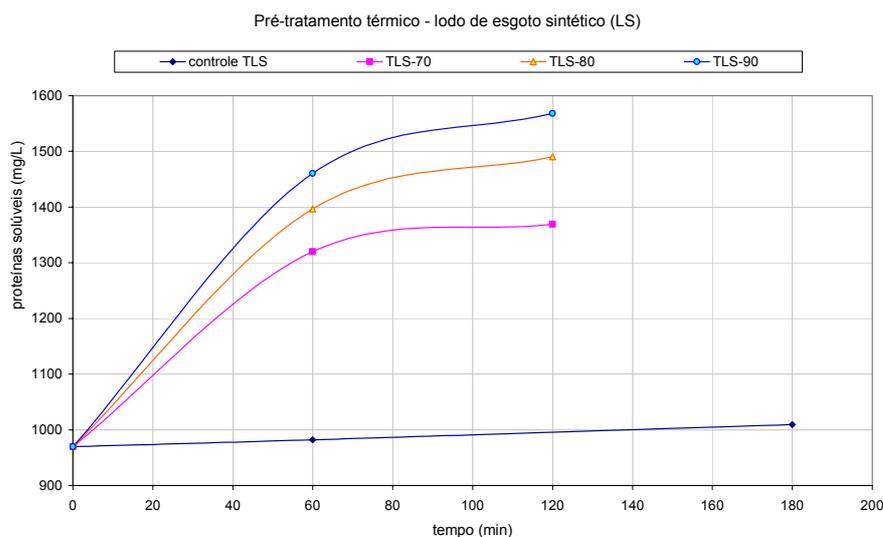


Figura 5.4. Proteínas totais (mg/L) do lodo de esgoto sintético LS submetido aos pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C)

Com um tempo de tratamento térmico de 60 minutos, o aumento de proteínas totais determinada na fração líquida das amostras de lodo de esgoto sintético foi de 36, 44 e 50%, respectivamente, para as temperaturas de 70, 80 e 90°C. O aumento para o controle foi de apenas 1% para o mesmo intervalo de tempo.

Os resultados determinados para os teores de proteínas totais na fração líquida dos lodos tratados apresentam a mesma relação que os valores de DQO discutidos anteriormente, isto é, o aumento do teor de proteínas totais solubilizadas varia em função do aumento de temperatura do pré-tratamento aplicado.

Estes resultados podem ser atribuídos principalmente à solubilização dos fragmentos de cadeias protéicas, mais fáceis de serem hidrolisadas. Os resultados para as soluções tratadas termicamente mostraram valores próximos a 1,5 g/L de proteínas totais, o que representa cerca de 25% do teor protéico da solução (5,6 g/L). Para o reator controle, os resultados encontrados ficaram próximos a 17% do conteúdo protéico da solução.

Ácidos orgânicos (ensaio TLS)

Ainda com o objetivo de melhor conhecer a ação do pré-tratamento térmico sobre a composição química dos substratos tratados, procedeu-se a realização de análises do teor de ácidos orgânicos na fração solúvel das soluções

de lodo de esgoto sintético, pois estes seriam os principais produtos formados durante a hidrólise dos lipídios.

Na Figura 5.5 são apresentados os resultados das determinações de ácidos orgânicos para o lodo de esgoto sintético tratado à temperaturas inferiores a 100°C. Os valores utilizados para a construção deste gráfico encontram-se no Apêndice A, item 10.

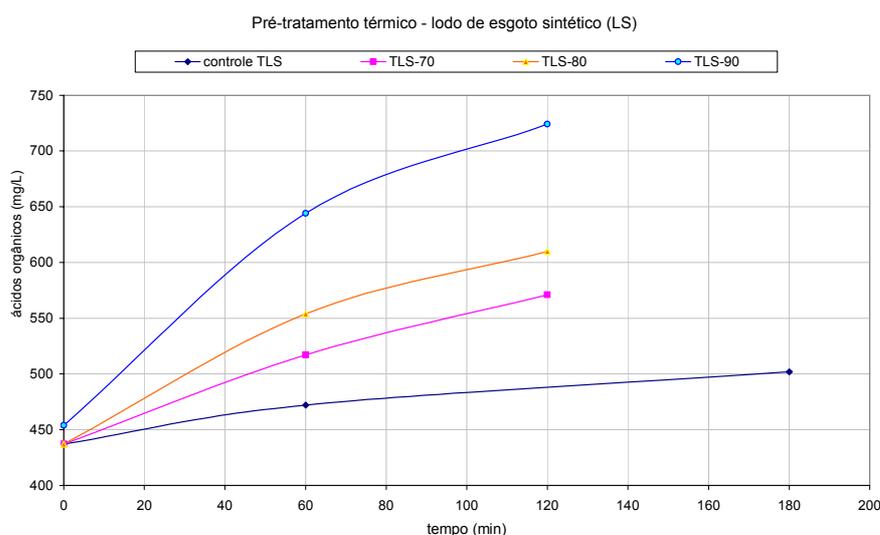


Figura 5.5. Ácidos orgânicos (mg/L) para as amostras de lodo de esgoto sintético LS tratadas termicamente (25 a 90°C)

Os teores de ácidos orgânicos para o lodo de esgoto sintético tratado termicamente são altos, pois neste caso, o resíduo utilizado (ração animal) apresenta alto teor de gorduras em sua composição, com 10% dos sólidos totais sob a forma de gorduras. A aplicação de calor à solução auxilia na hidrólise e solubilização de óleos e gorduras, liberando compostos com pesos moleculares menores, mais solúveis. Para os experimentos realizados, o incremento do teor de ácidos orgânicos foi de aproximadamente 18, 27 e 48% para os tratamentos a 70, 80 e 90°C por 60 minutos, respectivamente. O aumento no teor de ácidos orgânicos para a solução controle foi de apenas 8%.

Os resultados de solubilização dos ácidos orgânicos não evidenciam uma hidrólise intensa de lipídios visto que os valores obtidos para o pré-tratamento a 90°C durante 60 min, estão em torno de 0,65 g/L enquanto a composição da solução é de 5,6 g/L de lipídios totais, o que representa somente 11% do valor total. Vale

ressaltar ainda que o teor de ácidos orgânicos inicial do lodo de esgoto sintético já representava 7,8% da composição de óleos e gorduras da solução.

Pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas realizado nos ensaios preliminares

A seguir são apresentados os resultados para os pré-tratamentos enzimáticos utilizando uma mistura específica de enzimas, protease, celulase e lipase, realizados com lodo de esgoto sintético e misturas deste com resíduos de celulose, à uma temperatura de 55°C. As soluções de lodo utilizadas para os ensaios e a mistura de enzimas já foram descritas anteriormente.

Medidas de pH das soluções pré-tratadas foram realizadas no início e ao término do tratamento e os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. pH médio das soluções de lodo de esgoto sintético LS submetidas ao pré-tratamento enzimático

	pH inicial	pH final
Lodo de esgoto sintético – Branco ELS	6,40 (\pm 0,028)	6,32 (\pm 0,064)
Lodo de esgoto sintético – ELS	6,36 (\pm 0,057)	5,92 (\pm 0,042)
Lodo de esgoto sintético - 20% resíduo celulose – E20C	6,36 (\pm 0,049)	5,92 (\pm 0,035)
Lodo de esgoto sintético - 50% resíduo celulose – E50C	6,31 (\pm 0,021)	5,94 (\pm 0,057)
Resíduo celulose – EC	6,31 (\pm 0,028)	5,94 (\pm 0,035)
Branco de enzimas	5,91 (\pm 0,014)	5,69 (\pm 0,021)

Os resultados das medidas de pH apresentaram ligeira diminuição após o tratamento enzimático, sugerindo uma maior presença de substâncias de caráter ácido ao final do pré-tratamento.

Os resultados para a análise de DQO determinada na fração solúvel dos lodos de esgoto sintético e suas misturas com resíduos de celulose, submetidos ao pré-tratamento enzimático, são apresentados na Tabela 5.10. Os valores determinados para todos os ensaios desta série são apresentados no Apêndice A, itens 11 e 12.

Estes valores foram normalizados, isto é, para as soluções tratadas com a mistura de enzimas, procedeu-se um desconto no resultado da DQO determinada correspondente ao valor adicionado devido ao uso das enzimas. O valor usado para

a normalização foi de 685, equivalente à média da DQO solúvel determinada no ensaio com o reator branco de enzimas.

Tabela 5.10. Valores médios normalizados de DQO solúvel (mg DQO/L) para as soluções de lodos de esgoto sintético e misturas com resíduos de celulose submetidas ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas à temperatura de 55°C. Valor de DP entre parênteses

Resíduo tratado	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L) Sem enzimas (branco)	DQO (mg DQO/L) com enzimas
Lodo de esgoto sintético ELS	0	4.830 (± 70,7)	5.175 (± 84,9)
	15	5.140 (± 113,1)	9.255 (± 70,7)
	30	5.250 (± 42,4)	12.035 (± 56,6)
	60	5.450 (± 84,9)	15.415 (± 113,1)
	120	5.750 (± 56,6)	18.115 (± 212,1)
	180	5.900 (± 99,0)	19.555 (± 226,3)
	360	5.950 (± 127,3)	21.735 (± 240,4)
	480	6.040 (± 169,7)	21.815 (± 141,4)
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo de celulose E20C	0	-	4.235 (± 70,7)
	15	-	6.975 (± 99,0)
	30	-	10.035 (± 169,7)
	60	-	12.435 (± 183,8)
	120	-	15.295 (± 113,1)
	180	-	16.195 (± 84,9)
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo de celulose E50C	0	-	2.415 (± 28,3)
	15	-	4.335 (± 42,4)
	30	-	5.615 (± 56,6)
	60	-	7.615 (± 70,7)
	120	-	9.515 (± 127,3)
	180	-	10.855 (± 141,4)
Resíduo de celulose EC	0	-	0 (± 4,2)
	15	-	157 (± 5,7)
	30	-	167 (± 2,8)
	60	-	235 (± 11,3)
	120	-	342 (± 9,9)
	180	-	386 (± 12,7)
Branco de enzimas (enzimas e água deionizada)	0	-	0 (± 7,1)
	15	-	4 (± 11,3)
	30	-	18 (± 4,2)
	60	-	0 (± 4,2)
	120	-	0 (± 9,9)
	180	-	0 (± 5,7)
	240	-	0 (± 8,5)

O pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas, realizado a temperatura de 55°C, aplicado ao lodo de esgoto sintético e suas misturas com resíduo de celulose, apresenta bons resultados de hidrólise e solubilização da matéria orgânica como pode ser observado na Figura 5.6.

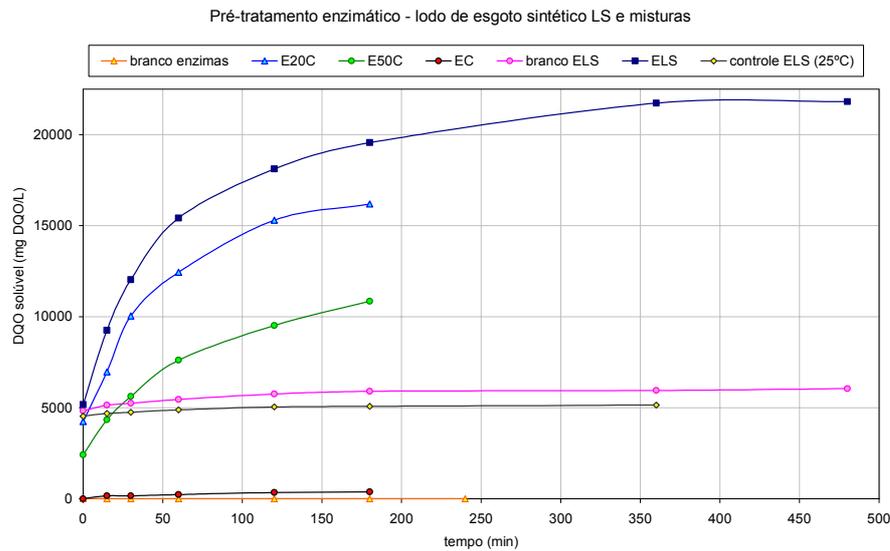


Figura 5.6. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas do lodo de esgoto sintético e misturas com celulose, à temperatura de 55°C (valores normalizados)

A curva de solubilização da matéria orgânica apresenta resultados crescentes em função do aumento do tempo de tratamento aplicado, sendo este aumento de solubilização mais acentuado na primeira hora do pré-tratamento.

Similarmente aos resultados obtidos para os pré-tratamentos térmicos, o aumento da concentração de celulose no meio tratado, leva a uma diminuição dos valores finais de solubilização, mesmo com a adição de celulase ao reator. Entretanto, comparando-se os resultados normalizados para a solução contendo somente resíduos de celulose tratada enzimaticamente e o controle à 25°C, observa-se que, para um tempo de tratamento de 60 minutos, a solubilização obtida com o pré-tratamento enzimático foi aproximadamente 2 vezes maior.

Ao se comparar diretamente os resultados de solubilização, em termos de DQO solúvel, para a amostra de lodo de esgoto sintético e o branco ELS, sem enzimas, observa-se o acentuado efeito hidrolítico conferido pela mistura de enzimas. Após um período de tratamento de 60 minutos, o valor de DQO solúvel

para a amostra tratada enzimaticamente é aproximadamente 3 vezes maior do que o resultado de DQO da fração solúvel na amostra sem enzimas.

O efeito de solubilização da matéria orgânica devido ao aquecimento à temperatura de 55°C pode ser observado comparando-se os resultados apresentados pelo reator branco ELS e pelo reator controle ELS. Os valores de solubilização mostrados pelo reator mantido a 55°C são ligeiramente maiores do que os resultados apresentados pelo reator controle. Após um período de 120 minutos de aquecimento, a diferença chega a ser cerca de 15%, evidenciando a contribuição do aquecimento no processo de solubilização da DQO das soluções em estudo.

De forma análoga à análise realizada anteriormente, procedeu-se a realização dos cálculos da *% de solubilização da DQO total* para o pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas. Estes valores são apresentados no Apêndice A, item 13.

Na Figura 5.7 é apresentada uma representação gráfica dos resultados da *% de solubilização da DQO total* para o lodo de esgoto sintético tratado enzimaticamente com uma mistura de enzimas.

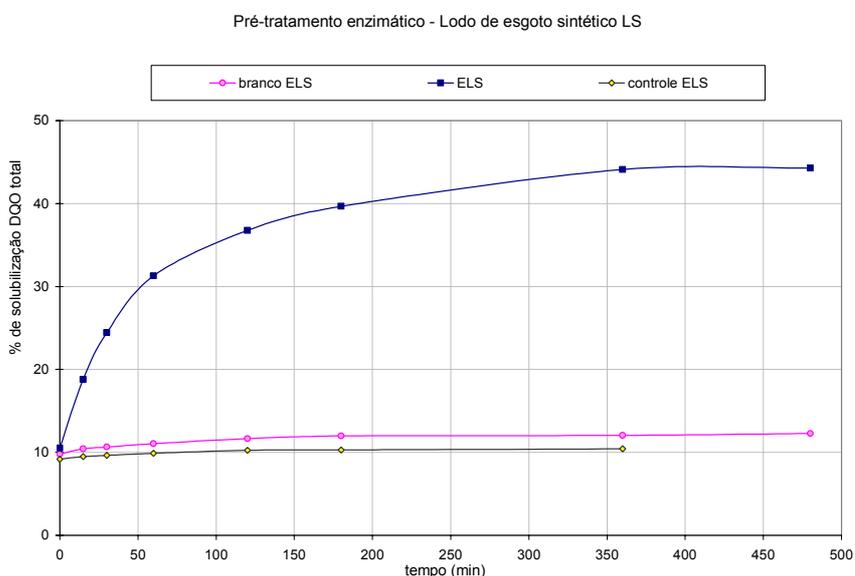


Figura 5.7. Solubilização da DQO total (%) para o lodo de esgoto sintético LS submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas à 55°C

Observa-se que o pré-tratamento enzimático aplicado ao lodo de esgoto sintético durante 60 minutos é capaz de hidrolisar e solubilizar cerca de 30% da DQO total, podendo atingir cerca de 40% com 6 horas de ensaio, enquanto a

amostra controle fornece uma solubilização de apenas 11% da DQO total. Estes resultados sugerem que a aplicação de um pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas se constitui em uma boa alternativa para o aumento de solubilização da matéria orgânica de lodos biológicos.

A mesma análise pode ser feita para as misturas de lodo de esgoto sintético e celulose, como para a solução contendo somente celulose, tratadas enzimaticamente com uma mistura de enzimas, à temperatura de 55°C. A Figura 5.8 apresenta um gráfico com os valores de % de solubilização da DQO total para a mistura com 20% de celulose, 50% de celulose e solução de resíduo de celulose.

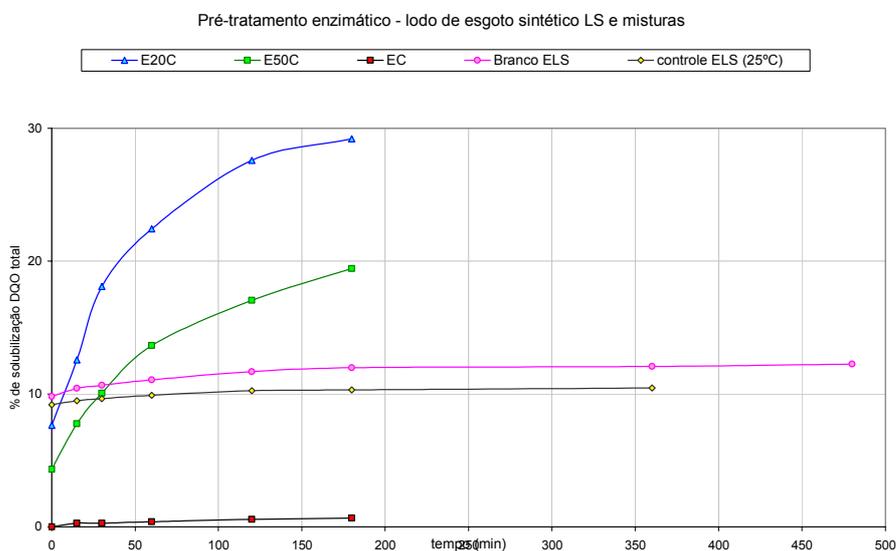


Figura 5.8. Solubilização da DQO total (%) para o lodo de esgoto sintético LS e resíduos de celulose submetidos ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas, à 55°C

Com base nos resultados observados, pode se afirmar que o pré-tratamento enzimático, nas condições dos experimentos, produziu maior hidrólise e solubilização para todas as amostras de lodo de esgoto sintético tratadas quando comparado aos pré-tratamentos térmicos. A % de solubilização da DQO total para a amostra de lodo de esgoto sintético tratada enzimaticamente (55°C por 60 min) foi de 31,3%, enquanto para as amostras tratadas termicamente a 70, 80 e 90°C por 60 min, foram de 13,2, 14,6 e 20,4%, respectivamente. As diferenças entre estas relações diminuem com o aumento da temperatura e tempo de aplicação do pré-tratamento térmico comprovando que os tratamentos com temperaturas mais altas são capazes de uma maior hidrólise e solubilização da matéria orgânica.

A ação das enzimas sobre a matéria orgânica do lodo de esgoto sintético é mais efetiva em virtude da presença em maior proporção de proteínas, polissacarídeos e lipídeos neste material, que são mais expostos às enzimas protease, lipase e celulase, enquanto o resíduo de celulose está sujeito apenas à ação da celulase, explicando os valores mais baixos para as misturas com maior concentração de resíduo de celulose.

O cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica evidencia a maior efetividade do pré-tratamento enzimático. Na Figura 5.9 são apresentadas curvas e valores calculados de forma similar aos realizados para o pré-tratamento térmico.

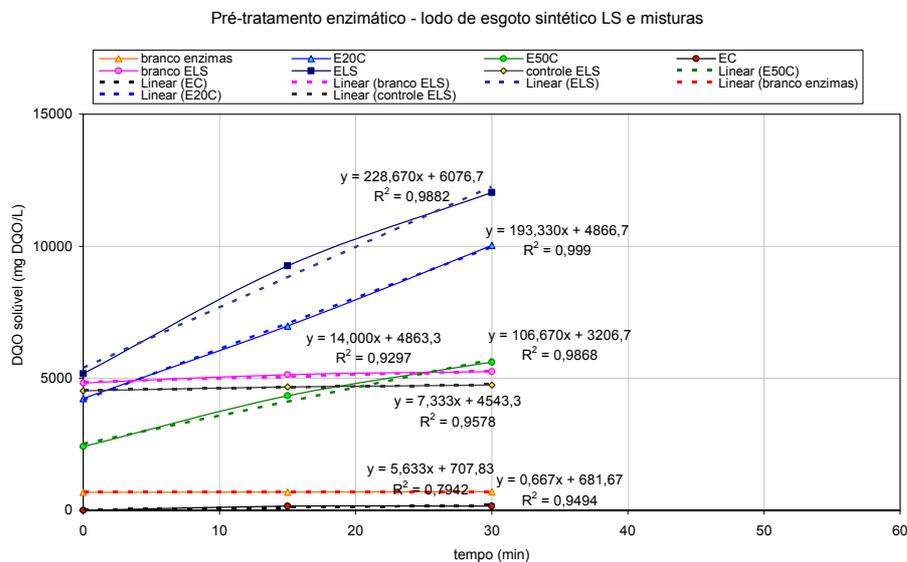


Figura 5.9. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) das soluções de lodo de esgoto sintético LS tratadas enzimaticamente, à 55°C

Os resultados para a velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica são resumidos na Tabela 5.11.

O valor encontrado para a velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica para o lodo de esgoto sintético tratado enzimaticamente é aproximadamente 36% maior do que o resultado para o lodo tratado termicamente a 90°C. Os resultados de velocidade obtidos com o pré-tratamento enzimático foram maiores que as velocidades alcançadas com o pré-tratamento térmico para todas as soluções de lodo de esgoto sintético e resíduo de celulose, indicando uma maior solubilização da matéria orgânica propiciada pela hidrólise enzimática.

Tabela 5.11. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) das soluções tratadas enzimaticamente à 55°C

Resíduo tratado e pré-tratamento	Velocidade inic. méd. solubilização (mg DQO/L.min)	
	sem enzimas	com enzimas
Lodo de esgoto sintético – LS	14,0	228,7
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo de celulose - E20C	-	193,3
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo de celulose - E50C	-	106,7
Resíduo de celulose – EC	-	5,6
Branco de enzimas (enzimas e água deionizada)	-	0,7
Lodo de esgoto sintético – LS Controle ELS – 25°C	7,3	-

Proteínas totais (ensaio ELS)

A determinação de proteínas totais para o lodo de esgoto sintético pré-tratado enzimaticamente foi realizada e os resultados são apresentados na Figura 5.10. Os resultados das análises encontram-se no Apêndice A, item 14.

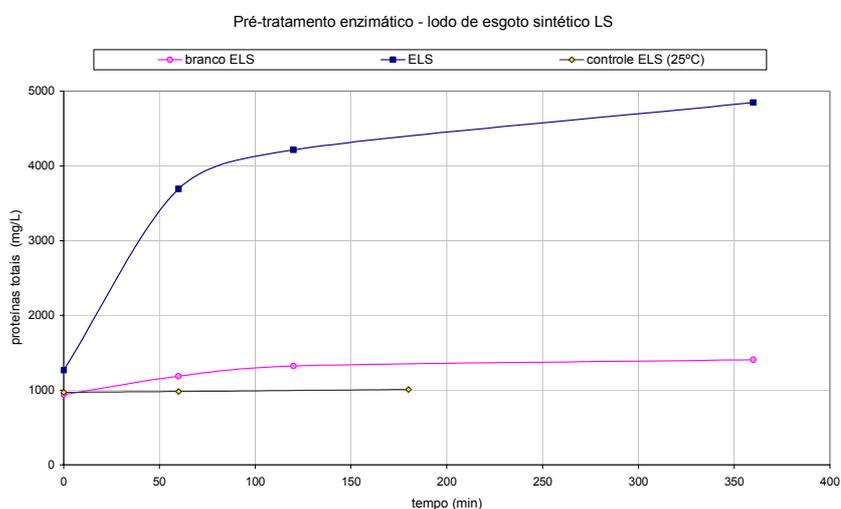


Figura 5.10. Valores de proteínas totais (mg/L) do lodo de esgoto sintético LS tratado enzimaticamente com uma mistura de enzimas, à 55°C

Analisando-se os resultados para as análises de proteínas totais verifica-se a efetividade do pré-tratamento enzimático sobre o lodo de esgoto sintético. Os valores para a amostra tratada enzimaticamente são quase 4 vezes maiores do que os valores encontrados para a amostra controle. Os resultados foram normalizados descontando-se o valor de 323,6 atribuído pela adição de enzimas (diferença entre

os valores no ponto zero do ensaio ELS, com enzimas e o branco ELS, sem enzimas), mas pode-se dizer que uma fração das determinações pode ser atribuída às enzimas adicionadas, já que as mesmas são constituídas basicamente por proteínas.

Em comparação ao tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C, o valor de proteínas totais obtido para a amostra tratada enzimaticamente por 60 minutos, foi de 3.369,2 mg/L enquanto para o tratamento térmico a 90°C por 60 minutos foi de apenas 1.460,4 mg/L, aproximadamente 2,3 vezes maior, comprovando a maior efetividade do pré-tratamento enzimático.

Descontado o acréscimo no teor de proteínas devido à adição de enzimas (0,3 g/L) tem-se que o pré-tratamento enzimático fornece resultados de proteínas solúveis aproximados de 4,0 g/L (para 120 minutos de tratamento) de uma solução contendo concentração de 11,7 g/L de proteínas totais, demonstrando a existência de hidrólise protéica. O valor encontrado para o ensaio branco ELS (sem enzimas, à 55°C) foi de apenas 1,3 g/L, muito próximo do resultado para o controle (à 25°C) que mostrou um valor aproximado de 1 g/L de proteínas totais.

Ácidos orgânicos (ensaio ELS)

As amostras de lodo de esgoto sintético submetidas ao pré-tratamento enzimático com uma mistura de enzimas foram analisadas quanto ao teor de ácidos orgânicos e os resultados são apresentados a seguir.

Na Figura 5.11 são mostrados os valores para as análises de ácidos orgânicos do lodo de esgoto sintético. Os resultados geradores deste gráfico são apresentados no Apêndice A, item 15.

O mesmo comportamento observado na análise dos resultados de DQO da fração solúvel e proteínas totais pode ser visto nos resultados de ácidos orgânicos do lodo de esgoto sintético com o pré-tratamento enzimático e mistura específica de enzimas, à 55°C. A amostra tratada enzimaticamente apresenta valores de ácidos orgânicos acentuadamente mais altos em comparação com a amostra controle. Com 60 minutos de tratamento o resultado foi 2,5 vezes maior do que o valor determinado para a amostra controle. Já o ensaio branco ELS (sem enzimas, à 55°C) apresentou um resultado apenas 16,7% maior em comparação à amostra controle para o mesmo tempo de acompanhamento.

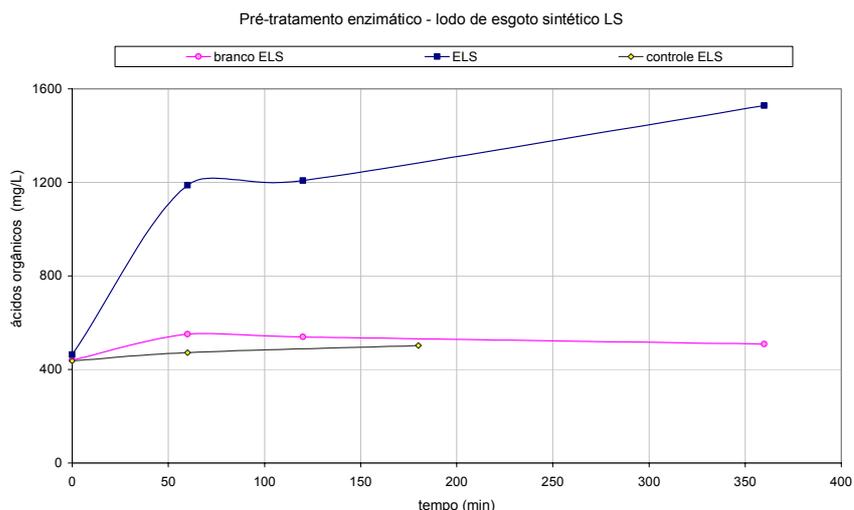


Figura 5.11. Ácidos orgânicos (mg/L) para o lodo de esgoto sintético LS submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura de enzimas e temperatura de 55°C

Em relação ao tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C, o pré-tratamento enzimático com 60 minutos de duração mostrou um resultado de ácidos orgânicos obtido foi de 1,2 g/L, valor aproximadamente 84% maior do que o tratamento à 90°C por 60 minutos (0,6 g/L).

Estes resultados comprovam a maior efetividade do tratamento enzimático na hidrólise e solubilização de matéria orgânica do lodo de esgoto sintético no que se refere aos ácidos orgânicos e justificam o decréscimo no valor do pH final das soluções tratadas enzimaticamente.

Em relação à composição total da solução, 5,6 g/L de óleos e gorduras, os valores de solubilização de lipídios alcançados no pré-tratamento enzimático foram de aproximadamente 20% enquanto o controle mostrou uma solubilização de cerca de 9% do valor total.

Observa-se que, tanto para os resultados de proteínas solúveis, como para os valores de ácidos orgânicos, com o pré-tratamento enzimático os valores seguem aumentando com o aumento do tempo de tratamento. Este comportamento deve continuar até se atingir o ponto de saturação das enzimas (formação do complexo substrato-enzima), a partir do qual a hidrólise enzimática passa a se estabilizar, e posteriormente, diminuir com a inativação ou perda de atividade das enzimas.

Ensaio de biodegradabilidade realizados nos ensaios preliminares

Seguindo a norma alemã *DIN 38414*, foram realizados ensaios com substratos do tipo lodo de esgoto sintético, tratados térmica e enzimaticamente utilizando o aparelho *Eudiometer*.

Os resultados para os ensaios de lodo de esgoto sintético avaliados são apresentados na Figura 5.12.

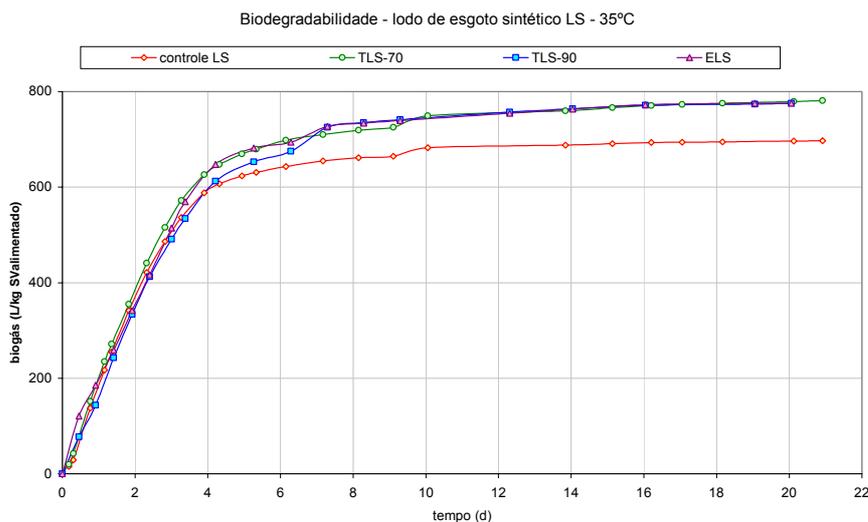


Figura 5.12. Produção de biogás (L/kg SV_{alim}), em digestão anaeróbia mesofílica, usando como substratos as amostras de lodo de esgoto sintético pré-tratadas (TLS-70, TLS-90, ELS com tempo de tratamento de 60 minutos)

Os resultados médios para a produção de biogás utilizando como substratos as amostras de lodo de esgoto sintético pré-tratadas, ao final de 20 dias de monitoramento, sob condições de digestão anaeróbia mesofílica, são apresentados na Tabela 5.12, a seguir.

Tabela 5.12. Resultados médios do fator de produção de gás (L biogás/kg SV_{alim}) das amostras de lodo de esgoto sintético LS após pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C e com uma mistura específica de enzimas – Digestão anaeróbia mesofílica (35°C)

Amostra	Fator de produção biogás (L/kg SV_{alim})
Controle TLS*	696,88
TLS-70	781,23
TLS-90	775,65
ELS	775,31

* T= pré-tratamento térmico; LS= lodo de esgoto sintético; E= pré-tratamento enzimático; 70 e 90= temperaturas do pré-tratamento térmico

Analisando os resultados médios obtidos para os experimentos de biodegradabilidade, observa-se que os fatores de produção de gás para os substratos submetidos aos pré-tratamentos foram aproximadamente 11 a 12% maiores do que o controle, o que pode ser justificado pelo incremento da *% de solubilização da DQO total* obtida com os pré-tratamentos do lodo de esgoto sintético.

Fica evidenciado que a hidrólise e solubilização da matéria orgânica das amostras de lodo de esgoto sintético obtidas devido aos pré-tratamentos não implicam necessariamente em um aumento da biodegradabilidade do resíduo. Os substratos pré-tratados apresentam velocidades iniciais de produção de biogás semelhantes ao controle, mesmo apresentando maiores teores de matéria orgânica solubilizada (13,2%, 20,4% e 31,3%, respectivamente, para as amostras tratadas à 70°C, 90°C e enzimaticamente). O valor de *% de solubilização* para o controle TLS (25°C) usado nos ensaios é de apenas 9,9%.

Na Tabela 5.13 são apresentadas alguns dados relativos ao ensaio de biodegradabilidade do lodo de esgoto sintético, em condições mesofílicas, para uma análise mais detalhada.

Tabela 5.13. Análise dos resultados do ensaio de biodegradabilidade de lodos de esgoto sintético pré-tratados térmica e enzimaticamente

	Controle ELS	TLS-90	ELS
DQO total			
- inicial (mg/L)	21.912	22.048	23.342
- final (mg/L)	14.575	14.750	15.100
- consumo (mg)	2.935	2.919	3.277
- consumo (%)	33,5	33,1	35,1
Sólidos voláteis			
- inicial (g/L)	14,999	15,104	13,625
- final (g/L)	8,980	9,210	9,140
- consumo (g)	2,5156	2,5510	1,9568
- consumo (%)	41,9	42,2	35,9
Biogás produzido (mL)	1.325	1.278	1.260
mL biogás/mg DQOt consumido	0,451	0,438	0,384
mL biogás/g SV consumido	526,7	501,0	643,9

Observa-se que os resultados para a amostra controle e para a amostra tratada a 90°C por 60 minutos são bastante similares, tanto para os valores de

consumo como para os valores finais de DQO e SV, sugerindo ambas estarem com as mesmas condições de estabilização. Já para o substrato tratado enzimaticamente, verifica-se uma maior destruição da DQO total e uma menor redução do teor de SV. Entretanto, as características finais para os lodos de esgoto sintético estabilizados quanto ao seu conteúdo de sólidos voláteis são semelhantes para todas as amostras testadas.

Estas diferenças podem não ser significativas visto que são pequenas e pelo fato dos ensaios biológicos apresentarem especificidades que conduzem à existência de algumas dificuldades para a sua realização. A constante variação das características do inóculo, a dificuldade de se obter uma correta homogeneização da amostra e os pequenos volumes de substratos utilizados são algumas variáveis que se constituem em prováveis fontes de erros.

Segundo Lin *et al* (1999), os valores citados em literatura para a produção de metano, considerados representativos, ficam entre 490 e 730 mL CH₄/g SV_{consumido}. Considerando um valor médio de 65% de metano na composição do biogás, o resultados de mL biogás/g SV_{consumido} apresentados na Tabela 5.13 podem ser convertidos e comparados com os valores citados pelos autores. Para o substrato pré-tratado termicamente, TLS-90 / 60 min, o valor seria de 325,7 mL CH₄/g SV_{consumido} e para a amostra tratada enzimaticamente, ELS / 60 minutos, 418,5 mL CH₄/g SV_{consumido}, ambos abaixo da faixa de produção citada por Lin e colaboradores.

Metcalf e Eddy (1991), citam como valores mais comumente encontrados para a produção de biogás a partir do consumo de 1 kg de sólidos voláteis, resultados na faixa de 0,75 a 1,12 m³ biogás/kg SV_{consumido} (750 a 1120 mL biogás/g SV_{consumido}). Os resultados obtidos para todas as amostras utilizadas no experimento também ficam muito aquém destes valores.

5.2. Pré-tratamento térmico

Como citado anteriormente, os ensaios de tratamento térmico foram realizados em uma série utilizando temperaturas abaixo de 100°C, tendo como substrato o lodo biológico proveniente da estação de tratamento de Theuern que utiliza o processo de lodos ativados, denominado LT e uma outra série com temperaturas superiores a 100°C, usando como substrato lodo proveniente da

estação de tratamento de efluentes da empresa Perdigão, unidade Videira – SC, denominado LP, gerado em processos de lodos ativados.

Caracterização das amostras utilizadas

As amostras de lodos biológicos foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos e os resultados são apresentados na Tabela 5. 14.

Tabela 5.14. Teor de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) dos lodos biológicos usados na realização dos ensaios de pré-tratamento térmico

Amostra	ST (g/L)	SV (g/L)
Lodo biológico LT	2,9 (\pm 0,19)*	1,9 (\pm 1,66)
Lodo biológico LP	9,9 (\pm 1,67)	6,8 (\pm 1,14)

*Valores de desvio padrão – DP entre parênteses

O lodo biológico LT proveniente da estação de tratamento de Theuern apresentou valores de sólidos totais bem abaixo de valores médios citados em literatura. Segundo Metcalf e Eddy (1991), lodos biológicos apresentam, geralmente, valores de sólidos totais entre 0,83 e 1,16% sendo 59 a 88% destes, compostos por sólidos voláteis.

A amostra de lodo biológico LP proveniente da empresa Perdigão mostrou características de sólidos dentro das faixas mencionadas por Metcalf e Eddy, 1% de sólidos totais com 68,6% destes sob a forma de sólidos voláteis.

Os valores de DQO total para os lodos biológicos testados foram determinados e são apresentados na Tabela 5.15. Os resultados utilizados para a construção desta tabela encontram-se no Apêndice B, item 1.

Tabela 5.15. Valores de DQO total das soluções dos lodos biológicos submetidas aos pré-tratamentos térmicos

Amostras	DQO total (mg DQO/L)
Lodo biológico LT	3.012 (\pm 31,1)*
Lodo biológico LP	10.190,3 (\pm 426,07)

*Valores de DP entre parênteses

Pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C

Os resultados médios de solubilização da matéria orgânica para os ensaios de pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C do lodo biológico LT são apresentados na Tabela 5.16. Os valores obtidos pelas análises de todos estes ensaios são mostrados no Apêndice B, item 2.

Tabela 5.16. Valores de DQO solúvel (mg DQO/L) do lodo biológico LT tratado termicamente à 70, 80 e 90°C

Resíduo tratado	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)			
		25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo biológico TLT	0	104,0 ± 2,83	101 ± 1,4	107 ± 1,4	104 ± 2,8
	15	123,0 ± 2,83	402 ± 4,2	480 ± 5,7	597 ± 4,2
	30	125,0 ± 1,41	563 ± 4,2	654 ± 4,2	744 ± 4,2
	60	126,0 ± 4,24	686 ± 7,1	771 ± 2,8	844 ± 7,1
	120	122,0 ± 2,83	809 ± 5,7	903 ± 4,2	974 ± 8,5
	180	101,0 ± 4,24	-	-	-
	360	91,2 ± 1,13	-	-	-

Na Figura 5.13 é apresentada a visualização dos resultados de DQO da fração solúvel nas amostras de lodo biológico submetidas aos pré-tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 100°C.

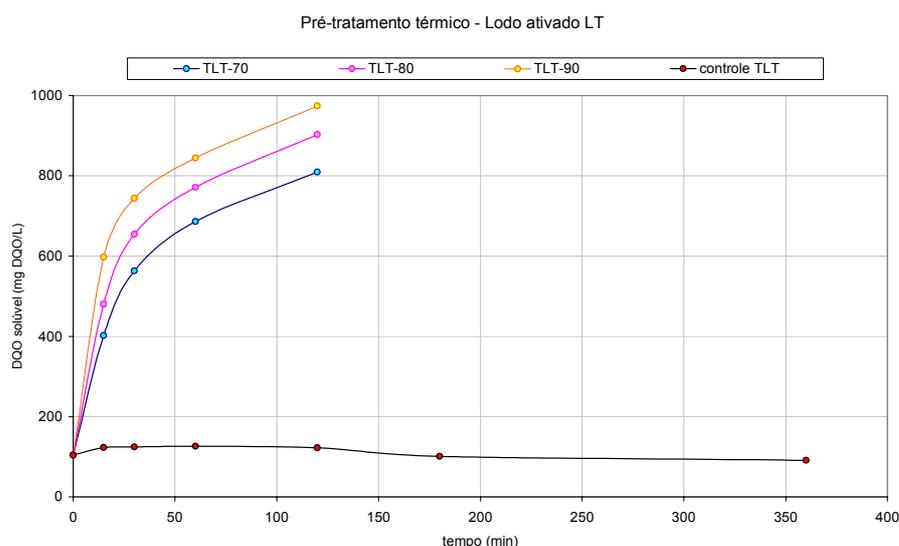


Figura 5.13. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para os pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C) das amostras de lodo biológico LT

O mesmo comportamento observado para os pré-tratamentos térmicos com lodos de esgoto sintético e resíduos de celulose pode ser observado para o lodo biológico LT tratado termicamente à temperaturas abaixo de 100°C. Os resultados mostram um aumento da solubilização de matéria orgânica em função do aumento da temperatura do tratamento.

O pré-tratamento térmico do lodo biológico LT resultou em valores de DQO da fração solúvel muito mais altos do que o valor inicial ou o valor da solução controle para o mesmo período de aquecimento. Os aumentos de solubilização da matéria orgânica em relação ao controle foram superiores a 5 vezes para os tratamentos a 70, 80 e 90°C e um tempo de tratamento de 60 minutos.

Os valores de DQO da fração solúvel também aumentam em função do tempo de tratamento térmico a uma mesma temperatura.

Estes resultados são bastante interessantes, pois demonstram que para o substrato de interesse prático, o lodo biológico, a solubilização da matéria orgânica com tratamentos térmicos a temperaturas abaixo de 100°C é efetiva.

Deve-se ressaltar que a amostra de lodo biológico LT usada para os experimentos apresentou valores muito baixos de sólidos (0,3 %), pois foi coletada antes do processo de adensamento, o que justifica os baixos valores de DQO obtidos.

Os valores de pH medidos no início e ao final do pré-tratamento térmico são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. pH médio das soluções de lodo biológico LT tratadas termicamente à temperaturas inferiores a 100°C

	pH inicial	pH final
Lodo biológico – Controle TLT	7,17 (\pm 0,049)	7,27 (\pm 0,042)
Lodo biológico – TLT-70	6,98 (\pm 0,021)	6,74 (\pm 0,057)
Lodo biológico – TLT-80	6,99 (\pm 0,014)	6,47 (\pm 0,049)
Lodo biológico – TLT-90	6,96 (\pm 0,028)	8,38 (\pm 0,035)

O lodo submetido aos pré-tratamentos à 70 e 80°C apresentou um leve declínio no valor do pH final. Entretanto, para as amostras tratadas à 90°C, o valor de pH obtido após o tratamento foi ligeiramente mais alto. Este ligeiro aumento no pH pode ser atribuído ao rompimento de ligações peptídicas existente entre os

diversos aminoácidos constituintes de proteínas e peptídeos devido à temperatura de tratamento mais alta. Durante a hidrólise da ligação peptídica há liberação de íons amônio os quais apresentam caráter básico ($pK' = 9,25$) e levam a um aumento do valor de pH da solução.

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados da *% de solubilização da DQO total* obtidos com os pré-tratamentos térmicos aplicados ao lodo biológico LT. Os valores utilizados para a construção deste gráfico são apresentados no Apêndice B, item 3.

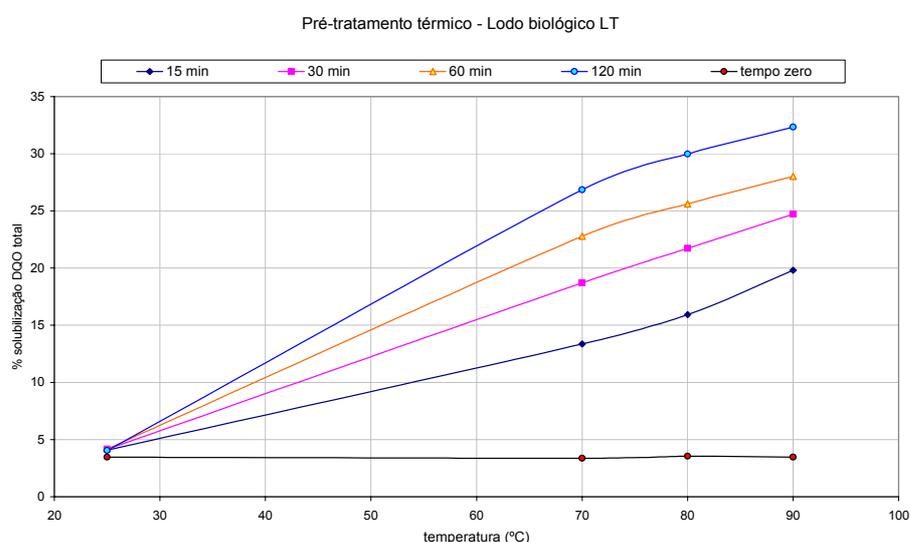


Figura 5.14. Solubilização da DQO total (%) para as amostras de lodo biológico LT submetidas aos pré-tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 100°C

Os valores de *% de solubilização da DQO total*, para o tempo de 60 minutos de pré-tratamento, das amostras de lodo biológico LT foram de 22,8, 25,6 e 28,0%, respectivamente, para as temperaturas de 70, 80 e 90°C. De forma similar aos resultados do tratamento do lodo de esgoto sintético, o pré-tratamento térmico realizado à temperatura de 90°C foi o mais efetivo. A *% de solubilização da DQO total* apresentada pelo controle com 60 minutos de monitoramento foi de apenas 4,2%.

Para o substrato lodo biológico LT, o aumento do tempo de tratamento produz aumentos significativos nos resultados de solubilização da matéria orgânica, assim como o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico. Contrária à tendência apresentada pelo tratamento do lodo de esgoto sintético que indicava resultados muito maiores de solubilização da matéria orgânica para temperaturas

superiores a 90°C, o pré-tratamento térmico do lodo biológico LT mostra uma tendência a aumentos mais suaves de solubilização com o aumento das temperaturas de tratamento acima de 90°C. Este comportamento pode ser explicado pelo baixo teor e pela qualidade de sólidos presentes no substrato. O aquecimento à temperatura de 90°C solubiliza mais rapidamente a matéria orgânica disponível mas o aumento desta solubilização é limitado pela escassez de matéria orgânica capaz de ser hidrolisada e solubilizada nestas condições.

A seguir são apresentados os resultados da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica para os pré-tratamentos térmicos estudados (Figura 5.15 e Tabela 5.18).

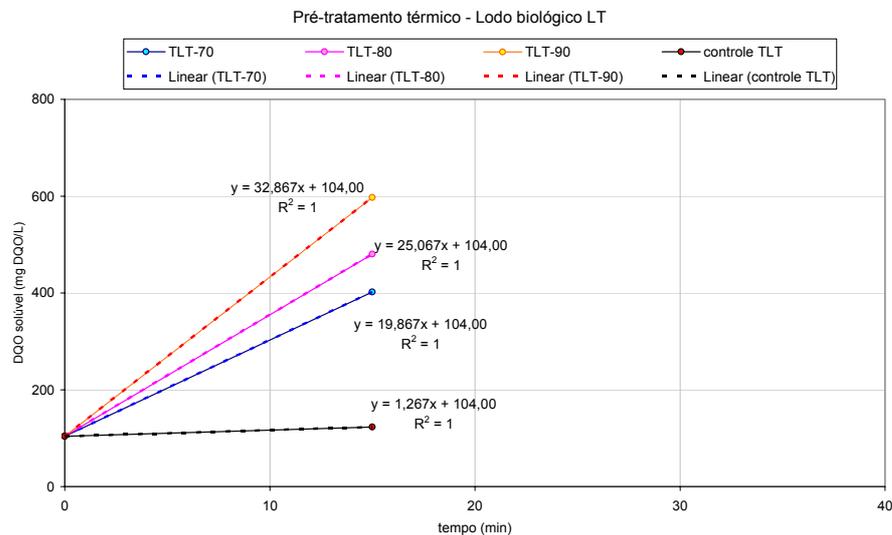


Figura 5.15. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LT tratado termicamente (25 a 90°C)

Tabela 5.18. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LT tratado termicamente (25 a 90°C)

Resíduo tratado	Velocidade inic. méd. solubilização (mg DQO/L.min)			
	25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo biológico – TLT	1,3	19,9	25,1	32,9

Observa-se que a velocidade inicial média de solubilização aumenta à medida que se aumenta a temperatura do pré-tratamento sugerindo que o uso de

temperaturas mais altas diminui o tempo de tratamento necessário para se atingir o mesmo grau de solubilização da matéria orgânica presente no lodo. Entretanto, vale ressaltar que a aplicação de tratamentos com temperaturas mais altas também aumenta a fração da matéria orgânica possível de ser hidrolisada e solubilizada visto que mais energia é fornecida ao sistema.

Proteínas totais (ensaio TLT)

As proteínas são importantes componentes dos lodos biológicos visto que estes são constituídos basicamente por água e biomassa. Segundo Metcalf e Eddy (1991), o teor de proteínas para lodos biológicos gerados em processos de lodos ativados, varia entre 32 e 41% dos sólidos totais.

A análise de proteínas tem sido estudada como um uma forma mais fácil e rápida para se avaliar a degradação do material orgânico em lodos do que o chamado *grau de desintegração*. Segundo Schmitz, *et al* (2000), em 1996, Muller propôs um coeficiente para mensurar a eficiência de tratamentos de desintegração de lodos usando como referência a desintegração química através do tratamento da amostra com adição de solução de NaOH, 1 M, na proporção de 1:2, durante 10 minutos, a 90°C. Em seu estudo, Schmitz e colaboradores verificaram que a análise de proteínas apresenta melhor correlação com a produção de gás do que o grau de desintegração, proposto por Muller, além de apresentar as vantagens de ser um método mais rápido e mais barato.

Visando um melhor entendimento do pré-tratamento a temperaturas inferiores a 100°C para o lodo biológico foram realizadas análises do teor de proteínas totais na fração solúvel durante os tratamentos.

Os resultados de proteínas totais para os pré-tratamentos térmicos do lodo biológico LT são apresentados na Figura 5.16. Os valores utilizados para a construção deste gráfico são mostrados no Apêndice B, item 4.

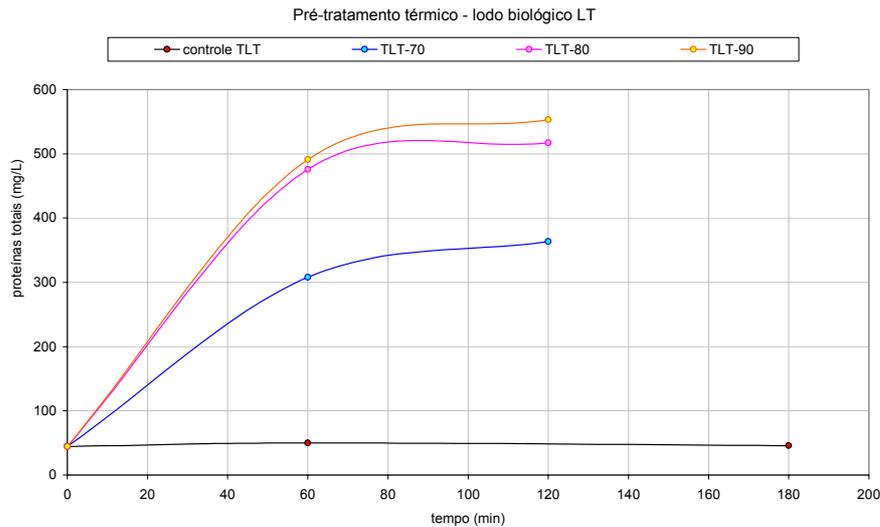


Figura 5.16. Proteínas totais (mg/L) do lodo biológico LT submetido aos pré-tratamentos térmicos (25 a 90°C)

Com este tipo de substrato, lodo biológico LT, o aumento do teor de proteínas totais na fração solúvel chegou a ser cerca de 10 vezes o valor inicial para o pré-tratamento a 90°C por 60 minutos, enquanto o controle apresentou um aumento de apenas 12% para o mesmo intervalo de tempo. Para as amostras tratadas a 70 e 80°C durante 60 minutos, os aumentos foram de aproximadamente 6 e 9,5 vezes o valor inicial, comprovando o efeito dos pré-tratamentos térmicos na hidrólise e solubilização da matéria orgânica presente na amostra de lodo biológico.

Nah *et al* (2000) estudando o pré-tratamento mecânico de lodo biológico por meio de jatos contra uma placa de metal, obtiveram resultados de solubilização de DQO da ordem de cinco vezes o valor inicial e um incremento do teor de proteínas de aproximadamente 2,5 vezes. Segundo os autores, as proteínas são os principais constituintes das células animais o que justifica o aumento paralelo entre os valores dos parâmetros de DQO solúvel, $\text{NH}_3\text{-N}$ e proteínas.

Os valores encontrados para o teor de proteínas totais no lodo biológico LT tratado termicamente estão em torno de 0,5 g/L o que representa 16,7% do teor de sólidos totais do lodo biológico LT (3 g/L ST).

Segundo Metcalf e Eddy, o teor de proteínas para lodos biológicos provenientes de estações de tratamento que utilizam o processo de lodos ativados, está entre 0,96 e 1,23 g/L. Supondo que este lodo biológico LT se enquadre nesta faixa, pode-se dizer que o pré-tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C

é capaz de solubilizar entre 40 a 50% do teor de proteínas totais do lodo biológico LT, nas condições utilizadas para a realização dos ensaios.

Ácidos orgânicos (ensaio TLT)

Os ácidos orgânicos são geralmente provenientes da degradação de óleos e gorduras, quimicamente definidos como glicerídeos, isto é, ésteres de glicerol com ácidos graxos.

Em virtude do teor de ácidos orgânicos em meio aquoso estar relacionado aos óleos e gorduras, o aumento destes compostos pode ser um bom indicativo da hidrólise das substâncias lipídicas presentes no meio.

Na Figura 5.17 são apresentados os resultados da análise de ácidos orgânicos para os tratamentos térmicos do lodo biológico. Os valores usados para a construção deste gráfico são mostrados no Apêndice B, item 5.

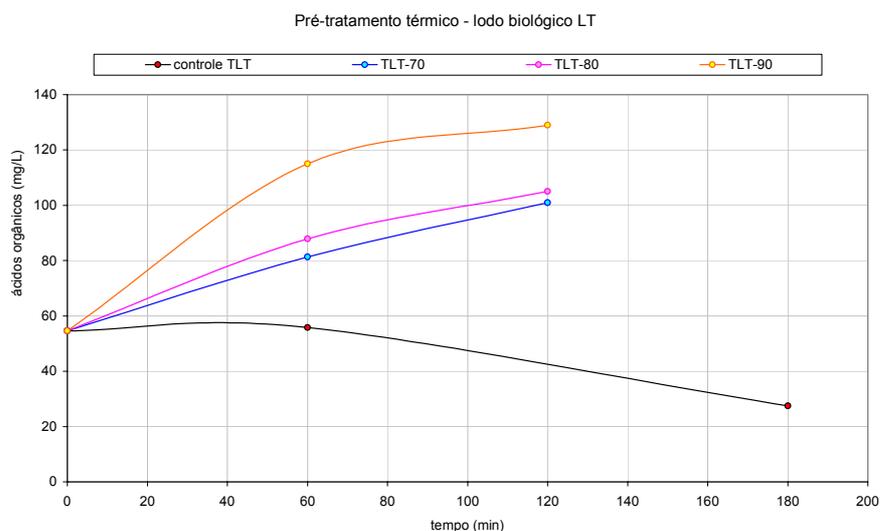


Figura 5.17. Ácidos orgânicos (mg/L) para o lodo biológico LT tratado termicamente (25 a 90°C)

Para um período de tratamento de 60 minutos, os valores para as determinações de ácidos orgânicos do lodo biológico pré-tratado termicamente foram da ordem de 49, 61 e 110%, para as temperaturas de 70, 80 e 90°C, respectivamente. Os valores de ácidos orgânicos aumentam em função do aumento do tempo de tratamento térmico e mais acentuadamente com o aumento da temperatura de tratamento. Estes acréscimos no teor de ácidos orgânicos podem ser

explicados pela ação do calor sobre compostos orgânicos presentes nos aglomerados existentes no lodo biológico, que são degradados, liberando assim, moléculas de baixo peso molecular como os ácidos orgânicos de cadeia curta, que apresentam maior grau de solubilidade em água.

A determinação de ácidos orgânicos para a amostra controle após 180 minutos de acompanhamento mostrou uma diminuição do teor inicial que pode ser explicado pela possível volatilização dos ácidos orgânicos de menor peso molecular devido à constante agitação da amostra por um prolongado período de tempo.

Os resultados para o teor de ácidos orgânicos encontrado ao final do pré-tratamento térmico do lodo biológico LT são de aproximadamente 100 mg/L, valor este muito abaixo dos teores considerados característicos. Segundo Metcalf e Eddy (1991), os valores característicos para ácidos orgânicos em lodos biológicos gerados em processos de lodos ativados estão entre 1.100 e 1.700 mg/L medidos em ácido acético.

Pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C

O pré-tratamento térmico do lodo biológico LP à temperaturas superiores a 100°C utilizando banho de óleo de silicone foi realizado às temperaturas de 120 e 140°C e os resultados da solubilização da DQO medidos na fração solúvel do lodo tratado são apresentados na Tabela 5.19. Os valores usados para a construção desta tabela são mostrados no Apêndice B, item 6.

Tabela 5.19. Valores de DQO solúvel (mg DQO/L) do lodo biológico LP tratado termicamente à temperaturas superiores a 100°C

Resíduo tratado	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)		
		25°C (controle)	TLP-120*	TLP-140
Lodo biológico LP	0	824,4 (± 51,97)	776,7 (± 141,14)	808,5 (± 95,48)
	15	919,9 (± 36,75)	1.922,4 (± 31,82)	2.240,6 (± 80,09)
	30	1.031,3 (± 80,09)	3.259,0 (± 131,22)	3.561,4 (± 51,97)
	60	1.079,0 (± 51,97)	4.309,2 (± 60,94)	4.643,4 (± 116,21)

* T = pré-tratamento térmico; LP = lodo biológico proveniente da empresa Perdigão; 120 e 140 = temperaturas do pré-tratamento

Com o intuito de se verificar outra técnica de aquecimento para a hidrólise do lodo biológico LP, estudou-se um tratamento térmico com uma temperatura superior a 100°C, realizado em autoclave a 121°C e pressão de 1 kgf/cm².

Os resultados médios obtidos nestes ensaios realizados em autoclave são apresentados a seguir, na Tabela 5.20. Os valores usados para a construção desta tabela são mostrados no Apêndice B, itens 6 e 7.

Tabela 5.20. Valores de DQO (mg DQO/L) do pré-tratamento térmico realizado à 121°C e pressão de 1 kgf/cm² (autoclave) para o lodo biológico LP

Amostras de lodo biológico	DQO total (mg/L)	DQO solúvel (mg/L)
Controle TLP-A*	10.230,3 (± 36,98)	834,6 (± 13,15)
TLP-A15	9.783,3 (± 70,78)	3.654,5 (± 109,04)
TLP-A30	9.998,4 (± 27,65)	3.845,7 (± 94,75)
TLP-A60	10.080,3 (± 94,75)	4.002,3 (± 37,90)

* T = pré-tratamento térmico; LP = lodo biológico proveniente da empresa Perdigão; A = autoclave; 15, 30 e 60 = tempo de tratamento

A DQO total foi determinada no início e no final do pré-tratamento para os diferentes tempos de tratamento térmico realizado a 121°C e pressão de 1kgf/cm², na autoclave. Observa-se que os valores de DQO total mantêm-se praticamente constantes durante a realização dos experimentos, visto que os reatores foram mantidos fechados e apenas uma pequena fração da matéria orgânica pode ter sofrido volatilização ou mineralização durante o pré-tratamento nestas condições.

O gráfico da Figura 5.18 mostra os resultados de solubilização da matéria orgânica atingidos com os pré-tratamentos térmicos usando temperaturas superiores a 100°C.

Para as condições de experimento usadas no pré-tratamento realizado na autoclave, nota-se um comportamento diferente dos demais pré-tratamentos térmicos quanto à solubilização da matéria orgânica das amostras tratadas. Um tratamento com apenas 15 minutos é suficiente para solubilizar praticamente toda uma parte da DQO total que parece estar mais *disponível*, a qual, mesmo com o aumento do tempo de tratamento, sofre apenas uma pequena variação (cerca de 5%). Pode-se afirmar que com o pré-tratamento térmico a 121°C e pressão de 1kgf/cm², realizado em autoclave, aproximadamente 36% da DQO total encontrada

na amostra de lodo biológico pode ser hidrolisada e solubilizada com um tempo de tratamento de 15 minutos.

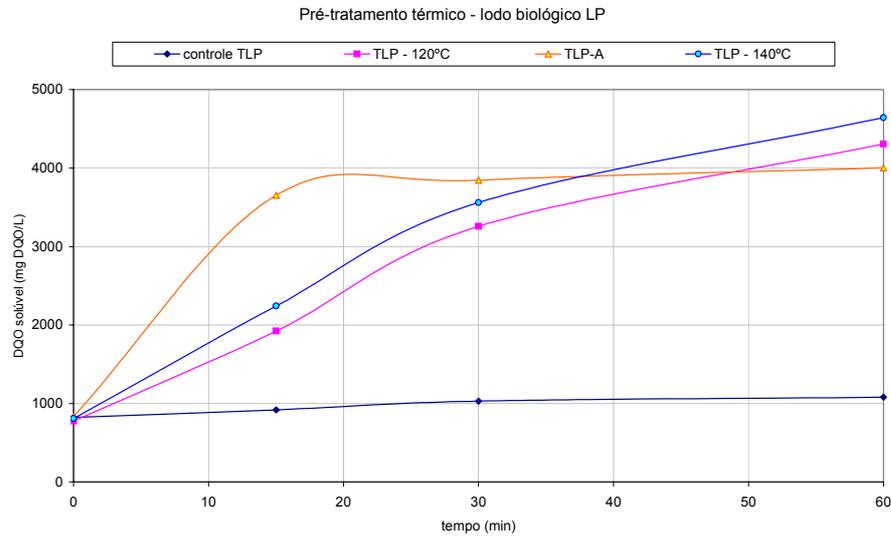


Figura 5.18. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para os pré-tratamentos térmicos à temperaturas superiores a 100°C do lodo biológico LP

Já os resultados dos ensaios realizados em banho de óleo aquecido mostram um aumento da solubilização da matéria orgânica mais gradativo e constante com o aumento do tempo de tratamento, ocorrendo também um aumento maior na solubilização das substâncias presentes no lodo biológico com o aumento da temperatura de tratamento.

A amostra controle mantida a 25°C, não apresentou alterações significativas nos valores de DQO da fração solúvel avaliados durante todo o período de acompanhamento do ensaio (120 minutos).

Procedendo da mesma forma usada para a análise dos dados utilizada para os pré-tratamentos térmicos à temperaturas inferiores a 100°C, são apresentados na Figura 5.19 os resultados para a % de solubilização da DQO total das amostras tratadas nesta série de ensaios. Os valores usados para a construção deste gráfico encontram-se no Apêndice B, item 8.

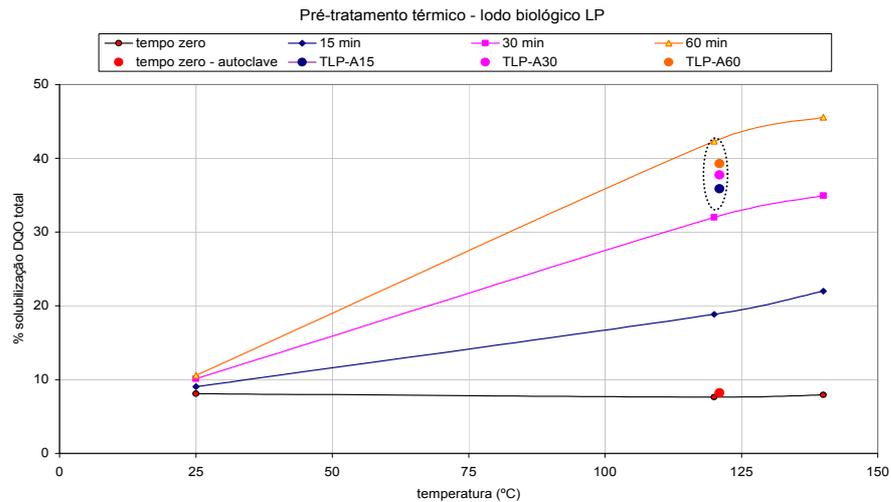


Figura 5.19. % de solubilização da DQO total para o lodo biológico LP tratado termicamente à temperaturas superiores a 100°C

A análise dos valores de % de solubilização da DQO total confirma que a ação do tratamento térmico a 121°C é mais efetiva nos primeiros 15 minutos, e que a aplicação de tratamentos mais prolongados não aumenta significativamente os resultados de hidrólise e solubilização da matéria orgânica contidas nos lodos tratados, fornecendo resultados muito próximos de solubilização (pontos assinalados na Figura 5.19).

Já para o pré-tratamento realizado em banho de óleo aquecido, os valores de % de solubilização da DQO total aumentam significativamente com o aumento do tempo de tratamento, sugerindo maiores resultados de solubilização com o aumento do tempo de tratamento ou da temperatura de tratamento.

Segundo alguns estudos de pré-tratamento térmico de lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados, a temperatura ótima para uma melhor solubilização da matéria orgânica é de 175°C, considerando uma posterior digestão anaeróbia do lodo tratado. Acima desta temperatura, tem sido relatada a formação de compostos refratários, não disponíveis para uma posterior biodegradação (Neyens e Baeyens, 2003).

Li e Noike (1992) concluíram em seu estudo, que as melhores condições para o pré-tratamento de lodos biológicos provenientes de estações de tratamento que usam o processo de lodos ativados, são uma temperatura de 170°C e tempo de aquecimento entre 30 e 60 minutos para uma otimização da produção de biogás com um tempo de retenção de 5 a 10 dias de digestão anaeróbia.

A velocidade inicial média pode ser calculada usando-se as curvas de solubilização da DQO como mostrado na Figura 5.20. Para o cálculo da velocidade inicial média do pré-tratamento realizado na autoclave foram usados apenas dois pontos (parte linear da curva de DQO solúvel x tempo tratamento) enquanto para os demais foram utilizados os três primeiros pontos.

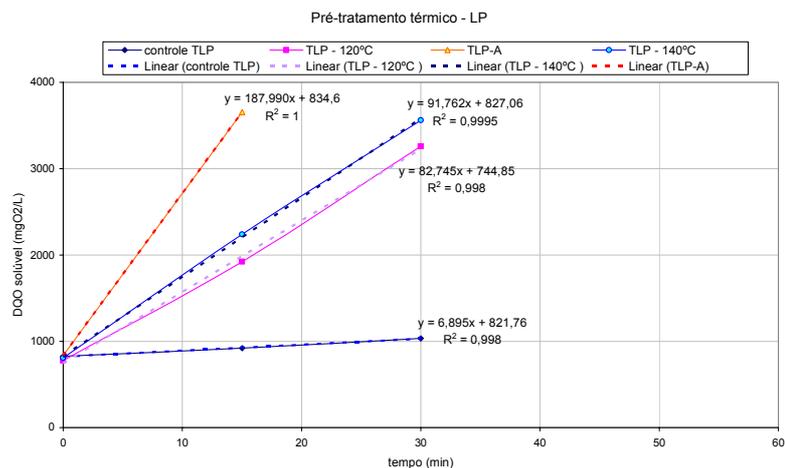


Figura 5.20. Cálculo da velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado termicamente

Os resultados encontrados para as velocidades podem ser vistos na Tabela 5.21, a seguir.

Tabela 5.21. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado termicamente

Resíduo tratado	Velocidade inic. méd. solubilização (mg DQO/L.min)			
	Controle TLP	TLP-120	TLP-140	TLP-A (121°C)
Lodo biológico LP	6,9	82,8	91,8	188,0

Como se pode observar, a velocidade inicial média para o pré-tratamento realizado em autoclave a 121°C é 2 vezes superior ao valor para o pré-tratamento realizado em banho de óleo aquecido já que fornece resultados semelhantes de solubilização da matéria orgânica com apenas 15 minutos de tratamento. Vale ressaltar que o aquecimento realizado na autoclave foi contabilizado após atingir a temperatura de 121°C, desconsiderando o período de 30 minutos gasto na etapa de aquecimento do equipamento.

Com o intuito de averiguar possíveis variações nos teores de sólidos totais e voláteis das amostras de lodo biológico LP tratadas termicamente, provocadas por

oxidação da matéria orgânica a CO₂ ou possíveis volatilizações, procedeu-se as análises de sólidos no início e no final dos tratamentos realizados na autoclave. Os resultados podem ser visualizados na Figura 5.21. Os dados usados para a construção deste gráfico são apresentados no Apêndice B, item 9.

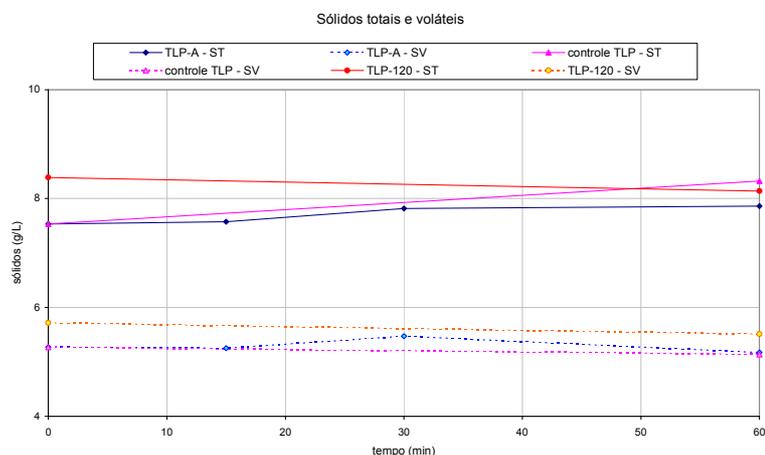


Figura 5.21. Sólidos totais e voláteis (g/L) das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C

O tratamento térmico parece não afetar os resultados de sólidos totais e voláteis para as amostras tratadas. Isto indica que os efeitos da volatilização e oxidação de compostos orgânicos não são significativos. As diferenças observadas podem ser atribuídas à variação inerente à metodologia de análise. Os resultados das análises de sólidos são apresentados no Anexo 05.

O pH dos lodos biológicos submetidos aos pré-tratamentos com temperaturas superiores a 100°C foi medido no início e após o tratamento e os resultados são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22. pH médio das soluções de lodo biológico LP tratadas termicamente à temperaturas superiores a 100°C

	pH inicial	pH final
Lodo biológico – Controle TLP	6,71 (± 0,049)	6,84 (± 0,346)
Lodo biológico – TLP-120	6,63 (± 0,042)	7,68 (± 0,608)
Lodo biológico – TLP-140	6,99 (± 0,014)	8,48 (± 0,057)
Lodo biológico – TLP-A (121°C)	6,70 (± 0,057)	8,10 (± 0,014)

De forma similar ao aquecimento do lodo biológico LT à 90°C, o pH do lodo biológico LP, ao final dos pré-tratamentos com temperaturas superiores a

100°C, apresentou uma ligeira elevação, passando da quase neutralidade para levemente alcalino. Este aumento do pH pode ser atribuído à hidrólise de proteínas e peptídeos e conseqüente liberação de íons amônio, de caráter básico.

Considerações gerais sobre o pré-tratamento térmico

Buscando evidenciar os principais efeitos dos pré-tratamentos térmicos testados neste estudo, apresenta-se a seguir, o Quadro 5.1 contendo um resumo dos resultados obtidos.

Quadro 5.1. Quadro resumo dos pré-tratamentos térmicos testados

temperaturas abaixo 100°C lodo biológico LT	25°C (controle TLT)	70°C TLT-70	80°C TLT-80	90°C TLT-90
<i>% solubilização DQO total</i>				
- 15 min tratamento	4,1	13,3	15,9	19,8
- 60 min tratamento	4,2	22,8	25,6	28,0
<i>proteínas totais (mg/L)</i>				
- 60 min tratamento	50,1	308,0	475,6	491,2
<i>ácidos orgânicos (mg/L)</i>				
- 60 min tratamento	55,8	81,3	87,9	115,0
temperaturas acima 100°C lodo biológico LP	25°C (controle TLP)	120°C TLP-120	140°C TLP-140	121°C (autoclave) TLP-A
<i>% solubilização DQO total</i>				
- 15 min tratamento	9,0	18,9	22,0	35,9
- 60 min tratamento	10,6	42,3	45,6	39,3

A análise dos resultados de DQO da fração solúvel, proteínas totais e ácidos orgânicos realizados para os ensaios com os lodos biológicos LT e LP levam à conclusão de que os pré-tratamentos térmicos são capazes de incrementar a hidrólise e posterior solubilização da matéria orgânica presente nos lodos.

O grau de solubilização obtido para as amostras tratadas é função da temperatura de tratamento empregada, aumentando com o uso de temperaturas mais altas. Outra variável de processo importante para a solubilização da matéria orgânica é o tempo de tratamento térmico. Com tratamentos mais longos, a solubilização alcançada é maior.

Segundo os pesquisadores Neyens e Baeyens (2003, (e)), o pré-tratamento térmico à temperaturas abaixo de 100°C (60 e 80°C) pode ser efetivo, chegando a resultar em aumentos maiores de 30% na produção de biogás, desde

que sejam aplicados tempos de pré-tratamento mais longos do que para o tratamento à temperaturas mais altas.

Conclui-se ainda que os resultados para os pré-tratamentos são bastante dependentes da qualidade do substrato a ser tratado, principalmente no que se refere a sua composição.

5.3. Pré-tratamento enzimático

Em razão de uma das grandes desvantagens apresentada pelos processos enzimáticos ser o custo das enzimas, o qual ainda é considerado muito alto para uma aplicação em larga escala, neste estudo buscou-se utilizar concentrações mínimas recomendadas pelo fabricante de enzimas visando obter um processo prático e economicamente viável.

Os ensaios de pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente foram realizados com o lodo biológico LP e os ensaios com uma mistura específica de enzimas foram realizados utilizando-se os lodos biológicos LT e LP.

O valor de DQO total médio determinado para as soluções do lodo biológico LP utilizadas nesta série de ensaios foi de 19.970 (\pm 391,4) mg DQO/L.

Os resultados de solubilização da matéria orgânica fornecidos pelos pré-tratamentos enzimáticos, utilizando enzimas aplicadas individualmente ou sob a forma de mistura, são apresentados a seguir.

Pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente

Conforme descrito no capítulo 4, foram realizados diversos experimentos visando o estudo da atividade hidrolítica específica de cada enzima individualmente sobre o lodo biológico LP gerado por processos de lodos ativados, proveniente da empresa Perdigão.

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios realizados com concentrações variadas para cada enzima conforme recomendações técnicas de uso.

A enzima lipase foi testada com concentrações de 0,02% e 1% sobre o volume total, à temperatura de 35°C. Na Figura 5.22 tem-se uma visualização dos

resultados obtidos com a enzima lipase. Os valores utilizados na construção deste gráfico são apresentados no Apêndice C, item 1.

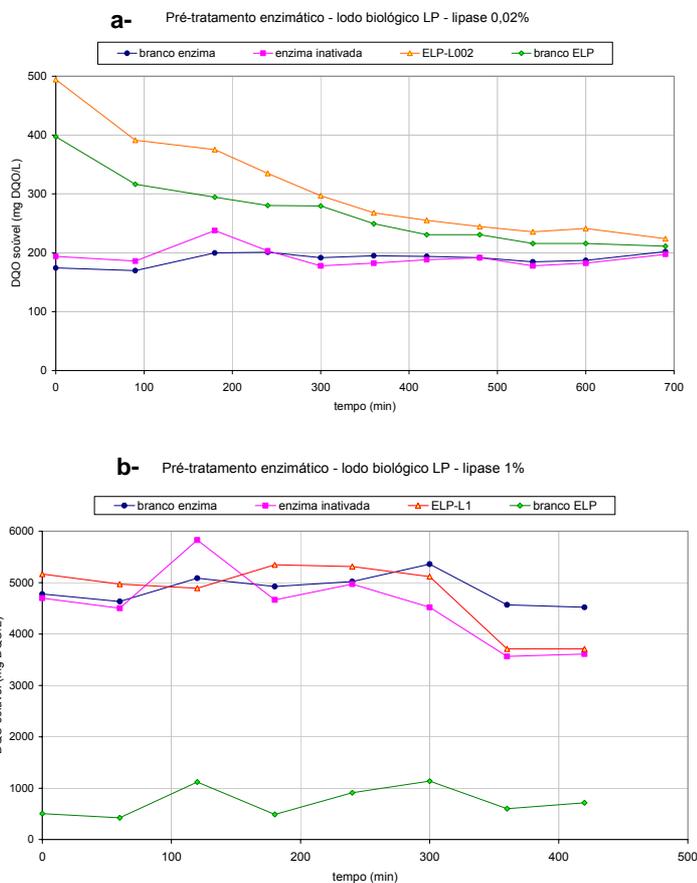


Figura 5.22. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo de tratamento para o lodo biológico LP com a enzima lipase, à 35°C: **a-** 0,02% (ELP-L002 – 0,020 KLU/mL); **b-** 1% - 35°C (ELP-L1 – 1 KLU/mL)

Observa-se que o efeito hidrolítico foi pouco significativo para a concentração recomendada de uso e também para a dosagem alta de 1% de enzimas (v/v). Os valores obtidos para o reator contendo lodo biológico LP com enzima (curva ELP) foram muito semelhantes ao reator controle no primeiro experimento. No segundo ensaio, os resultados do lodo tratado enzimaticamente foram muito próximos aos resultados dos reatores contendo somente enzima, em virtude da maior concentração de enzima.

O volume de 5 mL de enzima (1%) usado para a realização do segundo ensaio mostrou valores de DQO na fração solúvel extremamente altos, próximo a 4.700 mg DQO/L, sugerindo pouca viabilidade do uso desta concentração uma vez que a aplicação destas dosagens aumentaria cerca de 5 vezes o valor da DQO solúvel do lodo em tratamento. Este aumento da DQO contida na fração solúvel das

soluções contendo enzima lipase pode ser atribuído à solubilização da própria enzima e do meio suporte utilizado para a produção da mesma. Geralmente, são utilizados como meio suporte, materiais neutros orgânicos ou inorgânicos, como por exemplo alguns polímeros e polissacarídeos.

Os resultados para os ensaios com a enzima celulase podem ser vistos na Figura 5.23. No Apêndice C, item 2, são mostrados os valores geradores destes gráficos.

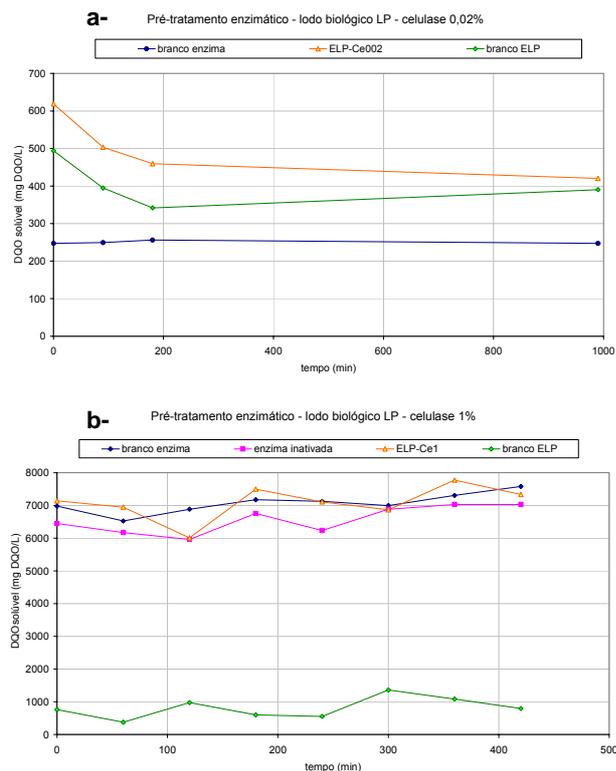


Figura 5.23. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente com celulase à 35°C: **a-** 0,02% (ELP-Ce002); **b-** 1% - (ELP-Ce1)

Verifica-se que para as condições testadas, não houve atividade hidrolítica significativa da enzima celulase na hidrólise e solubilização da matéria orgânica do lodo biológico LP, visto que os resultados obtidos pelo acompanhamento da DQO da fração solúvel das amostras coletadas durante a realização do experimento são similares para o reator com enzima e o controle no primeiro ensaio. No segundo ensaio, todos os reatores contendo enzimas apresentaram resultados semelhantes.

Da mesma forma que para a enzima lipase, o alto valor de DQO solúvel encontrado nos reatores contendo celulase pode ser atribuído à solubilização da enzima adicionada (5 mL de celulase). Apenas o reator controle ELP, contendo somente lodo biológico, apresentou valores de DQO mais baixos.

A enzima protease foi testada para as concentrações de 0,05%, 0,1% e 1% (v/v), isto é, uma aplicação de 0,1 mL, 0,25 mL e 5 mL de enzima para um volume de lodo biológico LP de 500 mL, o que equivale a uma concentração de 0,08, 0,016 e 0,16 unidades de kilonovoprotease/mL de solução, respectivamente.

O ensaio com 0,1% foi realizado à 55°C e os demais à 35°C. Os resultados dos ensaios podem ser visualizados na Figura 5.24. Todos os valores utilizados para a construção dos gráficos são apresentados no Apêndice C, item 3.

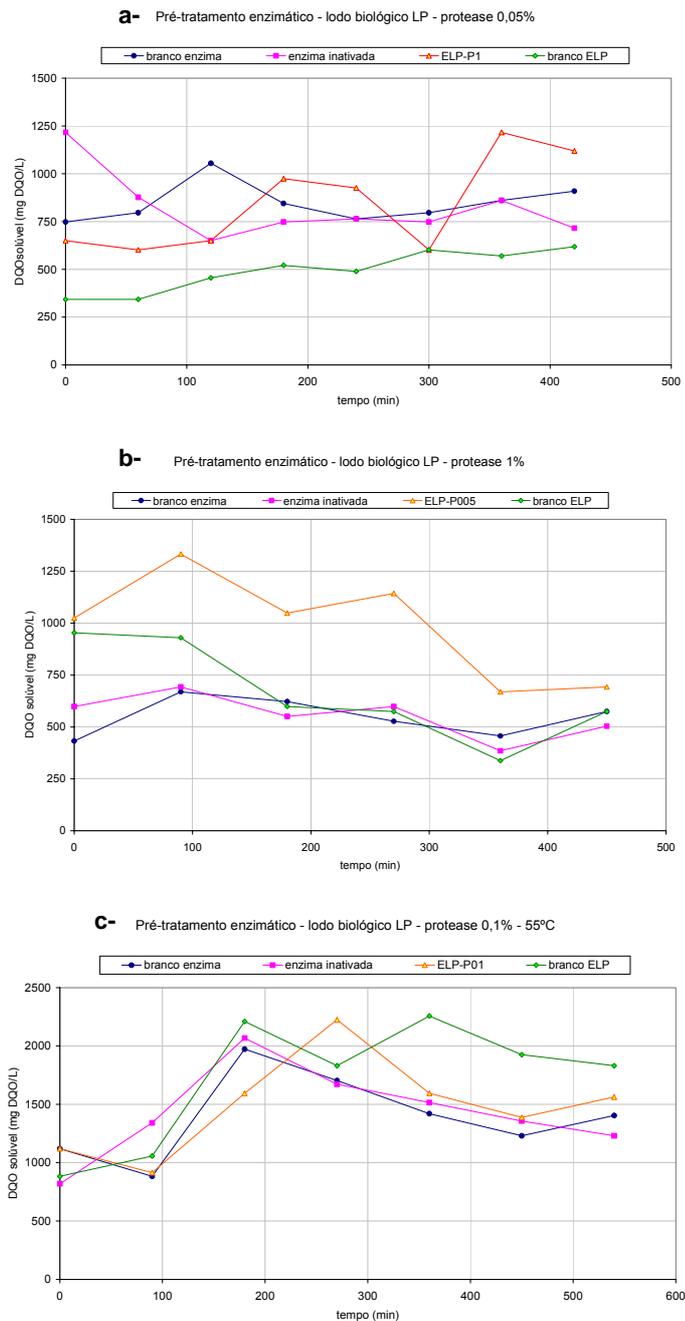


Figura 5.24. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente com protease: **a-** 0,05% - 35°C (ELP-P005); **b-** 1% - 35°C (ELP-P1); **c-** 0,1% - 55°C (ELP-P01)

De forma similar aos experimentos com as enzimas celulase e lipase, o pré-tratamento enzimático utilizando somente a protease não apresentou resultados efetivos de hidrólise e solubilização da matéria orgânica, mesmo em diferentes concentrações e temperaturas de incubação.

O pH das soluções de lodo biológico LP tratadas foi medido no início e ao final dos tratamentos e são apresentados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23. pH médio das soluções de lodo biológico LP submetidos ao pré-tratamento enzimático com enzimas aplicadas individualmente

Pré-tratamento	pH inicial	pH final
<i>Lipase</i>		
ELP-L002	6,89 ($\pm 0,023$)	6,85 ($\pm 0,007$)
ELP-L1	6,94 ($\pm 0,051$)	6,82 ($\pm 0,026$)
<i>Celulase</i>		
ELP-Ce002	6,83 ($\pm 0,006$)	6,82 ($\pm 0,049$)
ELP-Ce1	6,76 ($\pm 0,093$)	6,71 ($\pm 0,053$)
<i>Protease</i>		
ELP-P005	6,39 ($\pm 0,006$)	6,63 ($\pm 0,055$)
ELP-P1	6,95 ($\pm 0,026$)	7,26 ($\pm 0,025$)
ELP-P01 (55°C)	6,35 ($\pm 0,006$)	6,61 ($\pm 0,095$)

Observa-se que não houve variações significativas nos valores de pH inicial e final indicando que possivelmente não ocorreram reações de hidrólise significativas.

Pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas

Com base nos baixos resultados de hidrólise obtidos com os experimentos de pré-tratamento enzimático usando enzimas aplicadas individualmente, buscou-se um outro procedimento visando a obtenção de efeitos de hidrólise mais efetivos. Decidiu-se então, realizar testes com uma mistura de enzimas. Os testes foram realizados conforme descrito no capítulo 4.

Os resultados para os ensaios com o lodo biológico LT proveniente da estação de tratamento de Theuern, Alemanha, utilizando uma mistura de enzimas específicas (0,25 mL de protease tipo Savinase, 0,05 mL de celulase, 0,10 mL lipase) são apresentados na Tabela 5.24. Os valores obtidos nas análises realizadas e após a normalização (aplicação de um desconto no valor de 685 mg DQO/L

correspondente ao valor médio obtido no ensaio branco de enzimas) podem ser vistos no Apêndice C, item 4. Os valores de DQO contida na fração solúvel do lodo biológico LT tratado enzimaticamente foram normalizados conforme descrito anteriormente.

Tabela 5.24. Valores normalizados de DQO solúvel (mg DQO/L) do lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mgO ₂ /L)	
		controle ELP (sem enzimas)	DQO (mg DQO/L) com enzimas
Branco de enzimas (enzimas e água deionizada)	0	-	-2 (± 7,1)
	15	-	4 (± 11,3)
	30	-	18 (± 4,2)
	60	-	-4 (± 4,2)
	120	-	-8 (± 9,9)
	180	-	-5 (± 5,7)
	240	-	-2 (± 8,5)
Lodo biológico ELT	0	97,5 (± 0,6)	73 (± 14,1)
	15	239 (± 4,2)	285 (± 8,5)
	30	381 (± 2,8)	530 (± 17,0)
	60	531 (± 5,7)	747 (± 15,6)
	120	688 (± 2,8)	1045 (± 21,2)
	180	770 (± 9,9)	1205 (± 60,8)
	360	956 (± 7,1)	1325 (± 12,7)
	480	968 (± 5,7)	1335 (± 18,4)

Na Figura 5.25 podem ser visualizados os resultados de solubilização da matéria orgânica pela aplicação do pré-tratamento enzimático com uma mistura de enzimas ao lodo biológico.

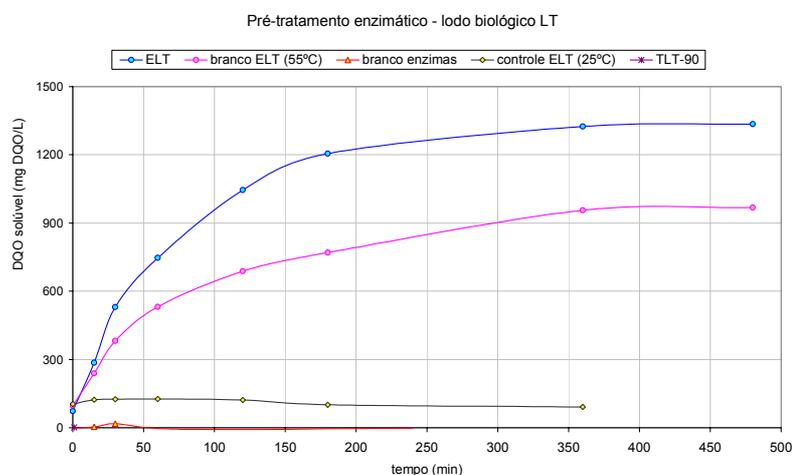


Figura 5.25. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o pré-tratamento enzimático com uma mistura de enzimas do lodo biológico LT, à temperatura de 55°C

O pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas aplicado ao lodo biológico LT apresentou bons resultados de solubilização da matéria orgânica.

Os valores de solubilização da matéria orgânica aumentam em função do aumento do tempo de pré-tratamento enzimático. Após um período de monitoramento do tratamento de 8 horas, os valores de solubilização, expressos pela DQO da fração solúvel do lodo, para a amostra de lodo sem enzimas (branco ELT), oscilam próximo a um valor de 960 mg DQO/L, enquanto os resultados para a amostra tratada enzimaticamente tendem a se estabilizar em torno do valor 1.325 mg DQO/L, cerca de 10 vezes o valor mostrado pela amostra controle, mantido à 25°C, que apresentou valores de solubilização de apenas 125 mg DQO/L.

Observa-se ainda, que o aquecimento do lodo biológico à 55°C, temperatura utilizada para a realização do pré-tratamento enzimático, leva a uma hidrólise e solubilização significativa de sua matéria orgânica. Com 60 minutos de aquecimento, a amostra mantida à 55°C apresentou um valor de DQO de sua fração solúvel 5 vezes mais alto do que o valor inicial.

O tratamento enzimático apresentou pouca alteração dos valores de pH do lodo biológico LT tratado. Os resultados são apresentados na Tabela 5.25, a seguir.

Tabela 5.25. pH médio do lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C

	pH inicial	pH final
Controle ELT	7,03 (± 0,071)	7,51 (± 0,014)
ELT	6,98 (± 0,028)	7,68 (± 0,042)

De forma similar ao pré-tratamento térmico do lodo biológico LT à temperaturas inferiores a 100°C, o pH final do lodo sofreu ligeira elevação sugerindo uma possível hidrólise protéica.

A velocidade inicial média de solubilização foi calculada utilizando-se os três primeiros pontos das curvas de solubilização da matéria orgânica em função do tempo de tratamento, como mostrado na Figura 5.26.

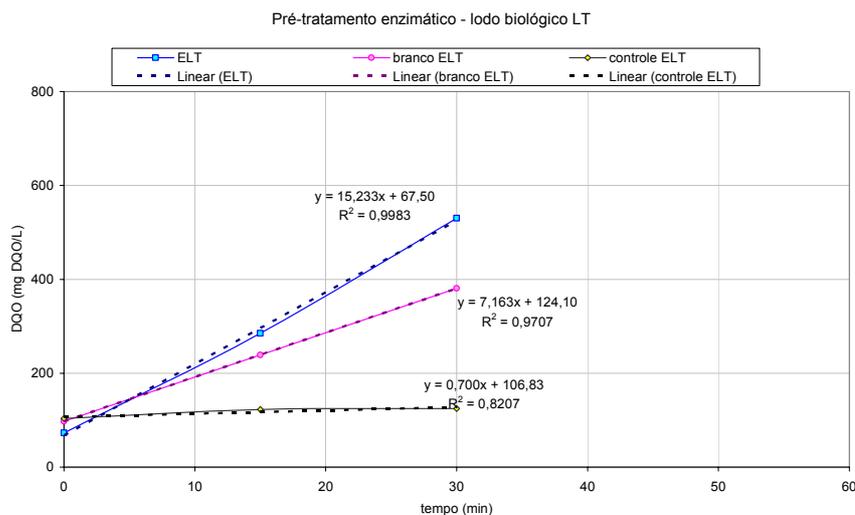


Figura 5.26. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica para o lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C.

A velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica do lodo tratado foi de 15,2 mg DQO/L.min, aproximadamente o dobro da velocidade encontrada para o lodo biológico LT sem enzimas (branco ELT) que é de 7,2 mg DQO/L.min. Para o controle ELT (25°C), a velocidade calculada é de apenas 0,7 mg DQO/L.min.

Os valores de *% de solubilização da DQO total* para a amostra de lodo biológico tratado enzimaticamente podem ser visualizados na Figura 5.27. Os resultados são apresentados no Apêndice C, item 5.

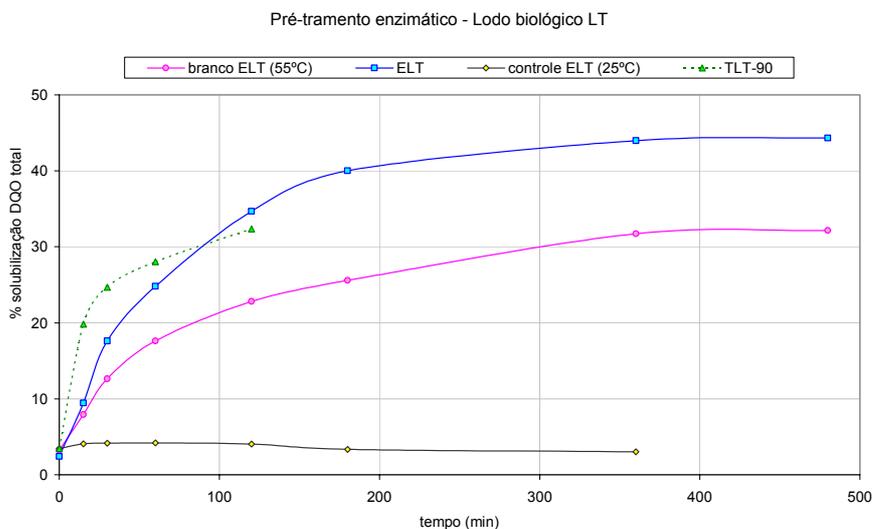


Figura 5.27. % de solubilização da DQO total para o lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento enzimático com uma mistura específica de enzimas, à 55°C

Os resultados de *% de solubilização da DQO total* apresentados pelo pré-tratamento enzimático do lodo biológico LT foram cerca de 40% mais altos do que os valores mostrados pelo reator contendo apenas lodo LT à 55°C (branco ELT), evidenciando a ação enzimática na hidrólise e solubilização da matéria orgânica contida no lodo aeróbio LT.

Entretanto, observa-se que o simples aquecimento do lodo LT (branco ELT) à 55°C, já é suficiente para fornecer uma solubilização da DQO total, atingindo um valor de 17,6% para um tempo de tratamento de 60 minutos. Considerando este efeito, pode-se afirmar que, para esta amostra, lodo biológico LT, nas condições estabelecidas para a realização do pré-tratamento, os dois fatores, enzimas e temperatura, são de relevância para o resultado final de solubilização da matéria orgânica.

O acompanhamento do ensaio por um período mais longo (8 horas) evidencia que a solubilização da matéria orgânica do lodo biológico LT tende a se estabilizar, próximo a 32% para o reator branco ELT (somente ação térmica) e ao redor de 44% para o reator tratado enzimaticamente. Estes resultados comprovam a ação hidrolítica das enzimas aplicadas, mas sugerem também, a existência de um limite para a solubilização nestas condições do ensaio, visto que restam ainda cerca de 50% da DQO total inicial em solução, constituída provavelmente por material celular.

Em comparação ao pré-tratamento térmico do mesmo lodo biológico LT, por exemplo, à 90°C (curva em verde mostrado na Figura 5.27), pode-se observar que para tempos de tratamento até 90 minutos, o pré-tratamento com uma mistura específica de enzimas fornece resultados de solubilização mais baixos. Somente para tratamentos enzimáticos mais longos, os valores de solubilização da matéria orgânica passam a ser maiores do que os fornecidos pelo pré-tratamento térmico à 90°C. Para os pré-tratamentos térmicos à temperaturas mais baixas, são necessários tempos mais curtos para se alcançar resultados de solubilização da matéria orgânica maiores com o pré-tratamento enzimático em análise.

Os resultados do ensaio de pré-tratamento enzimático do lodo biológico LP provenientes da estação de tratamento da empresa Perdigão, com uma mistura específica de enzimas são apresentados na Figura 5.28, juntamente com os resultados dos ensaios realizados somente com proteases (Novo Pro-D e Savinase)

em diferentes concentrações. A mistura de enzimas usada foi a mesma utilizada para os ensaios com o lodo biológico LT.

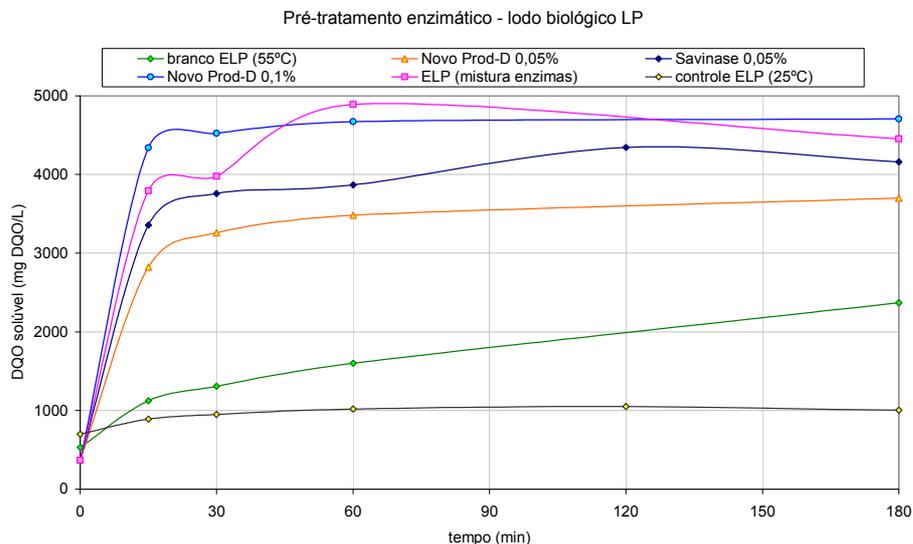


Figura 5.28. Solubilização da matéria orgânica em função do tempo para o pré-tratamento enzimático do lodo biológico LP, a temperatura de 55°C

Os resultados de solubilização da matéria orgânica obtidos com a aplicação de enzimas foram maiores do que o controle em todas as diferentes condições testadas.

Os resultados mais altos foram fornecidos pelo reator contendo protease do tipo Novo Pro-D, na concentração de 0,10%. Para o reator tratado com a mesma enzima e concentração de 0,05%, observa-se valores menores, comprovando a maior efetividade enzimática a concentrações mais altas. Entretanto, a diferença verificada entre os valores de solubilização apresentados pelos dois tratamentos não corresponde diretamente à diferença da quantidade de enzima utilizada. Por exemplo, para o tempo de tratamento de 60 minutos, o resultado obtido pelo lodo biológico LP tratado com a concentração de 0,05% é apenas 27% menor do que o valor fornecido pelo lodo tratado com 0,10%, o dobro da quantidade de enzima protease.

O reator tratado com protease tipo Savinase apresentou resultados de solubilização cerca de 6% menores do que o reator ELP tratado com a mistura de enzimas (protease, lipase e celulase), embora tenha sido utilizado a mesma concentração e o mesmo tipo de protease. Isto indica que a ação hidrolítica das

enzimas celulase e lipase contribuem para uma maior solubilização da matéria orgânica presente no lodo biológico LP.

A solubilização da matéria orgânica parece tender à estabilização após um período de 60 minutos de pré-tratamento. Os lodos tratados com a enzima Novo Pro-D na concentração de 0,10% e com a mistura específica de enzimas apresentam uma tendência à estabilização próxima do valor de DQO solúvel de 4.500 mg/L. Os valores de solubilização do lodo biológico tratado com a enzima Savinase tendem a um valor próximo de 4.000 mg DQO/L enquanto para o pré-tratamento com a enzima Novo Pro-D, na concentração de 0,05%, tendem a um valor de 3.700 mg DQO/L.

Num acompanhamento mais longo destes ensaios, os resultados de solubilização da matéria orgânica observados foram mais altos. Os resultados são mostrados na Tabela 5.26, a seguir.

Tabela 5.26. Comparação dos resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) para os ensaios enzimáticos do lodo biológico LP com 3 (180 min) e 10 h de acompanhamento

Pré-tratamento	DQO solúvel (mg DQO/L)		
	3 h (180 min)	10 h	acréscimo (%)
Branco ELP	2.367,7	3.830,2	61,8
Novo Pro-D 0,05%	3.757,1	6.389,6	70,1
Savinase 0,05%	4.342,6	7.047,7	62,3
Novo Pro-D 0,10%	4.707,7	7.998,4	69,9
ELP (mistura enzimas)	4.451,8	6.828,4	53,4

Estes resultados indicam que tempos mais longos de tratamento são muito significativos para a obtenção de maiores graus de solubilização da matéria orgânica em se tratando de pré-tratamentos enzimáticos.

O reator branco ELP (sem enzimas, 55°C) mostrou valores crescentes de solubilização da matéria orgânica durante o acompanhamento atribuída à ação da temperatura do ensaio de 55°C. Os resultados apresentados por este reator ficaram próximos a 50% dos valores obtidos pelos lodos tratados enzimaticamente.

Os valores calculados de *solubilização da DQO total* evidenciam as observações mencionadas e podem ser vistos na Figura 5.29. Os valores usados para a construção deste gráfico são apresentados no Apêndice C, item 7.

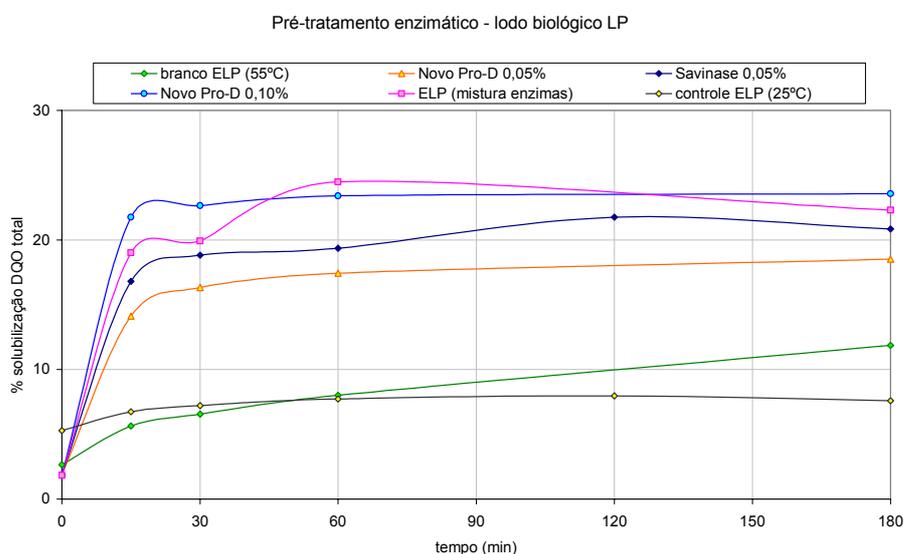


Figura 5.29. % de solubilização da DQO total para o ensaio de pré-tratamento enzimático do lodo biológico LP, à 55°C

Os resultados de solubilização da matéria orgânica apresentados pelo lodo biológico LP submetido aos pré-tratamentos enzimáticos ficaram próximos a 20% da quantidade de DQO total encontrada na amostra.

O reator controle ELP, com o lodo mantido à 25°C, mostrou valores próximo de 8% de solubilização e o lodo mantido à 55°C, sem adição de enzimas, resultados aproximados de 10% de solubilização da matéria orgânica.

De forma geral, pode-se dizer que somente 10% da DQO total inicial foi solubilizada por ação enzimática no período de 180 minutos, sendo os demais 10%, solubilizados pela ação da temperatura utilizada para a realização do ensaio (55°C) e por características próprias do lodo biológico LP. Porém, vale ressaltar que com apenas 15 minutos de tratamento, os reatores contendo enzima Novo Pro-D na concentração de 0,10% e a mistura de enzimas, já atingem uma solubilização aproximada de 20% da matéria orgânica, enquanto o reator branco ELP mostra uma solubilização de apenas 5,6% para o mesmo tempo de aquecimento.

Seguindo a mesma metodologia usada anteriormente, a velocidade inicial média de solubilização foi calculada e é apresentada na Figura 5.30.

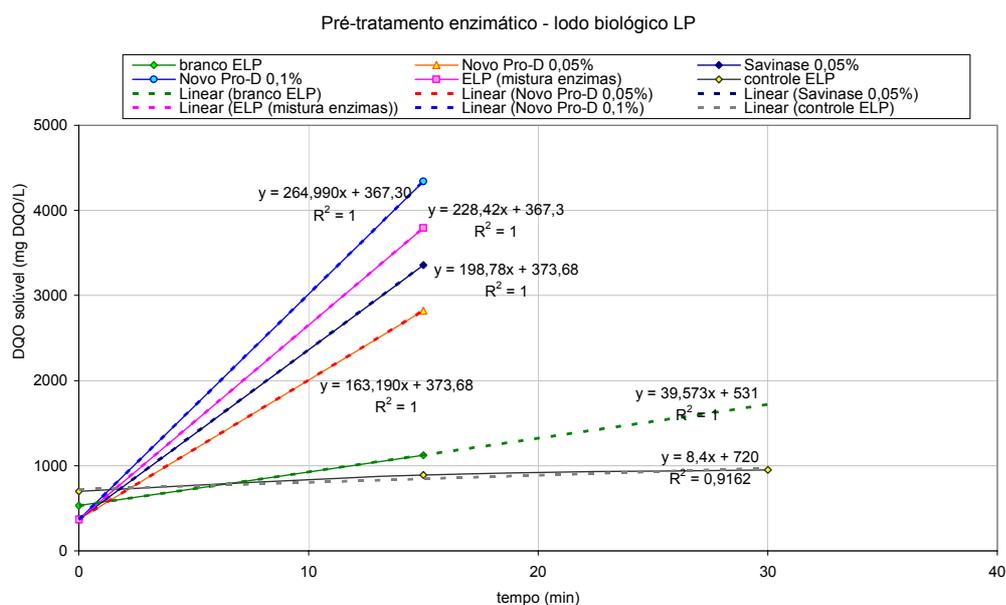


Figura 5.30. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) para o lodo biológico LP tratado enzimaticamente à 55°C

Os resultados para o cálculo da velocidade inicial média de solubilização são apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado enzimaticamente à 55°C

Resíduo tratado	Velocidade inic. méd. solubilização (mg DQO/L.min)					
	Branco ELP (55°C)	ELP	Savinase 0,05%	Novo Pro-D 0,05%	Novo Pro-D 0,10%	Controle ELP (25°C)
Lodo biológico – LP	39,6	228,4	198,8	163,2	265,0	8,4

A análise dos resultados de velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica obtidas para o lodo biológico LP no pré-tratamento enzimático mostra que, a aplicação de enzimas associada ao aquecimento brando, é capaz de aumentar mais de 20 vezes a velocidade de solubilização, que passa de 8,4 mg DQO/L.min (controle 25°C) para um valor próximo a 200 mg DQO/L.min (ELP, Savinase).

Os valores de pH foram medidos no início e ao final dos ensaios e os resultados são apresentados na Tabela 5.28.

Tabela 5.28. pH médio do lodo biológico LP tratado enzimaticamente à temperatura de 55°C

	pH inicial	pH final
Branco ELP	6,36 (± 0,045)	6,85 (± 0,050)
ELP	6,56 (± 0,040)	6,52 (± 0,060)
Savinase	6,74 (± 0,040)	6,48 (± 0,080)
Novo Pro-D 0,05%	6,48 (± 0,020)	6,46 (± 0,070)
Novo Pro-D 0,10%	6,50 (± 0,050)	6,45 (± 0,065)

O valor de pH das soluções de lodo biológico LP tratados enzimaticamente não sofreu alterações significativas após a aplicação dos tratamentos enzimáticos, mesmo após mais de 10 horas de acompanhamento, apesar do grau de solubilização apontado pelas análises da DQO contida na fração solúvel dos lodos tratados.

O teor de sólidos das amostras tratadas foram determinados e os resultados podem ser visualizados na Figura 5.31, a seguir. Os valores usados para a construção do gráfico são mostrados no Apêndice C, item 8.

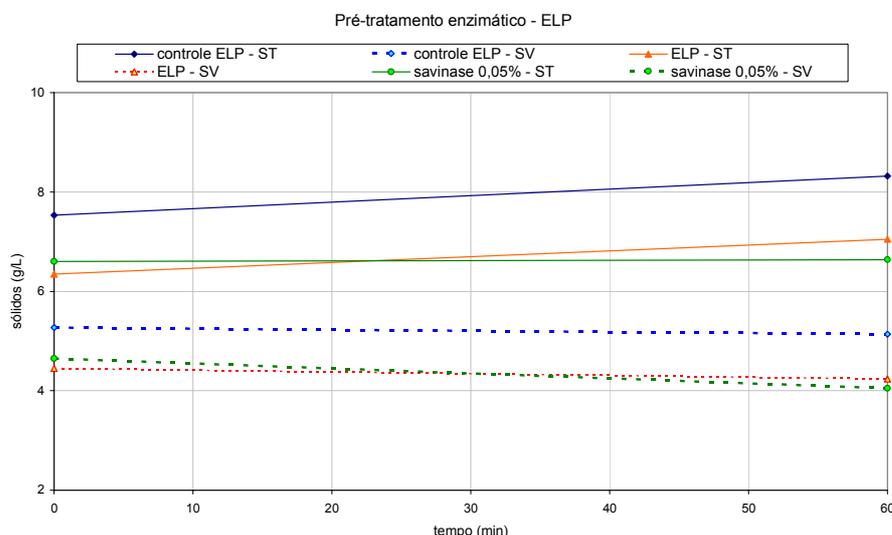


Figura 5.31. Sólidos totais e voláteis do lodo biológico LP tratado enzimaticamente à 55°C

Os resultados das determinações de sólidos totais e voláteis não parecem indicar variações significativas que possam sugerir um grau de volatilização ou mineralização considerável durante a realização do pré-tratamento enzimático do lodo biológico LP, nas condições estudadas.

As pequenas diferenças nos resultados do teor de sólidos determinados podem ser atribuídas às variações e erros inerentes ao método.

Proteínas totais (ensaio ELT)

Os resultados de determinação do teor de proteínas totais para a amostra de lodo biológico LT tratada com uma mistura de enzimas são apresentados na Figura 5.32. Os valores utilizados para a construção deste gráfico encontram-se no Apêndice C, item 9.

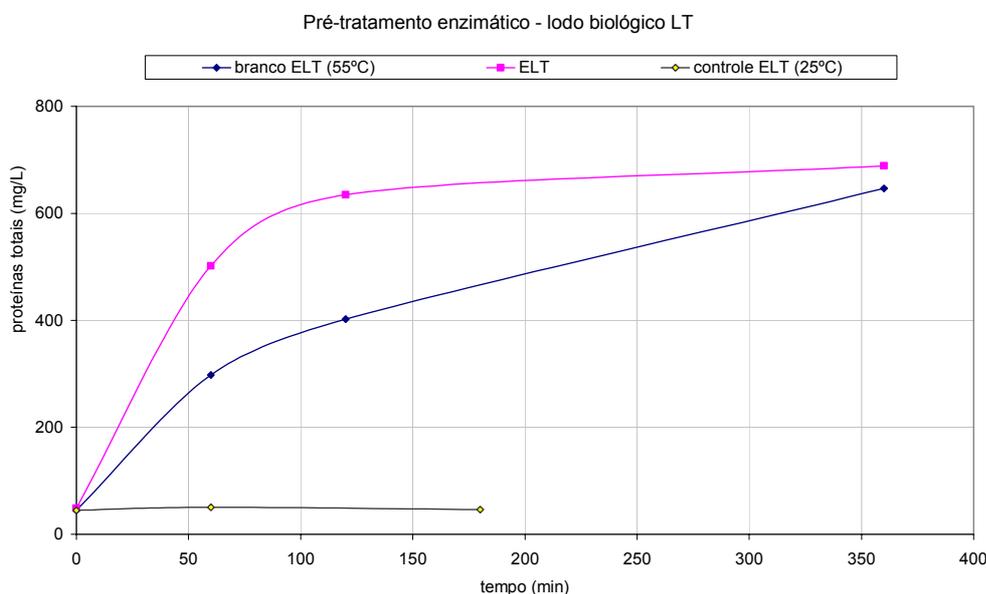


Figura 5.32. Proteínas totais (mg/L) para o lodo biológico LT tratado enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas, à 55°C

O pré-tratamento enzimático do lodo biológico LT com 60 minutos de duração aumenta o teor de proteínas totais cerca de 9 vezes em comparação ao valor inicial de proteínas totais, enquanto a amostra controle apresenta um aumento maior do que 5 vezes seu valor inicial, para o mesmo tempo de tratamento.

O que se pode observar é que as enzimas parecem agilizar a hidrólise e solubilização das proteínas em geral, principalmente para tratamentos com tempos mais curtos, visto que a amostra tratada enzimaticamente apresentou, para 60 minutos de tratamento, um valor bem mais alto (501,7 mg/L), cerca de 68,5% maior do que a amostra controle (297,7 mg/L). Entretanto, o pré-tratamento térmico a temperaturas mais altas ou tempos mais prolongados, também resulta em valores

semelhantes. O pré-tratamento térmico a 80°C por 120 minutos apresenta um valor de 517,1 mg/L e a 90°C por 60 minutos, o resultado é de 491,2 mg/L de proteínas totais, para o mesmo tipo de amostra estudada (lodo biológico LT).

Ácidos orgânicos (ensaio ELT)

Os resultados das análises de ácidos orgânicos para a amostra de lodo biológico LT tratada enzimaticamente são mostrados na Figura 5.33. Os valores utilizados para a construção deste gráfico são apresentados no Apêndice C, item 10.

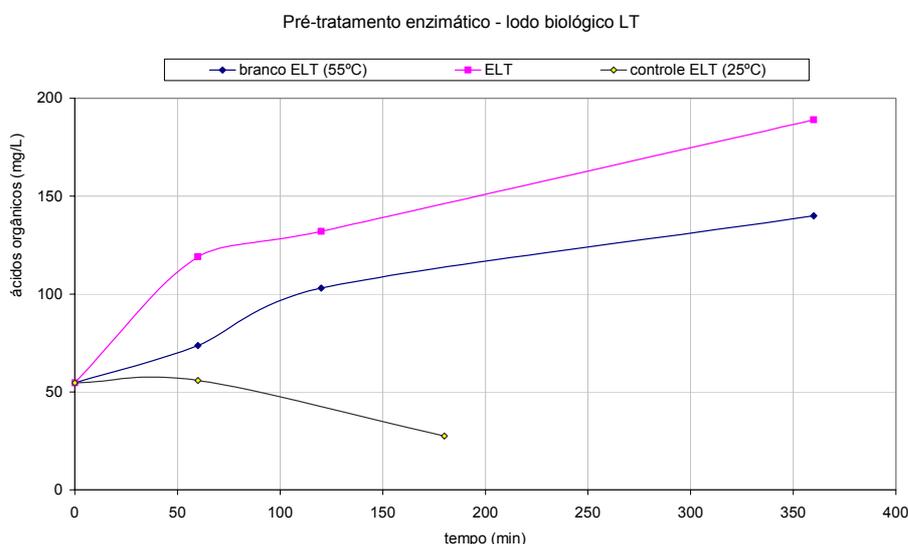


Figura 5.33. Ácidos orgânicos (mg/L) do lodo biológico LT tratado enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas à temperatura de 55°C

De modo análogo, os resultados das análises de ácidos orgânicos para o lodo biológico LT mostram concentrações mais elevadas para a amostra submetida ao pré-tratamento enzimático do que para a amostra controle e para o branco ELT. Entretanto, a solubilização de ácidos orgânicos fornecida apenas pelo aquecimento do lodo biológico à temperatura de 55°C é bastante significativa.

O valor de ácidos orgânicos obtido para o tratamento enzimático com 60 minutos de duração, 119 mg/L, foi aproximadamente 60% maior que o lodo contido no reator branco ELT (73,4 mg/L), porém similar para o pré-tratamento à 90°C, com o mesmo tempo (115 mg/L). Isto sugere que tanto o tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C, como o tratamento enzimático com uma mistura

específica de enzimas, à 55°C, para o lodo biológico LT, são capazes de hidrolisar e solubilizar uma fração semelhante da matéria orgânica contida na amostra.

A diminuição no teor de ácidos orgânicos para o ensaio controle ELT pode ser atribuído à volatilização de compostos de menor peso molecular durante a agitação a que foi submetida a amostra, durante todo o período de acompanhamento (180 min).

5.4. Pré-tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino foi aplicado somente à amostra de lodo biológico LP e foi realizado às temperaturas de 25°C e superiores a 100°C, com variações do tempo de tratamento.

O valor médio de DQO total determinado para as soluções submetidas ao pré-tratamento alcalino foi de 10.580 (\pm 684,1) mg DQO/L.

Os resultados médios do acompanhamento da solubilização da matéria orgânica dos ensaios desenvolvidos são apresentados na Tabela 5.29, a seguir. Uma visualização dos valores de DQO da fração solúvel das soluções de lodo tratadas pode ser vista na Figura 5.34. Os valores geradores destes resultados são apresentados no Apêndice D, item 1.

Tabela 5.29. DQO solúvel (mg DQO/L) para as amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento alcalino com NaOH

Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)				
	Controle QLP* 25°C	QLP pH 10 – 25°C	QLP-12 pH 12 – 25°C	TQLP-120 pH 10 – 120°C	TQLP-A pH 10 – 121°C
0	1.179,4 (\pm 25,85)	1.410,5 (\pm 122,32)	1.819,3 (\pm 51,71)	1.254,0 (\pm 31,82)	1.486,2 (\pm 36,77)
15	1.270,8 (\pm 103,41)	1.843,0 (\pm 244,63)	2.148,4 (\pm 206,83)	2.304,3 (\pm 210,30)	3.471,7 (\pm 70,41)
30	1.380,5 (\pm 51,71)	2.188,9 (\pm 61,16)	2.623,7 (\pm 155,12)	5.423,1 (\pm 182,82)	3.582,0 (\pm 110,31)
60	1.526,8 (\pm 51,71)	2.361,9 (\pm 122,32)	3.025,8 (\pm 206,83)	6.250,6 (\pm 141,14)	4.317,4 (\pm 302,46)

* Q= pré-tratamento químico (alcalino); TQ= pré-tratamento termoquímico; LP= lodo biológico proveniente da empresa Perdigão; A= realizado em autoclave; 120 = temperatura do pré-tratamento realizado em banho de óleo de silicone

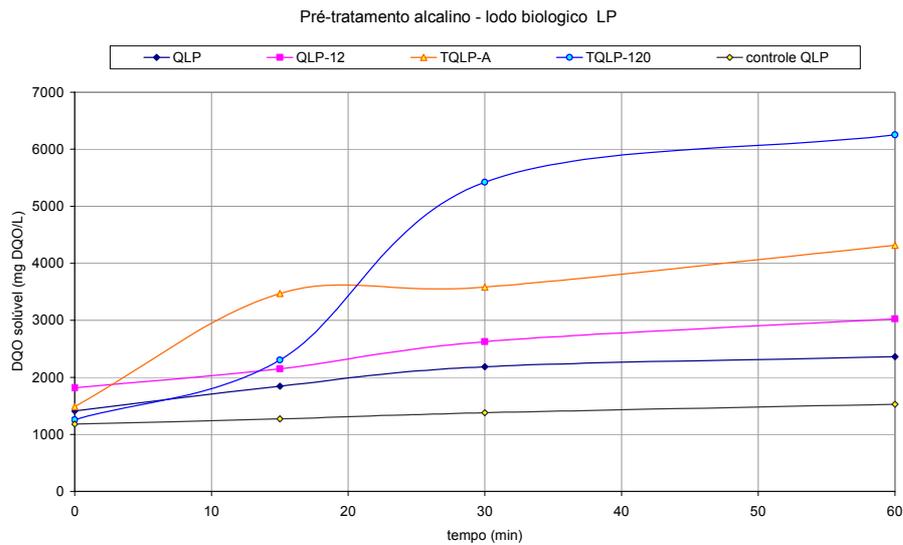


Figura 5.34. Solubilização da matéria orgânica mensurada pela análise de DQO (mg DQO/L) na fração solúvel do lodo biológico LP tratado alcalinamente

Em relação ao controle, o pré-tratamento alcalino com pH 10 à temperatura de 25°C (QLP), apresentou bons resultados de solubilização da matéria orgânica, atingindo valores cerca de 50% mais altos com um tempo de 60 minutos de tratamento. Para o mesmo tempo de acompanhamento, os valores de solubilização encontrados para o pré-tratamento com pH 12, à temperatura de 25°C (QLP-12), chegaram a ser o dobro do valor apresentado pela amostra controle. Isto indica que a aplicação de substância alcalina à temperatura de 25°C, é capaz de solubilizar uma boa fração da matéria orgânica presente no lodo biológico LP.

O valor mais alto de DQO da fração solúvel mostrado pela amostra de lodo biológico LP tratada a pH 12 (QLP-12) no tempo zero se deve à ação de solubilização imediata da substância alcalina, em maior concentração neste ensaio (1,415 g/L).

Como esperado, os resultados de solubilização da matéria orgânica fornecidos pelos pré-tratamentos associados foram maiores do que os obtidos na aplicação dos pré-tratamentos químicos à 25°C.

O pré-tratamento alcalino combinado ao térmico realizado à 120°C, em banho de óleo de silicone aquecido (TQLP-120), apresentou um menor grau de solubilização durante o período de aquecimento do reator (os primeiros 15 minutos) seguido de uma fase mais intensa, até atingir a temperatura de ebulição da solução. Após atingir a ebulição, o aumento da solubilização da matéria orgânica observado

foi mais suave. O resultado obtido ao final de 60 minutos de tratamento foi cerca de 4 vezes o valor apresentado pelo controle no mesmo período.

O pré-tratamento termoalcalino realizado em autoclave, à 121°C e pressão de 1kgf/cm² (TQLP-A), apresenta um comportamento distinto. Com um tratamento de 15 minutos, grande parte da solubilização da matéria orgânica já é alcançada e a aplicação de tratamentos mais longos não fornece acréscimos muito acentuados. Vale ressaltar que há um período de aquecimento da autoclave de cerca de 30 min, antes de se atingir a temperatura de tratamento que não foi contabilizado como pré-tratamento.

Apesar do maior tempo total de aquecimento, os resultados fornecidos neste ensaio (TQLP-A) foram menores do que o resultado mostrado no ensaio realizado em banho à 120°C (TQLP-120). Com um tratamento por 60 minutos, o valor de solubilização foi apenas 2,8 vezes maior do que o resultado apresentado para o controle no mesmo período.

Este comportamento parece sugerir que para este tipo de pré-tratamento associado (termoalcalino), a presença do oxigênio é importante para que ocorra maior solubilização da matéria orgânica, visto que, os resultados apresentados para o ensaio TQLP-120 são consideravelmente mais altos (aproximadamente 40%) do que os fornecidos pelo ensaio TQLP-A, cujos resultados são muito semelhantes aos obtidos pelo ensaio térmico realizado em autoclave (TQLP-A).

É sabido que a aplicação de condições mais drásticas de tratamento alcalino leva à obtenção de maior hidrólise de matéria orgânica, mas a geração de maior quantidade de resíduos, principalmente, com alto conteúdo químico, não apresenta interesse neste trabalho. Segundo Lehninger, A. L. (1980), com a aplicação de soluções concentradas de hidróxido de sódio e ebulição, pode-se obter a hidrólise completa de polipeptídeos e proteínas.

De forma análoga aos ensaios térmicos realizados à 121°C, a DQO total das amostras tratadas termoalcalinamente foi determinada e os resultados mostraram que não há alterações significativas em seu valor com a aplicação dos tratamentos nas condições estabelecidas, por um período de até 60 minutos de aquecimento em autoclave.

O pH do lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento alcalino foi medido no início e após o tratamento e os resultados são apresentados na Tabela 5.30.

Tabela 5.30. pH médio do lodo biológico LP tratado alcalinamente por 60 min

	pH inicial	pH final
Controle QLP	6,69 (\pm 0,021)	6,63 (\pm 0,049)
QLP (pH 10 – 25°C)	9,96 (\pm 0,078)	9,98 (\pm 0,021)
QLP-12 (pH 12 – 25°C)	12,04 (\pm 0,035)	11,50 (\pm 0,141)
TQLP-120 (pH 10 – banho 120°C)	9,92 (\pm 0,085)	9,93 (\pm 0,184)
TQLP-A (pH 10 - 121°C – autoclave)	9,70 (\pm 0,283)	9,41 (\pm 0,092)

Não foi possível observar alterações significativas nos valores de pH após o pré-tratamento alcalino. Diferente do pré-tratamento térmico com temperaturas mais altas onde se verificou um aumento no pH final atribuído a maior presença de íons amônio, para o pré-tratamento alcalino não é possível observar nenhuma alteração no pH, visto que ele se já é alcalino desde o início dos tratamentos.

Em soluções com pH próximo da neutralidade (pH 7) pequenas variações das espécies químicas presentes podem influenciar significativamente os valores de pH, entretanto, em soluções com pH mais ácidos ou mais básicos, quantidades maiores de espécies químicas liberadas são necessárias para que uma alteração do valor de pH possa ser medida.

Através da mesma forma de análise dos dados utilizada para os pré-tratamentos térmicos, os valores para a % de solubilização da DQO total das amostras de lodo biológico LP tratadas alcalinamente, são apresentados na Figura 5.35. Os valores utilizados para a construção deste gráfico são mostrados no Apêndice D, item 2.

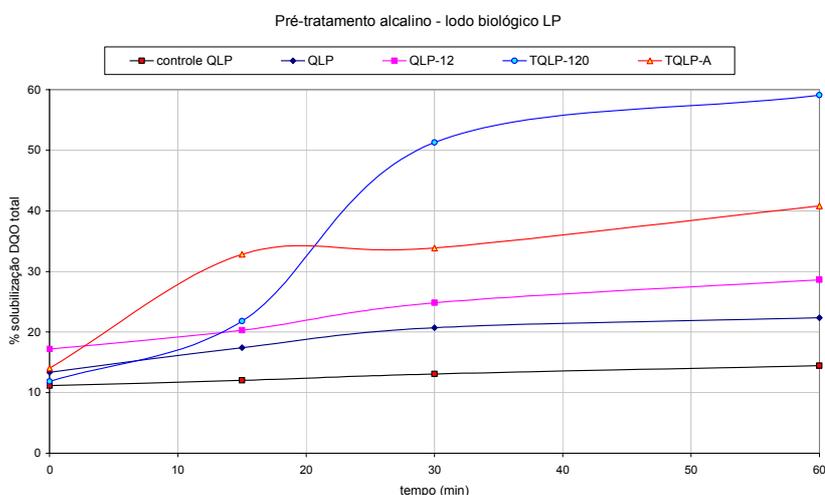


Figura 5.35. % de solubilização da DQO total para o lodo biológico LP submetido ao pré-tratamento alcalino

A % de solubilização da DQO total observada foi bem mais acentuada para os pré-tratamentos termoalcalinos. As amostras TQLP-A e TQLP-120 tratadas durante 60 minutos, apresentaram, respectivamente, 40,8 e 59,1% de solubilização. Para a amostra tratada apenas quimicamente (QLP), a solubilização foi de 22,3%.

Resultados semelhantes foram encontrados por Tanaka *et al* (2004) que observaram que o tratamento termoquímico de lodo biológico com 0,3 g NaOH/g SSV à 130°C, durante 5 minutos, fornece entre 40 a 50% de solubilização da matéria orgânica. Para o pré-tratamento químico com 0,6 g NaOH/g SSV à temperatura ambiente, a solubilização alcançada foi de 15%.

A velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica foi calculada de forma análoga aos demais pré-tratamentos e os resultados são apresentados na Figura 5.36.

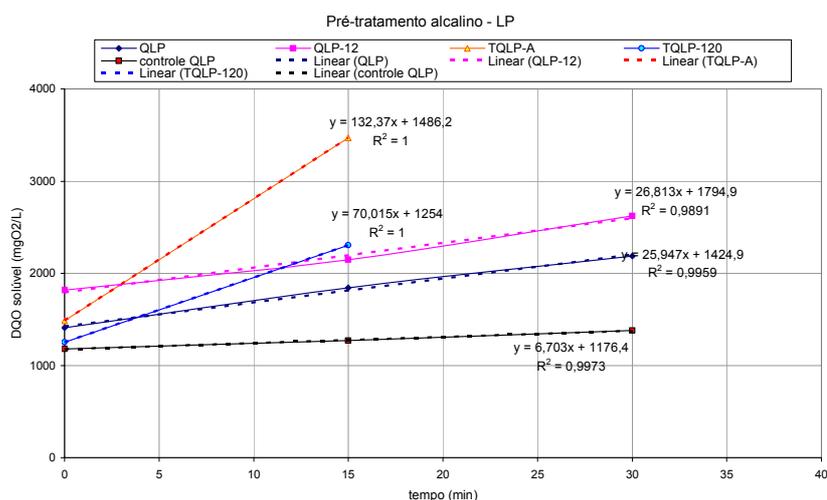


Figura 5.36. Velocidade média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado alcalinamente

Os resultados para o cálculo da velocidade inicial média de solubilização são apresentados na Tabela 5.31.

Tabela 5.31. Velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) do lodo biológico LP tratado alcalinamente

Resíduo tratado	Velocidade inic. méd. solubilização (mg DQO/L.min)				
	Controle QLP	QLP	QLP-12	TQLP-120	TQLP-A
Lodo biológico – QLP	6,7	26,0	26,8	70,0	132,4

De forma análoga ao pré-tratamento térmico realizado em autoclave, o pré-tratamento alcalino associado ao térmico (TQLP-A), apresenta velocidade inicial

média de solubilização maior do que os demais ensaios desta série. Isto está em concordância às observações já feitas de que grande parte da solubilização da matéria orgânica promovida pelo pré-tratamento termoalcalino realizado em autoclave (TQLP-A) se dá logo nos 15 minutos iniciais de tratamento.

A determinação dos sólidos totais e voláteis foi realizada com as amostras pré-tratadas alcalinamente a fim de verificar possíveis alterações. Os resultados são apresentados na Figura 5.37, a seguir. Os resultados das determinações dos sólidos encontram-se no Apêndice D, item 3.

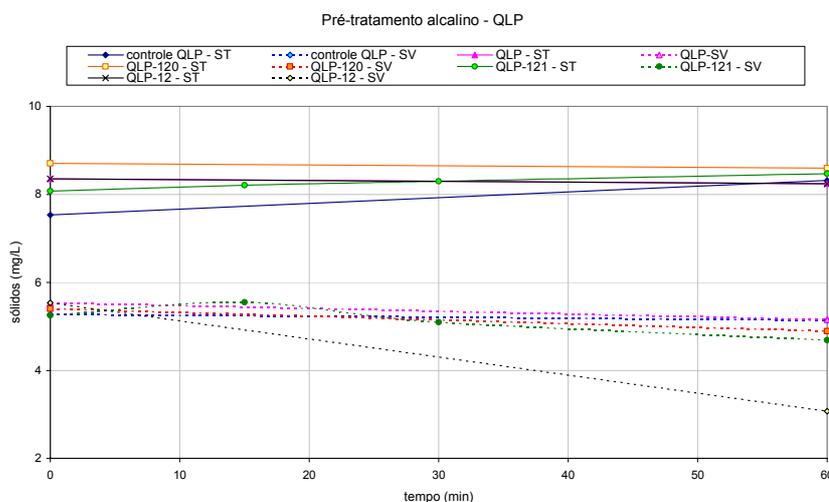


Figura 5.37. Sólidos totais e voláteis (mg/L) das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento alcalino

O teor de sólidos totais das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento alcalino não sofreu alterações significativas ao longo do tempo como pode ser visualizado, sendo as possíveis variações desvios inerentes à técnica de análise. O teor de sólidos voláteis apresentou um ligeiro decréscimo para as amostras de lodo biológico LP tratadas quimicamente. A amostra tratada com uma maior concentração de NaOH (pH 12) mostrou um decréscimo mais acentuado do valor de sólidos voláteis (45%) apesar de não mostrar decréscimo significativo no valor de sólidos totais, o que sugere a possibilidade de tratar-se de um resultado errado.

5.5. Considerações sobre os pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino

Um resumo contendo as condições dos pré-tratamentos, resultados de solubilização da matéria orgânica e velocidade inicial média de solubilização obtidos é apresentado a seguir, no Quadro 5.2.

Quadro 5.2. Quadro resumo das condições dos pré-tratamentos estudados, resultados de % de solubilização da DQO total e velocidade inicial média de solubilização da matéria orgânica (mg DQO/L.min) dos lodos biológicos tratados (60 minutos de tratamento)

Condições de pré-tratamento	Solubilização DQO total (%)	Velocidade inicial média solubilização matéria orgânica (mg DQO/L.min)
Tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C		
<i>Lodo biológico LT (Theüern)</i>		
Controle TLT	4,2	1,3
TLT-70 (70°C)	22,8	19,9
TLT-80 (80°C)	25,6	25,1
TLT-90 (90°C)	28,0	32,9
Térmico com temperaturas superiores a 100°C		
<i>Lodo biológico LP (Perdigão)</i>		
Controle TLP	10,6	6,9
TLP-120 (120°C – banho óleo)	42,3	82,8
TLP-140 (140°C – banho óleo)	45,6	91,8
TLP-A (121°C – autoclave)	39,3	188,0
Tratamento enzimático – 55°C		
<i>Lodo biológico LT (Theüern)</i>		
Controle ELT	4,2	0,7
ELT (mistura enzimas)	24,8	15,2
Branco ELT (sem enzimas)	17,6	7,2
<i>Lodo biológico LP (Perdigão)</i>		
Controle ELP	7,7	8,4
ELP (mistura enzimas)	24,5	228,4
Novo Pro-D 0,05% (protease)	17,4	163,2
Savinase 0,05% (protease)	19,4	198,8
Novo Pro-D 0,10%	23,4	265,0
Branco ELP (sem enzimas)	8,0	39,6
Tratamento químico (NaOH – pH 10)		
<i>Lodo biológico LP (Perdigão)</i>		
Controle QLP	14,4	6,7
QLP (25°C)	22,3	26,0
TQLP-120 (120°C – banho)	59,1	70,0
TQLP-A (autoclave 121°C/60 min)	40,8	132,4
QLP-12 (pH 12)	28,6	26,8

O pré-tratamento químico a pH 10 obtido com a adição de hidróxido de sódio associado ao térmico com aquecimento à 120°C realizado em banho de óleo (TQLP-120), foi o que forneceu melhor resultado de solubilização da matéria

orgânica. Este resultado pode ser atribuído à soma dos efeitos, álcali e temperatura, na degradação da matéria orgânica presente nos lodos biológicos, principalmente componentes estruturais das células. As substâncias básicas em solução aquosa fornecem íons hidróxido (OH^-) que apresentam capacidade de deslocar prótons (caráter nucleófilo), catalisando diversas reações orgânicas (Vollhardt e Schore, 2004).

Os pré-tratamentos térmicos à temperaturas superiores a 100°C aplicados isoladamente também resultam em boa solubilização da matéria orgânica, acima de 40% da DQO total inicial, comprovando o efeito hidrolítico da temperatura sobre a matéria orgânica.

A presença de oxigênio parece incrementar o processo de solubilização da matéria orgânica visto que os resultados são maiores nos reatores abertos do que nos reatores vedados (pré-tratamento realizado em autoclave) para temperaturas semelhantes.

A seguir, apresentam-se algumas vantagens e desvantagens observadas para os pré-tratamentos estudados relativos aos aspectos de solubilização de matéria orgânica e condições dos processos.

Pré-tratamento térmico:

- *Vantagens:* a boa solubilização da matéria orgânica fornecida pela aplicação dos pré-tratamentos térmicos é a principal característica destes processos. O grau de solubilização entre 20 a 30% obtido com os pré-tratamentos à temperaturas abaixo de 100°C são bastante interessantes já que demandam gastos energéticos menores. O pré-tratamento realizado em autoclave apresenta ainda como vantagem a alta velocidade de solubilização, indicando que tempos mais curtos de tratamento podem resultar em boa % de solubilização.
- *Desvantagens:* o custo energético é a grande desvantagem do processo térmico podendo ser minimizado caso haja um aproveitamento do biogás produzido durante digestão anaeróbia e uso de lodos mais adensados. Para o processo realizado em autoclave, acrescenta-se a necessidade de se trabalhar em bateladas.

Pré-tratamento enzimático:

- *Vantagens:* a grande vantagem observada neste processo foram as altas velocidades de solubilização da matéria orgânica obtidas para o lodo biológico LP.

Com apenas 15 minutos de pré-tratamento o grau de solubilização apresentado foi semelhante ao obtido ao longo de 60 minutos de acompanhamento.

- *Desvantagens*: a maior desvantagem do processo enzimático ainda é o alto custo das enzimas, porém, a especificidade das enzimas e a dependência da concentração do substrato também representam problemas, visto que os lodos biológicos podem apresentar composição variada.

Pré-tratamento alcalino:

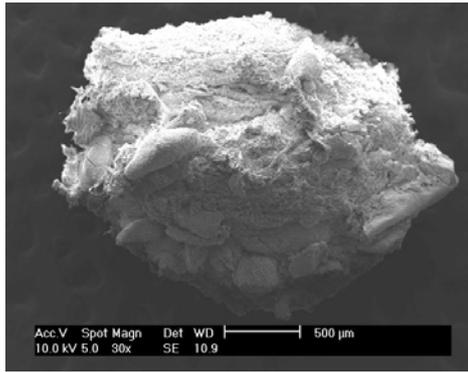
- *Vantagens*: obtenção de solubilização da matéria orgânica entre 20 a 30% sem necessidade de aplicação de energia térmica; quando associado ao tratamento térmico, apresenta altos valores de solubilização de matéria orgânica presente nos lodos biológicos.
- *Desvantagens*: uma das desvantagens deste processo é a necessidade de aplicação de uma substância química (custo) e a conseqüente geração de um resíduo químico, cujas necessidades de manuseio e disposição são diferentes e demandam práticas específicas.

5.6. Características físicas do lodo biológico LP

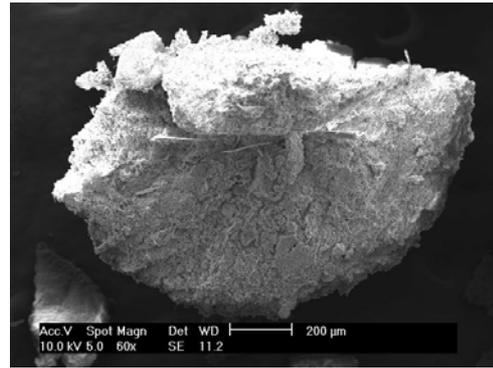
O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (*Scanning Electron Microscope, SEM*) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elemental de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (Klaus, P.).

Outra característica apresentada pelo microscópio eletrônico é o fornecimento de imagens com boa nitidez e aparência tridimensional o que possibilita maior facilidade de interpretação dos dados.

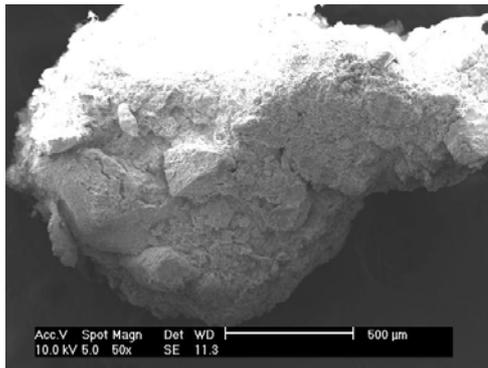
Imagens de amostras de lodo biológico LP submetidas aos pré-tratamentos estudados foram obtidas e são apresentadas a seguir, na Figura 5.38.



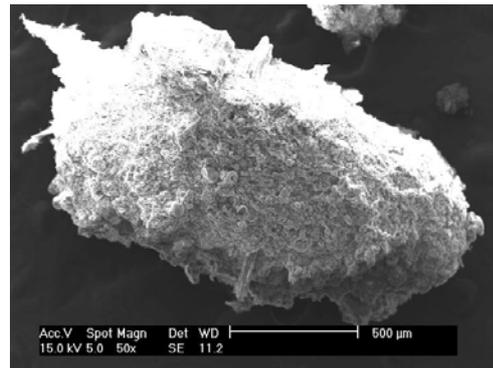
a- Controle LP (25°C) – 30 X



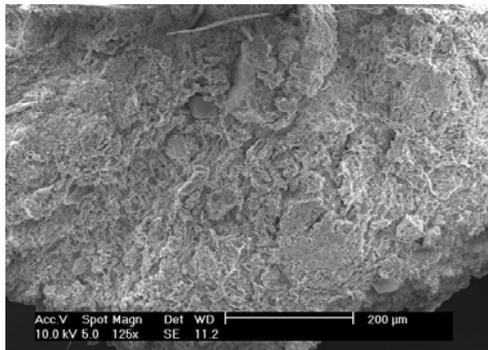
b- QLP (pH 10 – 25°C) – 60X



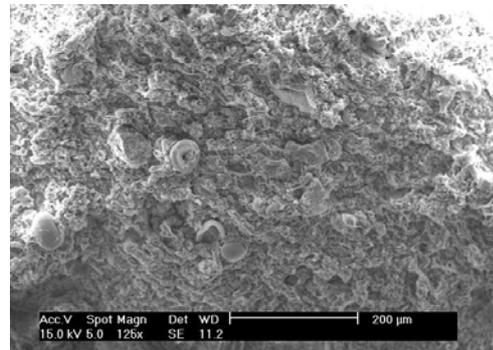
c- TLP-A (121°C – 60 min) – 50X



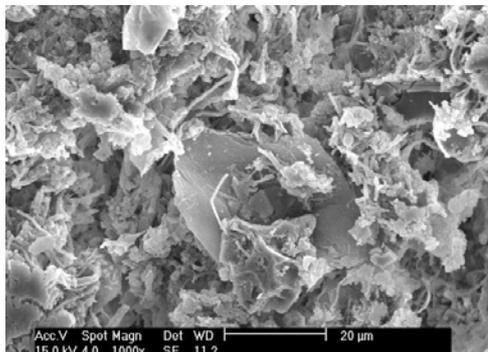
d- ELP (mistura enzimas – 55°C) – 50X



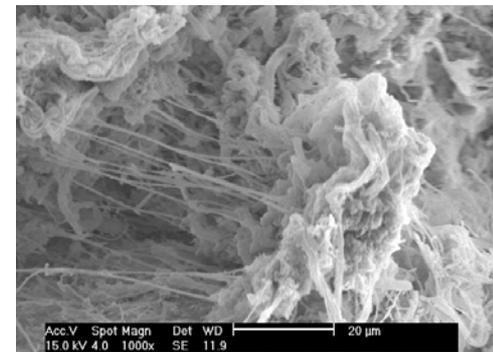
e- QLP (pH 10 – 25°C) – 125X



f- ELP (mistura enzimas – 55°C) – 125X



g- QLP (pH 10 – 25°C) – 1.000X



h- ELP (mistura enzimas – 55°C) – 1.000X

Figura 5.38. Imagens do lodo biológico LP obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura: **a-** Controle LP (25°C), aumento 30X; **b-** QLP (pH 10 – 25°C, 60 min), aumento 60X; **c-** TLP-A (121°C, 6- min), aumento 50X; **d-** ELP (mistura enzimas – 55°C, 60 min), aumento 50X; **e-** QLP (pH 10 – 25°C, 60 min), aumento 125X; **f-** ELP (mistura enzimas – 55°C, 60 min), aumento 125X; **g-** QLP (pH 10 – 25°C, 60 min), aumento 1.000X; **h-** ELP (mistura enzimas – 55°C, 60 min), aumento 1.000X

A observação das características físicas dos flocos do lodo biológico LP por meio de imagens do microscópio eletrônico de varredura comprovam o efeito dos pré-tratamentos. Os lodos submetidos aos pré-tratamentos alcalino, térmico com temperaturas superiores a 100°C e enzimático (Figura 5.38 *b, c, d, respectivamente*) mostram um grânulo menor, com superfície mais compactada do que o lodo sem tratamento (Figura 5.38 *a*).

A imagem e da Figura 5.38, com um aumento maior (125X), evidencia o aspecto mais denso do lodo biológico tratado alcalinamente, com menos porosidade do que o floco de lodo tratado enzimaticamente (Figura 5.38. *f*). Com uma ampliação maior (1.000X), é possível visualizar o aspecto mais degradado do lodo tratado quimicamente (Figura 5.38. *g*) em comparação ao lodo tratado enzimaticamente (Figura 5.38. *h*), o qual apresenta uma superfície mais porosa e filamentosa.

5.7. Ensaio de biodegradabilidade

Com o intuito de avaliar a biodegradabilidade dos lodos biológicos submetidos aos pré-tratamentos, procedeu-se à realização de ensaios biológicos, sob condições de digestão anaeróbia, com monitoramento do processo pela avaliação do volume de biogás produzido durante a degradação do substrato em estudo.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Ensaio de biodegradabilidade realizados no Eudiometer

O estudo de biodegradabilidade do lodo biológico LT submetido a pré-tratamentos, proveniente da estação de tratamento de esgotos de Theuern, Alemanha foi realizado utilizando-se o aparelho *Eudiometer* e os resultados são apresentados a seguir.

Em virtude da grande importância que a produção de biogás apresenta no cenário econômico da Alemanha, a análise de biodegradabilidade neste país é normalizada (DIN 38414) e realizada em equipamentos específicos chamados *Eudiometer*.

Na Figura 5.39, a produção de biogás usando-se como substrato o lodo biológico LT, pode ser visualizada. As amostras utilizadas foram aquelas tratadas

térmica e enzimaticamente por um período de 60 minutos. Os valores usados para a construção deste gráfico são mostrados no Apêndice E, item 1.

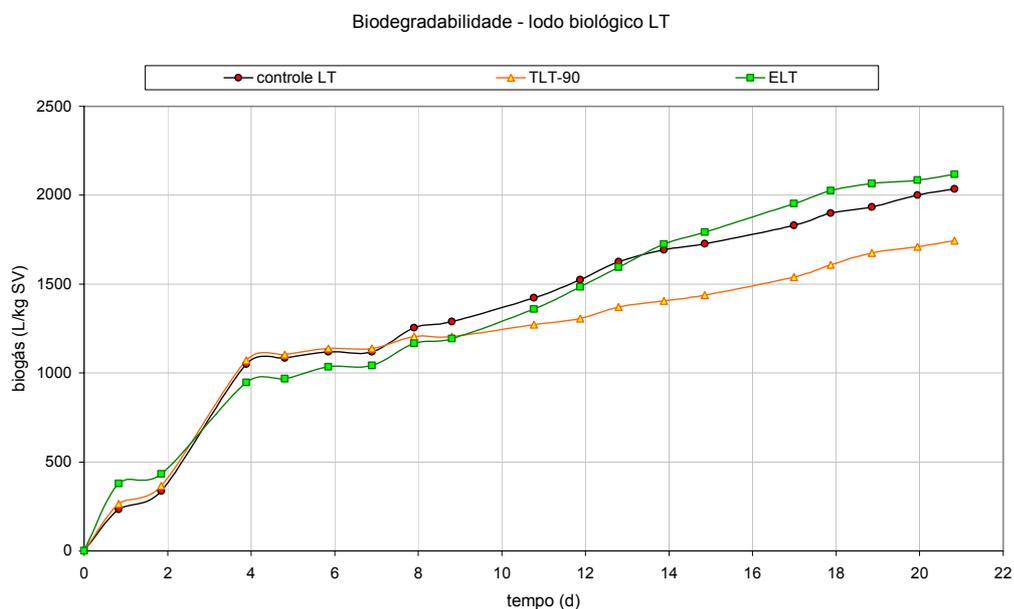


Figura 5.39. Produção de biogás (L/kg SV_{alim}), em digestão anaeróbia mesofílica, usando como substrato amostras de lodo biológico LT tratadas termicamente à 90°C – TLT-90 e enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas – ELT, e um tempo de tratamento de 60 minutos

Os valores de produção de biogás ao final de um período de monitoramento de 20 dias, são apresentados na Tabela 5.32, a seguir.

Tabela 5.32. Fator de produção de biogás (L biogás / kg SV_{alim}) das amostras de lodo biológico LT após pré-tratamento térmico à 90°C e com uma mistura específica de enzimas, à 55°C

Amostra	Fator de produção de biogás (L/kg SV _{alim})
Controle LT (25°C)	2.035,73
TLT-90 / 60 min	1.743,79
ELT / 60 min	2.118,20

O cálculo do fator de produção de biogás, em L/kg de sólidos voláteis usado para a alimentação do reator, tendo como substrato as amostras de lodo biológico LT, mostrou resultados bastante altos, tanto para as amostras submetidas aos pré-tratamentos térmico TLT-90 (90°C / 60 min) e enzimático ELT (60 min), como para a amostra controle, quando comparados aos valores obtidos para os

ensaios que usaram como substrato o lodo de esgoto sintético (entre 700 e 800 L/kg SV_{alimentado}), indicando a dependência dos resultados de produção de gás com o tipo de substrato utilizado.

Na Tabela 5.33 são apresentados dados para uma análise mais detalhada do ensaio.

Tabela 5.33. Análise dos resultados do ensaio de biodegradabilidade do lodo biológico LT tratado termicamente à 90°C e enzimaticamente à 55°C, durante 60 minutos

	Controle LT	TLT-90	ELT
DQO total			
- inicial (mg/L)	16.167,6	16.150,8	16.208,8
- final (mg/L)	14.680	14.360	13.510
- consumo (mg)	297,5	358,2	539,8
- consumo (%)	9,2	10,1	16,6
Sólidos voláteis			
- inicial (g/L)	9,6	9,9	9,6
- final (g/L)	8,7	8,5	8,5
- consumo (g)	0,18	0,21	0,21
- consumo (%)	9,4	11,1	11,0
Biogás produzido (mL)	52,9	45,8	48,8
mL biogás/mg DQO _t consumido	0,18	0,13	0,09
mL biogás/g SV _{consumido}	294,2	216,1	229,8

No ensaio de biodegradabilidade do lodo biológico LT observou-se um comportamento mais efetivo do tratamento enzimático sobre a disponibilização da matéria orgânica para o aproveitamento pelos microorganismos, visto que a degradação de DQO total para esta amostra foi maior. A amostra tratada enzimaticamente (ELT) apresentou um consumo de DQO total inicial de 16,6%, enquanto a amostra tratada termicamente (TLT-90) mostrou uma redução de 10,1% e o reator controle (controle LT), uma redução da DQO total da ordem de 9%.

Em relação ao teor de sólidos voláteis, os resultados obtidos para as amostras pré-tratadas são iguais e maiores do que o controle. Esta maior destruição dos sólidos voláteis, embora relativamente baixa, evidencia uma maior degradação da matéria orgânica possibilitada pela aplicação dos pré-tratamentos.

Embora os resultados de produção de biogás (em L/kg SV_{alim}) tenham sido altos, ao se analisar esta produção em termos de mL biogás/g SV_{consumido}, os resultados são bastante inferiores aos valores citados como significativos, em literatura (0,75 a 1,12 m³ biogás/kg SV_{consumido} segundo Metcalf e Eddy, 1991),

indicando tratar-se de um substrato, nas condições utilizadas no ensaio, com baixo potencial para a produção de biogás.

Vale ressaltar que, de forma geral, não existem diferenças acentuadas na biodegradabilidade das amostras de lodo biológico LT avaliadas neste ensaio, visto que os resultados obtidos indicam semelhanças no comportamento da digestão anaeróbia ao longo do tempo, na velocidade de degradação do substrato e no volume de gás produzido.

Os ensaios de biodegradabilidade na Alemanha são bastante comuns e têm como objetivo principal avaliar a produção de biogás fornecida pelo substrato em condições ótimas para a digestão anaeróbia, mesofílica ou termofílica. Este interesse na produção de biogás deve-se ao fato da existência de uma lei de incentivo à produção de energia no país, onde todo cidadão está autorizado a produzir energia, seja para seu uso próprio ou para comercialização, vendendo-a ao governo. Caso a energia seja proveniente da degradação de resíduos orgânicos, a chamada energia verde, pode-se obter um ganho extra. Para cada kilowattthora (kWh) de energia verde fornecida ao governo proveniente de pequenas propriedades, há um bônus de até 21,5 centavos de euro (€ 0,215) além de um contrato de garantia de compra desta energia por até 20 anos.

Ensaio de biodegradabilidade realizados no sistema ENQ-UFSC

Os resultados do ensaio de biodegradabilidade realizado utilizando-se como substrato, as amostras de lodo biológico da empresa Perdigão submetidos aos pré-tratamentos térmico a temperaturas superiores a 100°C, alcalino e enzimático são apresentados a seguir, na Figura 5.40.

Os ensaios foram mantidos por cerca de 40 dias quando a produção de gás metano foi considerada estabilizada. O reator contendo o lodo tratado enzimaticamente com Novo Pro-d 0,10% foi o único a apresentar produção contínua de biogás mesmo após este período.

Os primeiros dias do ensaio podem ser considerados como um período de adaptação dos microorganismos anaeróbios às condições estabelecidas, o qual varia bastante com o tipo de substrato estudado. Logo após, segue-se uma fase de produção de gás mais intensa, seguida por uma fase de estabilização, onde a produção de gás metano passa a ser muito baixa.

Biodegradabilidade - lodo ativado LP

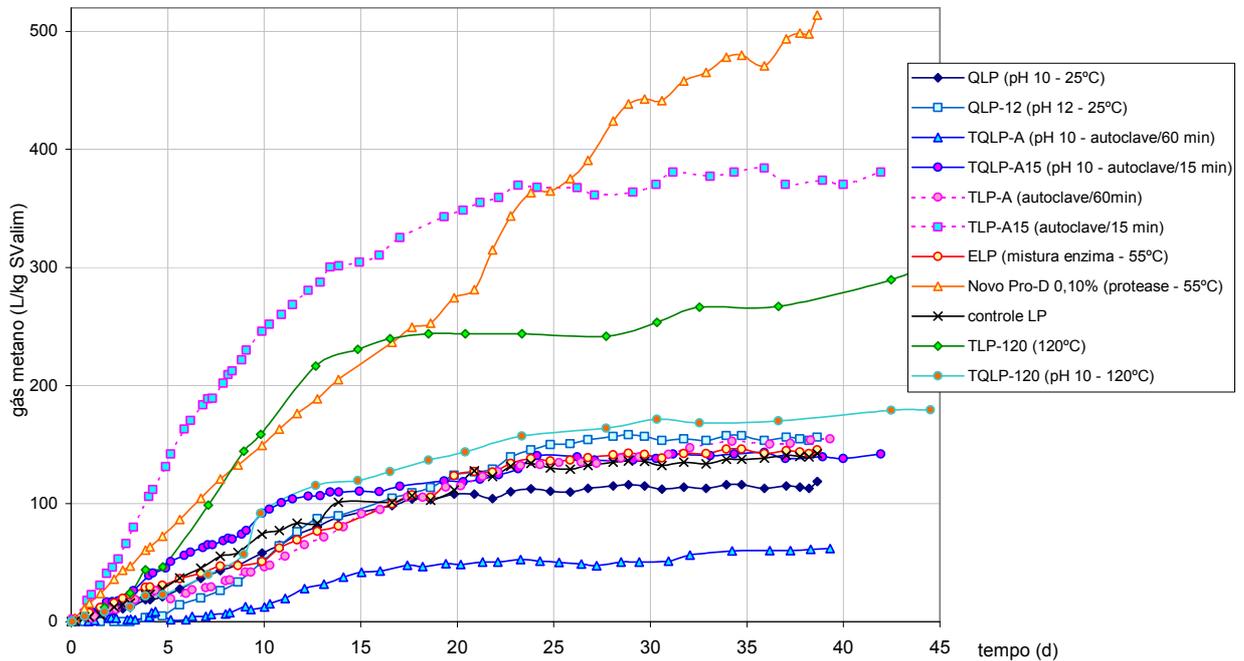


Figura 5.40. Produção de gás metano (L/kg SV_{alim}), em digestão anaeróbica mesofílica, usando como substrato as amostras de lodo biológico LP tratadas térmica, alcalina e enzimaticamente

As amostras de lodo biológico LP, com exceção do lodo tratado enzimaticamente com Novo Pro-D 0,10%, atingiram a estabilização em períodos diferentes, variando entre o 15º dia e o 25º dia de digestão anaeróbica.

Os resultados da produção de gás metano são apresentados na Tabela 5.34, a seguir. A produção de metano em mL é medida diretamente do ensaio e a produção de gás em L/kg SV_{alimentado} é calculada de acordo com a quantidade de sólidos voláteis existente no reator no início do ensaio.

O lodo biológico LP tratado com a enzima protease Novo Pro-D com uma concentração de 0,10% (o dobro da dosagem sugerida pelo fornecedor) não apresentou um comportamento normal de produção de metano, visto que o lodo não sofreu estabilização durante o período de acompanhamento do ensaio. A presença de protease em excesso parece contribuir para uma melhor hidrólise da matéria orgânica ao longo da digestão anaeróbica, uma vez que nenhum processo para inativação enzimática foi realizado após o pré-tratamento, retardando bastante o alcance da fase estacionária.

Tabela 5.34. Resultados médios da produção final de gás metano das amostras de lodo biológico LP após pré-tratamentos térmico, alcalino e enzimático

Amostra	Produção gás metano (mL)	Fator de produção específica de metano (L/kg SV _{alim})
QLP (pH 10 – 25°C)	145	119
QLP-12 (pH 12 – 25°C)	135	156
TQLP-A (pH 10 – 121°C autoclave/60 min)	100	62
TQLP-A15 (pH 10 – 121°C autoclave/15 min)	220	142
TLP-A (121°C autoclave/60 min)	260	155
TLP-A15 (121°C autoclave/15 min)	510	380
ELP (mistura de enzimas – 55°C)	165	145
Novo Pro-D 0,10% (protease – 55°C)	628	513
Controle LP	177	142
TLP-120 (120°C – banho / 60 min)	155	290
TQLP-120 (pH 10 – 120°C – banho / 60 min)	278	179

O lodo biológico LP tratado alcalinamente com pH 10 à 25°C (amostra QLP), apresenta a menor produção de gás metano dentre todas as amostras testadas. O tratamento térmico longo realizado em autoclave (121°C/60 min) associado ao alcalino reduz ainda mais a quantidade de metano produzida, seja medida em mL ou relativa à quantidade de sólidos voláteis contida no reator (amostra TQLP-A). O pré-tratamento associado termoquímico com apenas 15 minutos na autoclave mostra resultados de produção de metano um pouco mais altos.

O fator de produção específica de metano do lodo biológico LP tratado a pH 12 (amostra QLP-12) foi maior que as demais amostras porque o pré-tratamento alcalino nestas condições, apresentou uma grande redução do teor de sólidos voláteis (cerca de 45%).

O pré-tratamento térmico realizado em autoclave a 121°C por 60 minutos (amostra TLP-A) mostra uma produção de metano (em mL) 47% maior do que o controle, porém apenas 9% maior na produção específica por teor de sólidos voláteis alimentado. Já o pré-tratamento térmico realizado em autoclave durante 15 minutos (amostra TLP-A15), apresenta resultados de produção de metano 88% maior do que o controle (em mL) e fator de produção específica de metano 67% mais alto.

A amostra de lodo biológico LP tratado enzimaticamente (ELP) não mostrou diferença significativa nos resultados de produção de gás metano em

relação ao controle, apesar de apresentar maior quantidade de matéria orgânica solubilizada (24,5% e 3,1% para o controle).

De maneira geral, pode-se afirmar que os pré-tratamentos alcalino e termoalcalino produzem boa solubilização de matéria orgânica existente no lodo biológico LP mas não aumentam a disponibilidade da matéria orgânica inicial para a biodegradação via digestão anaeróbia.

O pré-tratamento térmico promove uma boa solubilização da matéria orgânica constituinte do lodo biológico LP e disponibiliza boa parte dos compostos para a degradação anaeróbia, comprovando a efetividade para a redução do volume de lodo e o potencial energético para a produção de biogás deste tipo de processo.

Na Tabela 5.35 são apresentados alguns dados para uma análise mais detalhada.

Tabela 5.35. Análise dos resultados dos ensaios de biodegradabilidade do lodo biológico LP tratado química, térmica e enzimaticamente

	QLP	QLP-12	TQLP-A	TQLP-A15	TLP-A	TLP-A15	ELP	Novo Pro-D	controle LP	TLP-120	TQLP-120
<i>DQO total</i>											
- inicial (mg/L)	10657	10657	15613,3	12678	15981	10309	21377	21377	19562	10287	19562
- final (mg/L)	8331	8522	13857	4560	10460	1550	13996	884	11196	7059	17633
- consumo (mg)	698	640	703	2435	2208	2627	2214	6148	2510	968	579
- consumo (%)	21,8	20,0	16,9	64,0	70,4	85,0	34,5	95,9	42,8	31,4	9,9
<i>Sólidos voláteis</i>											
- inicial (g/L)	4,9	3,2	5,96	5,3	6,24	4,6	4,1	4,5	4,9	1,8	5,2
- final (g/L)	3,9	2,5	4,9	4,0	4,6	2,3	3,2	2,2	3,7	nr*	nr
- consumo (g)	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,3	0,7	0,4	-	-
- consumo (%)	21,9	23,7	18,6	24,9	27,1	49,3	22,5	52,0	24,8	-	-
<i>CH₄ produzido (mL)</i>	145,0	135,0	100,0	220,0	260,0	510,0	165,0	628,0	177,0	155,0	278,0
<i>mL CH₄/mg DQOt cons.</i>	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5
<i>mL CH₄/g SV_{cons}</i>	447,9	592,1	300,3	555,6	512,8	755,6	600,3	890,8	483,7	-	-

nr = análise não realizada ou amostra perdida

As amostras tratadas com substância alcalina (NaOH) à temperatura de 25°C apresentam características semelhantes quanto ao teor de consumo de sólidos voláteis, DQO total final e quantidade de gás produzida. O lodo biológico LP tratado termoquimicamente na autoclave por apenas 15 minutos apresenta melhores valores de destruição de sólidos voláteis e produção de gás metano. O valor de produção de metano em relação à quantidade de sólidos voláteis destruídos do lodo QLP-12 e TQLP-A15 foram mais altos e ficaram dentro da faixa citada por citada por Metcalf e

Eddy (1991) e Lin *et al* (1999) como valores típicos de produção de gás metano (490 – 730 mL CH₄/g SV_{consumido}).

As amostras de lodo biológico LP tratadas termicamente em autoclave, apresentam boa redução no teor de sólidos voláteis do substrato indicando um menor volume de lodo estabilizado e bons resultados de produção de gás o que sugere a presença de matéria orgânica solubilizada com bom potencial para a produção de biogás. O resultado de produção de gás alcançado para estes substratos está dentro da faixa citada anteriormente como característico. O pré-tratamento TLP-A15 forneceu os melhores resultados de remoção de sólidos voláteis e produção específica de produção de gás metano (755,6 mL CH₄/g SV_{destruído}).

A amostra de lodo biológico tratado enzimaticamente apresentou uma remoção de sólidos voláteis mais baixa, mas uma produção de gás metano em relação ao teor de SV destruídos considerada boa (600 mL CH₄/g SV_{consumido}). A boa produção de metano sugere que a matéria orgânica solubilizada por este tratamento é bastante disponível para a produção de biogás.

O lodo biológico tratado com a protease em altas concentrações (Novo Pro-D 0,10%) forneceu boa remoção de sólidos voláteis (96%) e produção de gás metano acima dos valores citados como típicos (890 mL CH₄/g SV_{destruído}). Maiores estudos são necessários para a comprovação destes resultados, entretanto, pode-se dizer que o uso deste produto parece ser uma boa alternativa para o pré-tratamento de lodos biológicos gerados em processos de lodos ativados.

No Quadro 5.3 é apresentado um resumo comparando os resultados de solubilização da matéria orgânica, fator de produção específica de gás metano e redução do teor de sólidos voláteis dos lodos biológicos estudados.

Quadro 5.3. Resumo dos resultados de % de solubilização da DQO total, fator de produção de gás (L CH₄/kg SV_{alimentado}), produção de gás metano (mL/g SV_{consumido}) e redução do teor de SV (%) dos lodos biológicos tratados (60 minutos de tratamento)

Condições de pré-tratamento	Solubilização DQO total (%) [*]	Fator produção específica metano (L/kg SV _{alimentado})	Produção metano (mL/g SV _{consumido})	Redução do teor de SV (%)
Tratamento térmico à temperaturas inferiores a 100°C				
<i>Lodo biológico LT (Theüern)</i>				
Controle TLT	4,2	2.035	205,9*	9,4
TLT-90 (90°C)	28,0	1.744	151,3*	11,1
Térmico com temperaturas superiores a 100°C				
<i>Lodo biológico LP (Perdigão)</i>				
Controle TLP	10,6	142	481,0	24,8
TLP-120 (120°C – banho óleo)	42,3	290	-	-
TLP-A15 (autoclave/15 min)	45,6	380	755,6	49,3
TLP-A (121°C – autoclave)	39,3	155	512,8	27,1
Tratamento enzimático – 55°C				
<i>Lodo biológico LT (Theüern)</i>				
Controle ELT	4,2	2.036	205,9*	9,4
ELT (mistura enzimas)	24,8	2.118	160,9*	11,0
<i>Lodo biológico LP (Perdigão)</i>				
Controle ELP	7,7	142	483,70	24,8
ELP (mistura enzimas)	24,5	145	600,3	22,5
Novo Pro-D 0,10%	23,4	513	890,8	52,0
Tratamento químico (NaOH – pH 10)				
<i>Lodo biológico LP</i>				
Controle QLP	14,4	142	483,7	24,8
QLP (25°C)	22,3	119	444,9	21,9
TQLP-120 (120°C/60 min)	59,1	179	-	-
TQLP-A15 (autoclave/15 min)	32,8	142	555,6	24,9
TQLP-A (autoclave /60 min)	40,8	62	300,3	18,6
QLP-12 (pH 12)	28,6	156	592,1	23,7

* Estimativa supondo uma composição do biogás medido de 70% de gás metano

5.8. Análise da viabilidade de utilização dos pré-tratamentos para o lodo biológico LP

Este projeto foi baseado no problema apresentado pela empresa Perdigão, Unidade Videira – SC, que produz em sua estação de tratamento de efluentes, diariamente, cerca de 80 m³ de excesso de lodo biológico.

No início do estudo, este lodo era removido diariamente e seguia diretamente para lagoas abertas de capacidade 800 m³ cada, localizadas nos arredores da cidade, sendo transportado por caminhões.

Atualmente, antes de ser removido, o excesso de lodo passa por uma digestão aeróbia, por um período de 24 h, e posterior decantação, sendo então, removido para as lagoas. O teor de sólidos totais do lodo descartado é de aproximadamente 10 g/L (1,0 %) e de sólidos voláteis, 6,8 g/L (68% dos ST).

Visando a sustentabilidade do processo, buscou-se estudar processos que possibilitem alternativas viáveis para os procedimentos atuais.

Estimativa da capacidade de produção de biogás do lodo biológico LP

Com o intuito de avaliar a viabilidade dos pré-tratamentos estudados durante o desenvolvimento deste trabalho, uma estimativa das quantidades de energia necessárias envolvidas nos processos foi calculada.

Usando os dados obtidos nos ensaios de biodegradabilidade do lodo biológico LP (Tabela 5.35), pode-se fazer uma estimativa da produção de gás metano a partir do lodo biológico tratado. Os cálculos para esta estimativa podem ser vistos na Figura 5.41, a seguir, supondo uma massa de 1.000 kg de sólidos totais provenientes do lodo biológico LP, com teor médio de 68% de sólidos voláteis, submetido a um processo de digestão anaeróbia mesofílico. Os cálculos foram feitos em massa seca.

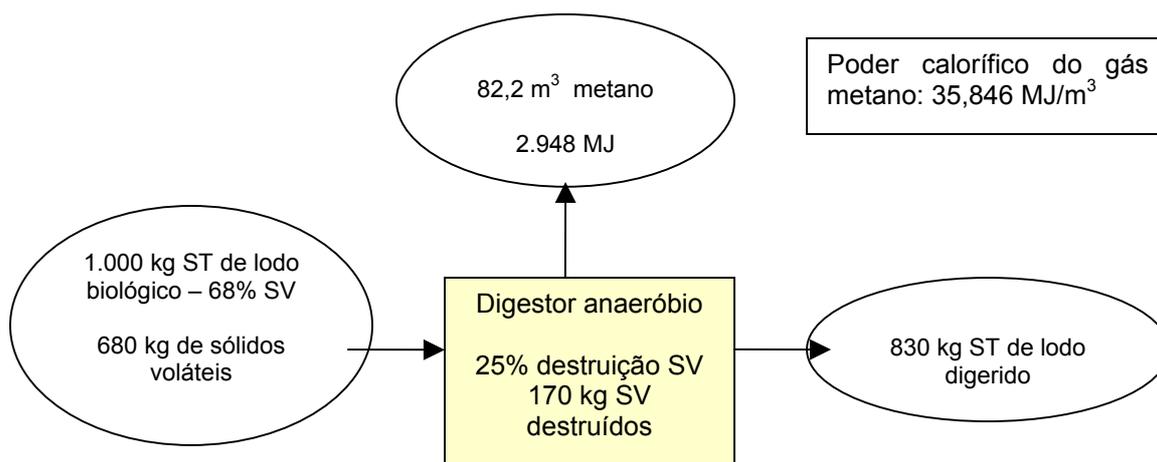


Figura 5.41. Estimativa da produção de biogás e energia a partir da digestão anaeróbia de lodo biológico LP sem tratamento (dados referentes ao controle LP)

Utilizando os valores de redução de sólidos voláteis obtidos nos ensaios de biodegradabilidade para o lodo biológico LP, tem-se a massa de SV destruídos durante a digestão anaeróbia. Com a produção de gás metano em relação à massa de SV destruídos, pode-se estimar o volume de metano produzido. Por estes cálculos, a digestão anaeróbia mesofílica de 1.000 kg de ST de lodo biológico LP, sem tratamento, sofre destruição de 25% da massa de SV e é capaz de gerar 82,2 m³ de gás metano com poder calorífico de 2.948 MJ.

De forma similar, é possível estimar a produção de gás metano para o lodo biológico submetido aos pré-tratamentos. Os resultados destes cálculos são apresentados na Tabela 5.36.

Tabela 5.36. Estimativas da produção de gás metano do lodo biológico LP submetido aos pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino, supondo uma massa inicial de 1.000 kg de ST de lodo biológico LP tratado (massa seca)

Pré-tratamento	redução de SV (%)	SV destruídos (g) – dig. anaer.	volume CH ₄ produzido (m ³)	potencial energético CH ₄ (MJ)	massa ST lodo estabilizado (kg)
QLP – pH 10 – 25°C	22	150	67,0	2.402	850
QLP-12 – pH 12 – 25°C	24	163	96,6	3.464	837
TQLP-A – pH 10 – 121°C/60 min	19	129	38,8	1.391	871
TQLP-A15 – pH 10 – 121°C/15 min	25	170	94,4	3.385	830
TLP-A – 121°C/60 min	27	184	94,2	3.375	816
TLP-A15 – 121°C/15 min	49	333	251,8	9.024	667
ELP – mistura enzimas – 55°C/60 min	22	150	89,8	3.219	850
Novo Pro-D 0,10% - 55°C/60 min	52	354	315,0	11.291	646
Controle LP – 25°C	25	170	82,2	2.948	830

Deve-se observar que os dados de redução de sólidos voláteis usados para as estimativas de produção de gás metano foram obtidos dos ensaios de biodegradabilidade utilizando-se soluções de lodo biológico LP a uma concentração de 5 g/L de sólidos voláteis. Para a concentração real do lodo LP (6,8 g/L) estes valores de redução de SV podem ser diferentes.

Considerando que para lodos diluídos (até 6% de sólidos), a massa específica e o calor específico dos lodos é o mesmo da água, 1 kg/L e 4,20 kJ/kg.°C, respectivamente (Andreoli *et al*, 2001, Metcalf e Eddy, 1991), pode-se estimar a quantidade de energia necessária para o aquecimento do lodo biológico até a temperatura estabelecida para cada pré-tratamento, através da seguinte equação:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (5.1)$$

onde:

Q = quantidade de calor (MJ)

m = massa de lodo biológico a ser aquecida (kg)

C_p = calor específico (4,20 kJ/kg.°C)

ΔT = diferença entre a temperatura do pré-tratamento e a temperatura do lodo a temperatura ambiente (25°C)

Como a concentração do lodo biológico LP é de apenas 6,8 g/L de sólidos voláteis, para aquecer 1.000 kg de ST deste lodo, é necessário aquecer juntamente a quantidade de água contida no lodo biológico LP, isto é, um volume aproximado de 147 m³.

Dessa forma, para aquecer uma massa de 1.000 kg de ST contida em 147 m³ de lodo biológico LP, da temperatura ambiente até 55°C, temperatura estipulada para o pré-tratamento enzimático, são necessários 18.522 MJ. Para o aquecimento do lodo biológico LP de 25°C até 100°C é preciso fornecer 46.305 MJ. Para estes cálculos não foram consideradas as necessidades energéticas para compensar as perdas de calor para o meio ambiente.

De uma forma bastante simplificada, observa-se que a quantidade de energia possível de ser gerada com a digestão anaeróbia de certa massa de lodo biológico não é suficiente nem para o aquecimento deste lodo até a temperatura do pré-tratamento enzimático (55°C), que foi a temperatura de tratamento mais baixa estudada.

O melhor resultado de potencial energético dos lodos tratados foi obtido com o pré-tratamento enzimático com alta concentração de protease (Novo Pro-D 0,10%) que representa cerca de 60% da necessidade energética para aquecimento da massa de lodo até 55°C e apenas 24% da energia necessária para o aquecimento do lodo até 100°C.

Vale ressaltar que antes de qualquer tratamento para o lodo biológico LP, deveria ser realizada uma etapa de drenagem deste material a fim de se reduzir o volume a ser manuseado.

Supondo uma etapa de adensamento realizado por filtro prensa de esteira que pode fornecer lodos biológicos adensados com concentrações de sólidos entre 3 a 6% (Metcalf e Eddy, 1991), a necessidade energética para o aquecimento da mesma massa de sólidos seria diminuída. Por exemplo, para um lodo adensado a 3% de sólidos totais, seriam necessários somente 4.200 MJ para um aquecimento até 55°C ou 10.500 MJ para um aquecimento até 100°C, necessidades estas que podem ser supridas totalmente pelo potencial energético do lodo biológico LP tratado com Novo Pro-D 0,10%.

Sob o aspecto da redução do volume de lodo a ser disposto ao final do processo, os melhores resultados obtidos estão próximos de 50% de redução dos sólidos voláteis durante a digestão anaeróbia obtidos com o pré-tratamento térmico TLP-A15 (121°C/15 min) e o pré-tratamento enzimático com alta concentração de protease (Novo Pro-D 0,10%).

Outro grande benefício resultante do processo pré-tratamento de lodo biológico seguido de digestão anaeróbia é a maior capacidade de desaguamento do lodo (Bougrier *et al*, 2004), o que permite uma melhor separação da parte líquida que pode ser descartada antes do transporte do lodo estabilizado, resultando em volume bem menor a ser transportado no caso em estudo.

A grande desvantagem dos tratamentos enzimáticos é comprovada pela observação dos preços das enzimas, mostrando a pouca viabilidade da aplicação deste método para o tratamento de lodos biológicos. Os preços citados a seguir foram obtidos com a empresa fornecedora e são valores sem negociação. Valores em dólar americano, por quilo de produto comercializado.

- Celluclast 1.5L US \$ 6,50
- Lipolase 100L US \$ 17,23
- Novo Pro-D US \$ 17.00
- Savinase 16L US \$ 13,00

6. CONCLUSÕES

A seguir são apresentadas as conclusões resultantes do estudo dos pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino de lodos biológicos provenientes de estações de tratamento que utilizam o sistema de lodos ativados visando à obtenção de um maior grau de biodegradabilidade dos lodos tratados por digestão anaeróbia.

Todos os pré-tratamentos estudados nas condições especificadas no trabalho colaboram para a solubilização da matéria orgânica presente nos lodos biológicos gerados por processos de lodos ativados, porém em diferentes graus de solubilização. O pré-tratamento termoalcalino é o que apresenta maior grau de solubilização da matéria orgânica de lodos biológicos, seguidos pelos pré-tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 100°C.

Os pré-tratamentos enzimáticos realizados com uma mistura específica de enzimas apresentam resultados moderados de solubilização da matéria orgânica constituinte dos lodos biológicos testados. Entretanto os resultados obtidos nos ensaios de biodegradabilidade com as amostras tratadas enzimaticamente nas condições usadas para os ensaios, não foram significativos, uma vez que ficaram muito próximos dos valores apresentados pelo controle (lodo biológico sem tratamento). Isto pode ser devido ao fato da solubilização de matéria orgânica promovida por este tipo de tratamento resultar em compostos não disponíveis para o metabolismo das bactérias anaeróbias.

Dentre os pré-tratamentos estudados, o alcalino à temperatura de 25°C é o que apresenta os menores valores de solubilização da matéria orgânica do lodo biológico LP.

O pré-tratamento químico à temperatura de 25°C parece solubilizar uma matéria orgânica pouco disponível para a digestão anaeróbia, principalmente quando associado ao tratamento térmico em autoclave por 60 minutos, o qual apresentou o pior resultado de biodegradabilidade dentre as amostras testadas.

A solubilização da matéria orgânica não implica necessariamente em disponibilização de substrato para a digestão anaeróbia posterior do lodo biológico tratado, visto que os resultados dos ensaios de biodegradabilidade dos lodos

tratados que apresentaram algumas das melhores solubilizações da matéria orgânica mostraram uma produção de gás metano muito próxima do controle (lodo biológico sem pré-tratamento). A solubilização de matéria orgânica avaliada pela variação da DQO presente na fração solúvel dos lodos tratados detecta todas as formas orgânicas existentes em solução, incluindo alguns fragmentos de macromoléculas, compostos cíclicos, entre outros, os quais não são necessariamente metabolizados durante a digestão anaeróbia.

Os melhores desempenhos de solubilização e biodegradabilidade foram apresentados pelo lodo biológico LP tratado enzimaticamente com alta concentração de protease (Novo Pro-D 0,10%) e pela amostra LP tratada termicamente à 121°C durante 15 minutos (em autoclave). Ambos os pré-tratamentos resultaram em boa solubilização da matéria orgânica do lodo biológico LP e boa produção de gás metano com alta remoção do teor de sólidos voláteis do lodo tratado digerido.

Os resultados dos pré-tratamentos estudados são bastante dependentes da qualidade da matéria orgânica presente em cada tipo de lodo biológico. O pré-tratamento enzimático mostrou bons resultados de solubilização da matéria orgânica para o lodo biológico LA, mas não apresentou bons valores de redução do teor de sólidos voláteis durante a digestão anaeróbia. O mesmo pré-tratamento aplicado ao lodo biológico LP mostrou resultados semelhantes de solubilização, porém apresentou melhores resultados de redução do teor de sólidos voláteis.

Os pré-tratamentos térmicos à temperaturas mais altas parecem ser uma boa alternativa para a obtenção de uma boa solubilização da matéria orgânica e boa redução do teor de sólidos voláteis do lodo estabilizado. Ainda que o potencial energético represente apenas uma pequena parte dos requerimentos de energia do processo, a redução de aproximadamente 50% dos sólidos voláteis iniciais, associada à estabilização do lodo biológico e a conseqüente melhor desagüabilidade, resultam na redução do volume reduzido de *bio-sólidos*, provavelmente classe A, uma vez que deverá estar higienizado após o tratamento térmico e apresentar baixas concentrações de metais pesados (vide Anexo 05). Estes bio-sólidos podem ser utilizados para disposição em solos, possibilitando o atendimento às normas vigentes e garantir a sustentabilidade da estação de tratamento de efluentes pelo sistema de lodos ativados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O tratamento de lodos biológicos e aspectos relacionados é um assunto de grande relevância na área ambiental principalmente na busca de soluções para a sustentabilidade dos processos de tratamento de efluentes por lodos ativados.

Este estudo representa apenas um pequeno passo na tentativa de conhecer e estabelecer tratamentos que auxiliem para um bom gerenciamento do problema de grandes volumes de lodos gerados pelas plantas de lodos ativados.

Um dos aspectos que demanda maiores pesquisas é o melhor entendimento do processo de solubilização da matéria orgânica. Diferentes substâncias orgânicas são solubilizadas em cada tipo de pré-tratamento e o conhecimento dos tipos destes compostos permitiria definir parâmetros mais específicos para incrementar a hidrólise e solubilização das substâncias de interesse. O acompanhamento dos pré-tratamentos por análises cromatográficas tipo CG-MS buscando identificar alguns compostos como ácidos orgânicos, por exemplo, é uma sugestão de trabalho.

O estudo mais aprofundado do ensaio de biodegradabilidade é um outro ponto importante. O estabelecimento de procedimentos padronizados para a produção e manutenção do lodo anaeróbio permite que o ensaio tenha início com microrganismos na mesma fase. A adição de micronutrientes para a realização dos testes pode evitar que o equilíbrio nutricional da digestão anaeróbia seja comprometido e altere os resultados de biodegradabilidade. A determinação de ácidos orgânicos durante o acompanhamento do ensaio também pode ajudar para que não haja acúmulo destes compostos o que poderia inibir a etapa metanogênica da digestão anaeróbia e alterar os resultados de biodegradabilidade.

Ensaio de biodegradabilidade contendo como substrato somente a fração solúvel de lodos biológicos submetidos aos pré-tratamentos ou somente enzimas também são sugeridos.

Outras condições para os processos testados podem ser estudadas visando melhores resultados de aplicabilidade e viabilidade econômica, tais como o

pré-tratamento químico à temperaturas inferiores a 100°C e o pré-tratamento térmico em autoclave a períodos menores do que 15 minutos.

Ensaio com o pré-tratamento enzimático utilizando protease, por exemplo, Novo Pro-D, em diferentes concentrações e variações do binômio tempo x temperatura podem fornecer mais dados a fim de se otimizar este tipo de pré-tratamento.

Ainda, um estudo dos pré-tratamentos aplicados a lodos biológicos adensados também é sugerido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGENDA 21. United Nations division for sustainable development. Disponível em <http://www.un.org/esa/sustdev/documents/agenda21/english/agenda21chapter21.htm>. acesso em 13 jul 2005.
2. ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 1ª ed. Belo Horizonte: DESA, 2001.
3. ANTONIO, R. V. e SPILLER, V. R. Fundamentos Químicos e Biológicos. In V **CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS**. 18 a 30 de abr., Florianópolis, PROSUL/CNPq – UFSC/UDELAR/UNLP, 2005.
4. APHA, AWWA & WPCF (1995). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, APHA, Washington, DC, 1995.
5. AYOL, A. Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-I: performance evaluations. **Proc. Biochem.**, v. 40, p. 2427-2434, 2005.
6. BARJENBRUCH, M.; KOPFLOW, O. Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge. **Adv. Environm. Res.**, v. 7, p. 715-720, 2003.
7. BOUGRIER, C.; CARRÈRE, H.; BATTIMELLI, A.; DELGENÈS, J. P. Effects of various pre-treatments on waste activated sludge in order to improve matter solubilization and anaerobic digestion. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 998-1003, 2004.
8. BOUGRIER, C.; CARRÈRE, H.; DELGENÈS, J. P. Solubilization of waste activated sludge by ultrasonic treatment. **Chem. Eng. J.**, v. 106, p. 163-169, 2005.
9. CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Improvement of anaerobic digestion and digested sludge characteristics using a chemical and a thermal pretreatment. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 1004-1009, 2004.
10. CARTMELL, E.; CLAY, S.; SMITH, R.; WITHEY, S. Application of mechanical pre-treatments for improving the digestibility of waste activated sludge. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 1107-1112, 2004.

11. CHOI, H.; JEONG, S. CHUNG, Y. Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Bioresource Techn.*, v. 97 (2), p. 198 -203, 2006.
12. CHU, C. P.; CHANG, B.; LIAO, G. S.; JEAN, D. S.; LEE, D. J. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Wat. Res.*, v. 35 (4), p. 1038-1046, 2001.
13. CHU, C. P.; LEE, D. J.; CHANG, B.; YOU, C. S.; TAY, J. H. "Weak" ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids. *Wat. Res.*, v. 36, p. 2681-2688, 2002.
14. DEWIL, R.; BAEYENS, J.; NEYENS, E. Fenton peroxidation improves the drying performance of waste activated sludge. *J. Hazardous Materials*, v. B117, p. 161-170, 2005.
15. ELIOSOV, B. e ARGAMAN, Y. Hydrolysis of particulate organics in activated sludge systems. *Wat. Res.*, v. 29 (1), p. 155-163, 1995.
16. ETCHEBEHERE, C., MENES, R. J. Processos Anaeróbios de Tratamento de Matéria Orgânica. In V **CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS**. 18 a 30 de abr., Florianópolis, PROSUL/CNOq – UFSC/UDELAR/UNLP, 2005.
17. FOX, M.; NOIKE, T. Wet oxidation pretreatment for the increase in anaerobic biodegradability of newspaper waste. *Bioresource techn.*, v. 91, p. 273-281, 2004.
18. GAVALA, H. N.; YENAL, U.; SKIADAS, I. V.; WESTERMANN, P.; AHRING, B. K. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Wat. Res.*, v. 37, p. 4561-4572, 2003.
19. GENÇ, N.; YONSEL, S.; DAGASAN, L.; ONAR, A. N. Wet oxidation: a pre-treatment procedure for sludge. *Waste Management*, v. 22, p. 611-615, 2002.
20. GONZE, E.; PILLOT, S.; VALETTE, E.; GONTHIER, Y.; BERNIS, A. Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor. *Chem. Eng. Processing*, v. 42, p. 965-975, 2003.
21. GRÖNROOS, A.; KYLLÖNEN, H.; KORPIJÄRVI, K.; PIRKONEN, P.; PAAVOLA, T.; JOKELA, J.; RINTALA, J. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand (SCOD) of sewage sludge for digestion. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, p. 115-120, 2005.
22. HANSEN, T. L.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J.; MOSBAEK, H.; CHRISTENSEN, T. H. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management*, v. 24, p. 393-400, 2004.
23. JEAN, D. S.; LEE, D. J.; CHANG, C. Y. Direct sludge freezing using dry ice. *Adv. Env. Res.*, v. 5, p. 145-150, 2001.
24. JIN, B.; WILÉN, B.; LANT, P. A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge. *Chem. Eng. J.*, v. 95, p. 221-234, 2003.
25. JOLIS, D.; JONES, B.; MARNERI, M.; KAN, H.; JONES, S. Thermal hydrolysis pretreatment for high solids anaerobic digestion. In: 10TH WORLD CONGRESS

ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 1113-1120, 2004.

26. JUNG, J.; XING, X.; MATSUMOTO, K. Recoverability of protease released from disrupted excess sludge and its potential application to enhanced hydrolysis of proteins in wastewater. **Biochemical Eng. J.**, v. 10, p. 67-72, 2002.
27. KAMEYA, T.; MURAYAMA, T.; KITANO, M.; URANO, K. Testing and classification methods for the biodegradabilities of organic compounds under anaerobic conditions. **The Sc. Total Envir.**, v. 170, p. 31-41, 1995.
28. KAWAHARA, K.; YAKABE, Y.; OHIDE, T.; KIDA, K. Evaluation of laboratory-made sludge for an anaerobic biodegradability test and its use for assessment of 13 chemicals. **Chemosphere**, v. 39, p. 2007-2018, 1999.
29. KAYHANIAN, M. Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high-solids anaerobic digester. **Waste Management Res.**, v. 13, p. 123-136, 1995.
30. KHALIL, W. A.; SHANABLEH, A.; RIGBY, P. KOKOT, S. Selection of hydrothermal pre-treatment conditions of waste sludge destruction using multicriteria decision-making. **J. Env. Management**, v. 75, p. 53-64, 2005.
31. KHAN, Y.; ANDERSON, G. K.; ELLIOTT, D. J. Wet oxidation of activated sludge. **Wat. Res.**, v. 33 (7), p. 1681-1686, 1999.
32. KIM, H. J.; CHOI, Y. G.; KIM, D. Y.; KIM, D. H.; CHUNG, T. H. Effect of pretreatment on acid fermentation of organic solid waste. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 20-26, 2004.
33. KIM, J.; PARK, C.; KIM, T.; LEE, M.; KIM, S.; KIM, S.; LEE, J. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. **J. Biosc. Bioeng.**, v. 3, p. 271-275, 2003.
34. KLAUS, P. Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva. Disponível em <<http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/tcc%20Pri.pdf>>. Acesso em 13 fev. 2006.
35. LAFITTE-TROUQUÉ, S.; FORSTER, C. F. The use of ultrasound and γ -irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures. **Bioresource Techn.**, v. 84, p. 113-118, 2002.
36. LEE, J. W.; CHA, H.; PARK, K. Y.; SONG, K.; AHN, K. Operational strategies for an activated sludge process in conjunction with ozone oxidation for zero excess sludge production during winter season. **Wat. Res.**, v. 39, p. 1199-1204, 2005.
37. LEHNINGER, A. L. **Bioquímica**. 2^a ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1980.
38. LI, Y., Y., NOIKE, T. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pré-treatment. **Wat. Sc. Technol.**, v. 26, p. 857-866, 1992.

39. LIN, J.; CHANG, C.; CHANG, S. Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization. *Bioresource Techn.*, v. 62, p. 85-90, 1997.
40. LIN, J.; MA, Y.; CHAO, A. C.; HUANG, C. BMP test on chemically pretreated sludge. *Bioresource Techn.*, v. 68, p.187-192, 1999.
41. LIN, J.; MA, Y.; HUANG, C. Alkaline hydrolysis of the sludge generated from a high-strength, nitrogenous-wastewater biological-treatment process. *Bioresource Techn.*, v. 65, p. 35-42, 1998.
42. LIU, Y. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. *Chemosphere*, v. 50, p. 1-7, 2003.
43. LIU, Y.; TAY, J. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process. *Biotechnology Adv.*, v. 19, p. 97-107, 2001.
44. LIU, Z. W.; LEE, D.J. Boiling of biological sludges. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, v. 27, p. 221-228, 2000.
45. LÖRINCZ, A. Ultrasonic cellular disruption of yeast in water-based suspensions. *Biosystems Eng.*, v. 89 (3), p. 297-308, 2004.
46. LOW, E. W.; CHASE, H. A.; MILNER, M. G.; CURTIS, T. P. Uncoupling of metabolism to reduce biomass production in the activated sludge process. *Wat. Res.*, v. 34 (12), p. 3204-3212, 2000.
47. LU, M.; LIN, C.; LIAO, C.; HUANG, R.; TING, W. Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent. *Adv. Environ. Res.*, v. 7, p. 667-670, 2003.
48. LUCK, F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis today*, v. 53, p. 81-91, 1999.
49. MANNAN, S.; FAKHRU'L-RAZI, A.; ALAM, M. Z. Use of fungi to improve bioconversion of activated sludge. *Wat. Res.*, v. 39, p. 2935-2943, 2005.
50. MENÉNDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; INGUANZO, M.; PIS, J.J. Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: Vitrification of the solid residue. *J. Anal. App. Pyrolysis*, v. 74, p. 406-412, 2005.
51. METCALF & EDDY, *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*. 4th e 3rd. ed. McGraw-Hill, Singapore, 2001 e 1991.
52. MONTIEL, M. L. T.; TYAGI, R. D.; VALERO, J. R. Wastewater treatment sludge as a raw material for the production of *Bacillus thuringiensis* based biopesticides. *Wat. Res.*, v. 35, p. 3807-3816, 2001.
53. MØOOER, H. B., SOMMER, S. G., AHRING, B. K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p. 485-495, 2004.
54. MURPHY, J. D., MCKEOGH, E. The benefits of integrated treatment of wastes for the production of energy. *Energy*, v. 31, p. 294-310, 2006.
55. NAH, I. W.; KANG, Y. W.; HWANG, K.; SONG, W. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Wat. Res.*, v. 34 (8), p. 2362-2368, 2000.

56. NEYENS, E., BAYENS, J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 51-67, 2003 (e).
57. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **J. Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003 (a).
58. NEYENS, E.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C. Alkaline thermal sludge hydrolysis. **J. Hazardous Materials**, v. B97, p. 295-314, 2003. (c)
59. NEYENS, E.; BAEYENS, J.; DEWIL, R.; DE HEYDER, B. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. **J. Hazardous Materials**, v. 106B, p. 83-92, 2004 (f).
60. NEYENS, E.; BAEYENS, J.; WEEMAES, M.; DE HEYDER, B. Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge. **J. Hazardous Materials**, v. B98, p. 275-293, 2003. (b)
61. NEYENS, E.; BAEYENS, J.; WEEMAES, M.; DE HEYDER, B. Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. **J. Hazardous Materials**, v. B98, p. 91-106, 2003. (d)
62. NOVAK, J. T., SADLER, M. E., MURTHY, S. N. Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids. **Wat. Research**, v. 37, p. 3136-3144, 2003.
63. ONYECHE, T. I., SCHLÄFER, O.; BORMANN, H.; SCHRÖDER, C.; SIEVERS, M. Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion. **Ultrasonics**, v. 40, p. 31-35, 2002.
64. PARRAVICINI, V.; NOWAK, O.; SVARDAL, K.; KROISS, H. Application of different disintegration methods to enhance the degradation of organic solids in digested sewage sludge. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 2076-2074, 2004.
65. PELTOLA, R. J.; LAINE, V. H.; KAUTOLA, H.; KYMÄLÄINEN, M. A. Impact grinding as a pré-treatment method for biowaste and sludge. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 2129-2132, 2004.
66. PENAUD, V.; DELGENÈS, J. P.; MOLETTA, R. Thermochemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability. **Enzyme Microb. Techn.**, v. 25, p. 258-263, 1999.
67. PERRY, R. H., GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. Mc. Graw Hill, New York, 1999.
68. RAMOS, L. P. Química nova. Universia Brasil, Fev. 2004. Disponível em <<http://www.universia.com.br/materia/materia.jsp?materia=2799>>. Acesso em: 14 out. 2005
69. SABY, S.; DJAFER, M.; CHEN, G. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process. **Wat. Res.**, v. 36, p. 656-666, 2002.

70. SAKTAYWIN, W.; TSUNO, H.; NAGARE, H.; SOYAMA, T.; WEERAPAKKARION, J. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery. *Wat. Res.*, v. 39, p. 902-910, 2005.
71. SANTANA, F. B. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria de couro**. 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
72. SARAVANANE, R.; MURUGAIYAN, V.; SIVASANKARAN, M. A.; SIVACOMAR, R. Anaerobic pretreatment and increased solid destruction of organic municipal solid waste and secondary sewage sludge for reuse and recovery. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 2133-2136, 2004.
73. SAWAYAMA, S.; INOUE, S.; TSUKUHARA, K.; OGI, T. Thermochemical liquidization of anaerobically digested and dewatered sludge and anaerobic retreatment. **Bioresource Techn.**, v. 55, p. 141-144, 1996.
74. SAWAYAMA, S.; INOUE, S.; YAGISHITA, T.; OGI, T.; YOKOYAMA, S. Thermochemical liquidization and anaerobic treatment of dewatered sewage sludge. **J. Fermentation Bioeng.**, v. 79, p. 300-302, 1995.
75. SCHMITZ, U.; BERGER, C. R.; ORTH, H. Protein analysis as a simple method for the quantitative assessment of sewage sludge disintegration. *Wat. Res.*, v. 34 (14), p. 3682-3685, 2000.
76. SHANABLEH, A. Production of useful organic matter from sludge using hydrothermal treatment. *Wat. Res.*, v. 34 (3), p. 945-951, 2000.
77. SKLADAS, I. V.; GAVALA, H. N.; LU, J.; AHRING, B. K. Thermal pre-treatment of primary and secondary sludge at 70°C prior to anaerobic digestion. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 1121-1124, 2004.
78. SOARES, H. M., ZAIAT, M. Processos Anaeróbios de Tratamento de Matéria Orgânica. In V **CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS**. 18 a 30 de abr., Florianópolis, PROSUL/CNOq – UFSC/UDELAR/UNLP, 2005.
79. SONG, K.; CHOUNG, Y.; AHN, K., CHO, J.; YUN, H. Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production. **Desalination**, v. 157, p. 353-359, 2003.
80. STEPHENSON, R. J.; LALIBERTE, S.; ELSON, P. Use of a high-pressure homogenizer to pre-treat municipal biosolids: introducing the MicroSludgeTM process. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. **Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion**, v. 10, p. 1010-1015, 2004.
81. STUCKEY, D. C.; MCCARTY, P. L. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Wat. Res.*, v. 18 (11), p. 1343-1353, 1984.
82. TANAKA, S.; KOBAYASHI, T.; KAMIYAMA, K.; BILDAN, M. L. N. S. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Wat. Sci. Tec.**, v. 35 (8), p. 209-215, 1997.

83. TIEHM, A.; NICKEL, K.; ZELLHORN, M.; NEIS, U. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Wat. Res.*, v. 35 (8), p. 2003-2009, 2001.
84. VAXELAIRE, J.; CÉZAC, P. Moisture distribution in activated sludges: a review. *Wat. Res.*, v. 38, p. 2215-2230, 2004.
85. VERA, M. A.; NICKEL, K.; NEIS, U. Disintegration of sewage sludge for better anaerobic biodegradation. In: 10TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, Aug. 29 – Sep. 02, 1994, Montreal, Canada. *Proceedings of 10th World Congress on Anaerobic Digestion*, v. 10, p. 2127-2128, 2004.
86. VERMA, M.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; VALÉRO, J. R., SURAMPALLI, R. Y. Wastewater sludge as a potential raw material for antagonistic fungus (*Trichoderma sp.*): Role of pre-treatment and solids concentration. *Wat. Res.*, v. 39, p. 3587-3596, 2005.
87. VLYSSIDES, A. G.; KARLIS, P. K. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Techn.*, v. 91, p. 201-206, 2004.
88. VOLLHARDT, K. P.; SHORE, N. E. *Química Orgânica: estrutura e função*. 4^a ed., Bookman, Porto Alegre, 2004.
89. WANG, F.; LU, S.; JI, M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Ultrasonics Sonochemistry*, in print, 2005 (b).
90. WANG, F.; WANG, W.; JI, M. Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration. *J. Hazardous Materials*, v. 123, n° 1-3, p. 145-150, 2005 (a).
91. WEEMAES, M.; GROOTAERD, H.; SIMOENS, F.; VERSTRAETE, W. Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Wat. Res.*; v. 34 (8), p. 2330-2336, 2000.
92. WEI, Y.; VAN HOUTEN, R. T.; BORGER, A. R.; EIKELBOOM, D. H.; FAN, Y. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Wat. Res.*, v. 37, p. 4453-4467, 2003.
93. WENG, C-H., LIN, D-F., CHIANG, P-C. Utilization of sludge as brick materials. *Adv. Environ. Research*, v. 7, p. 679-685, 2003.
94. WHITELEY, C. G.; BURGESS, J. E.; MELAMANE, X.; PLETSCHE, B.; ROSE, P. D. The enzymology of sludge solubilisation utilizing sulphate-reducing systems: the properties of lipases. *Wat. Res.*, v. 37, p. 289-296, 2003.
95. WITHEY, S.; CARTMELL, E.; AVERY, L. M.; STEPHENSON, T. Bacteriophages – potential for application in wastewater treatment processes. *Sc. Total Environm.*, v. 339, p. 1-18, 2005.
96. YANG, X.; XIE, M.; LIU, Y. Metabolic uncouplers reduce excess sludge production in an activated sludge process. *Proc. Biochemistry*, v. 38, p. 1373-1377, 2003.
97. YIN, X.; HAN, P.; LU, X.; WANG, Y. A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.11, p. 337-348, 2004.

98. ZHU, H.; CHEN, J. Study of hydrolysis and acidification process to minimize excess biomass production. ***J. Hazardous Materials***, v. 127 (1 – 3), p. 221-227, 2005.

APÊNDICES E ANEXOS

APÊNDICE A

Resultados dos ensaios realizados para o item “**Ensaio preliminares para o desenvolvimento de metodologia**” utilizando lodo de esgoto sintético – LS e resíduos de celulose

- 1) Cálculo do teor de sólidos voláteis das soluções de lodo de esgoto sintético e misturas com resíduo de celulose

Usando a relação $c_1.m_1 = c_2.m_2$ determinou-se a concentração de sólidos voláteis presentes nas soluções de lodo de esgoto sintético e resíduos de celulose utilizadas para a realização dos ensaios preliminares de desenvolvimento de metodologia.

Onde:

c_1 = teor de SV da ração animal ou da mistura com resíduo de celulose

m_1 = quantidade de ração animal / resíduo celulose usadas no preparo da solução

c_2 = teor de SV da solução a ser determinado

m_2 = massa da solução

Para a solução de lodo de esgoto sintético preparado com 27 g de ração animal e 500 mL de água deionizada, tem-se:

$c_1 = 829,55$ g/L (valor apresentado no item 1)

$m_1 = 27$ g

$m_2 = 500$ g (assumindo peso específico da solução como 1g/mL)

logo, $c_2 = 44,80$ g/L

- 2) Valores de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) da ração animal e resíduos de celulose utilizados para a construção da Tabela 5.1.

	Ração animal	Resíduo de celulose (C)
ST (g/kg)	833,87	936,55
	828,90	934,65
	825,87	936,99
média	892,85	936,06
DP	1,821	1,246
SV (g/kg)	893,94	926,95
	890,75	924,79
	893,87	927,74
média	829,55	926,49
DP	4,038	1,528

3) Resultados de DQO total (mg DQO/L) das soluções de lodo de esgoto sintético (LS) e misturas com resíduo de celulose. Valores médios apresentados na Tabela 5.4.

Solução	DQO (mg/L)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
sem enzimas				
Lodo de esgoto sintético – LS	48910	49640	49275	516,2
Lodo esg. sint. – 20% res. cel. – 20C	55050	55850	55450	565,7
Lodo esg. sint. – 50% res. cel. – 50C	55470	56230	55850	537,4
Resíduo de celulose – C	59050	59450	59250	282,8

4) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 100°C para o lodo de esgoto sintético (LS). Valores utilizados para a construção da Tabela 5.5.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo de esgoto sintético Controle TLS	0	4560	4500	4530	42,4
	15	4720	4640	4680	56,6
	30	4770	4730	4750	28,3
	60	4900	4860	4880	28,3
	120	5060	5040	5050	14,1
	180	5090	5070	5080	14,1
	360	5120	5180	5150	42,4
Lodo de esgoto sintético TLS-70	0	4530	4590	4560	42,4
	15	5420	5460	5440	28,3
	30	6350	6270	6310	56,6
	60	6470	6490	6480	14,1
	120	6530	6570	6550	28,3
Lodo de esgoto sintético TLS-80	0	4620	4720	4670	70,7
	15	5800	5860	5830	42,4
	30	6500	6580	6540	56,6
	60	7110	7250	7180	99,0
	120	7590	7670	7630	56,6
Lodo de esgoto sintético TLS-90	0	4450	4510	4480	42,4
	15	7100	7020	7060	56,6
	30	9570	9490	9530	56,6
	60	10100	9980	10040	84,9
	120	10590	10490	10540	70,7

5) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 100°C para o lodo de esgoto sintético (LS) e misturas com resíduo de celulose. Resultados geradores dos valores utilizados para a construção da Tabela 5.5.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo de esgoto sintético T20C-70	0	3620	3720	3670	70,7
	15	4200	4280	4240	56,6
	30	4460	4540	4500	56,6
	60	4860	4920	4890	42,4
	120	5210	5250	5230	28,3
Lodo de esgoto sintético T20C-80	0	3750	3710	3730	28,3
	15	4420	4360	4390	42,4
	30	5270	5190	5230	56,6
	60	6500	6440	6470	42,4
	120	7480	7400	7440	56,6
Lodo de esgoto sintético T20C-90	0	3480	3540	3510	42,4
	15	4950	5050	5000	70,7
	30	7440	7540	7490	70,7
	60	9140	9200	9170	42,4
	120	9770	9810	9790	28,3
Lodo de esgoto sintético T50C-70	0	2050	1990	2020	42,4
	15	2690	2610	2650	56,6
	30	2960	2920	2940	28,3
	60	3160	3100	3130	42,4
	120	3430	3350	3390	56,6
Lodo de esgoto sintético T50C-80	0	2050	2090	2070	28,3
	15	2900	2960	2930	42,4
	30	3760	3820	3790	42,4
	60	4810	4850	4830	28,3
	120	5400	5460	5430	42,4
Lodo de esgoto sintético T50C-90	0	2070	2030	2050	28,3
	15	3010	2950	2980	42,4
	30	4480	4460	4470	14,1
	60	5560	5500	5530	42,4
	120	6200	6160	6180	28,3

6) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 100°C para o resíduo de celulose (C). Valores médios apresentados na Tabela 5.5.

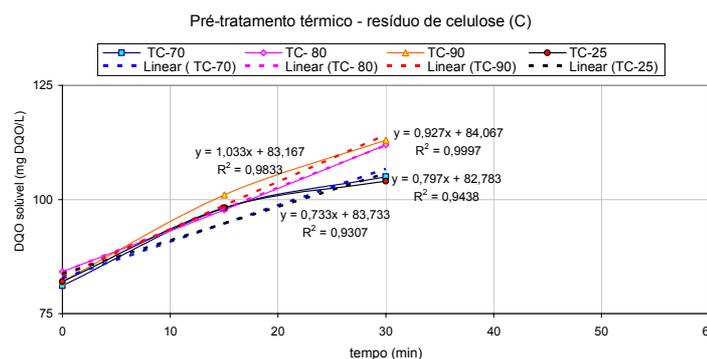
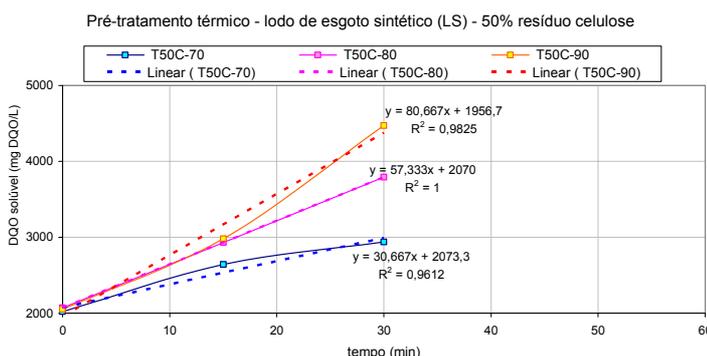
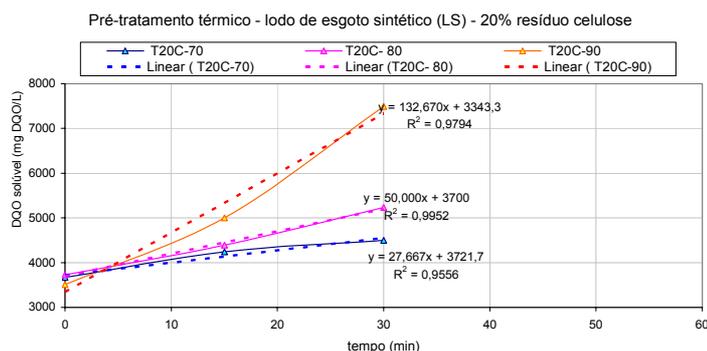
Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Resíduo de celulose Controle TC	0	81,4	82,6	82,0	0,85
	15	98,1	98,3	98,2	0,14
	30	103,0	105,0	104,0	1,41
	60	106,0	108,0	107,0	1,41
	120	105,0	109,0	107,0	2,83
	180	105,0	107,0	106,0	1,41
	360	108,0	112,0	110,0	2,83
Resíduo de celulose TC-70	0	81,2	81,0	81,1	0,14
	15	98,4	97,8	98,1	0,42
	30	107,0	103,0	105,0	2,83
	60	115,0	113,0	114,0	1,41
	120	125,0	123,0	124,0	1,41
Resíduo de celulose TC-80	0	85,2	83,2	84,2	1,41
	15	98,6	96,8	97,7	1,27
	30	114,0	110,0	112,0	2,83
	60	123,0	117,0	120,0	4,24
	120	137,0	133,0	135,0	2,83
Resíduo de celulose TC-90	0	81,5	82,5	82,0	0,71
	15	100,0	102,0	101,0	1,41
	30	111,0	115,0	113,0	2,83
	60	126,0	132,0	129,0	4,24
	120	142,0	146,0	144,0	2,83

7) Solubilização da DQO total (DQOs/DQOt) (%) para os pré-tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 100°C dos lodos de esgoto sintético (LS). Valores utilizados para a construção da Figura 5.6 e da Tabela 5.7.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Solubilização da DQO total (%)			
		25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo de esgoto sintético TLS	0	9,2	9,2	9,5	9,1
	15	9,5	11,0	11,8	14,3
	30	9,6	12,8	13,3	19,3
	60	9,9	13,2	14,6	20,4
	120	10,2	13,3	15,5	21,4
	180	10,3	-	-	-
	360	10,4	-	-	-
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo de celulose T20C	0	-	6,6	6,7	6,3
	15	-	7,6	7,9	9,0
	30	-	8,1	9,4	13,5
	60	-	8,8	11,7	16,5
	120	-	9,4	13,4	17,7

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Solubilização da DQO total (%)			
		25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo de celulose T50C	0	-	3,6	3,7	3,7
	15	-	4,7	5,2	5,3
	30	-	5,3	6,8	8,0
	60	-	5,6	8,6	9,9
	120	-	6,1	9,7	11,1
Resíduo de celulose TC	0	0,1	0,1	0,1	0,1
	15	0,2	0,2	0,2	0,2
	30	0,2	0,2	0,2	0,2
	60	0,2	0,2	0,2	0,2
	120	0,2	0,2	0,2	0,2
	180	0,2	-	-	-
360	0,2	-	-	-	

8) Gráficos utilizados para os cálculos das velocidades iniciais médias de solubilização da matéria orgânica das soluções de lodo de esgoto e misturas de resíduo de celulose pré-tratadas termicamente. Valores apresentados na Tabela 5.8.



9) Resultados do teor de proteínas solúveis (mg/L) para as soluções de lodo de esgoto sintético (LS) tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 100°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.8.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Proteínas solúveis (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo de esgoto sintético Controle TLS	0	943,8	995,8	969,8	36,77
	60	971,0	993,0	982,0	15,56
	120	-	-	-	-
	180	1018,6	1000,6	1009,6	12,73
Lodo de esgoto sintético – TLS-70	0	943,8	995,8	969,8	36,77
	60	1343,9	1295,8	1319,9	34,01
	120	1383,1	1355,0	1369,1	19,87
Lodo de esgoto sintético – TLS-80	0	943,8	995,8	969,8	36,77
	60	1408,6	1384,4	1396,5	17,11
	120	1476,9	1504,6	1490,8	19,59
Lodo de esgoto sintético – TLS-90	0	943,8	995,8	969,8	36,77
	60	1442,5	1478,2	1460,4	25,24
	120	1596,0	1540,2	1568,1	39,46

10) Resultados do teor de ácidos orgânicos (mg/L) para as soluções de lodo de esgoto sintético (LS) tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 100°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.9

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Ácidos orgânicos (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo de esgoto sintético Controle TLS	0	444	429	437	10,6
	60	465	479	472	9,9
	120	-	-	-	-
	180	510	494	502	11,3
Lodo de esgoto sintético – TLS-70	0	444	429	437	10,6
	60	507	526	517	13,4
	120	560	581	571	14,8
Lodo de esgoto sintético – TLS-80	0	444	429	437	10,6
	60	547	560	554	9,2
	120	617	602	610	10,6
Lodo de esgoto sintético – TLS-90	0	444	429	437	10,6
	60	636	652	644	11,3
	120	740	708	724	22,6

11) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos enzimáticos com uma mistura específica de enzimas para o lodo de esgoto sintético-LS (55°C). Valores utilizados para a construção da Tabela 5.10.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP	Média normalizada*
Lodo de esgoto sintético (sem enzimas)	0	4880	4780	4830	70,7	-
	15	5220	5060	5140	113,1	-
	30	5280	5220	5250	42,4	-
Branco ELS	60	5510	5390	5450	84,9	-
	120	5790	5710	5750	56,6	-
	180	5970	5830	5900	99,0	-
	360	6040	5860	5950	127,3	-
	480	6160	5920	6040	169,7	-
Lodo de esgoto sintético (com enzimas)	0	5800	5920	5860	84,9	5175
	15	9890	9990	9940	70,7	9255
	30	12680	12760	12720	56,6	12035
ELS	60	16020	16180	16100	113,1	15415
	120	18650	18950	18800	212,1	18115
	180	20080	20400	20240	226,3	19555
	360	22250	22590	22420	240,4	21735
	480	22400	22600	22500	141,4	21815

*A normalização da média significa descontar o valor de DQO adicionado com o uso da mistura de enzimas. Valor usado para a normalização: 685.

12) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos enzimáticos com uma mistura específica de enzimas para o lodo de esgoto sintético (LS) com resíduo de celulose (55°C).

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP	Média normalizada
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo de celulose	0	4970	4870	4920	70,7	4235
	15	7730	7590	7660	99,0	6975
	30	10840	10600	10720	169,7	10035
	60	13250	12990	13120	183,8	12435
E20C	120	16060	15900	15980	113,1	15295
	180	16940	16820	16880	84,9	16195
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo de celulose	0	3080	3120	3100	28,3	2415
	15	4990	5050	5020	42,4	4335
	30	6260	6340	6300	56,6	5615
	60	8250	8350	8300	70,7	7615
E50C	120	10110	10290	10200	127,3	9515
	180	11440	11640	11540	141,4	10855
Resíduo de celulose EC	0	686	680	683	4,2	-2
	15	846	838	842	5,7	157
	30	854	850	852	2,8	167
	60	928	912	920	11,3	235
	120	1034	1020	1027	9,9	342
	180	1080	1062	1071	12,7	386
Branco de enzimas (enzimas e água deionizada)	0	678	688	683	7,1	-2
	15	681	697	689	11,3	4
	30	700	706	703	4,2	18
	60	678	684	681	4,2	-4
	120	670	684	677	9,9	-8
	180	676	684	680	5,7	-5
	240	677	689	683	8,5	-2

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP	Média normalizada
Lodo de esgoto sintético Controle TLS	0	4560	4500	4530	42,4	-
	15	4720	4640	4680	56,6	-
	30	4770	4730	4750	28,3	-
	60	4900	4860	4880	28,3	-
	120	5060	5040	5050	14,1	-
	180	5090	5070	5080	14,1	-
	360	5120	5180	5150	42,4	-

13) % de solubilização da DQO total para os pré-tratamentos enzimáticos com uma mistura específica de enzimas dos lodos de esgoto sintético (LS). Valores utilizados para a construção da Figura 5.6.

Resíduo tratado	Tempo de tratamento (min)	Solubilização DQO total (%)	
		55°C (branco)	55°C (c/ enzimas)
Lodo de esgoto sintético – LS	0	9,8	10,5
	15	10,4	18,8
	30	10,7	24,4
	60	11,1	31,3
	120	11,7	36,8
	180	12,0	39,7
	360	12,1	44,1
	480	12,3	44,3
Lodo de esgoto sintético – 20% resíduo de celulose E20C	0	-	7,6
	15	-	12,6
	30	-	18,1
	60	-	22,4
	120	-	27,6
	180	-	29,2
Lodo de esgoto sintético – 50% resíduo de celulose E50C	0	-	4,3
	15	-	7,8
	30	-	10,1
	60	-	13,6
	120	-	17,0
	180	-	19,4
Resíduo de celulose EC	0	-	0,0
	15	-	0,3
	30	-	0,3
	60	-	0,4
	120	-	0,6
	180	-	0,7

14) Resultados do teor de proteínas totais (mg/L) para as soluções de lodo de esgoto sintético (LS) tratadas enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas. Valores utilizados para a construção da Figura 5.14.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Proteínas totais (mg/L)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP	Média normalizada
Lodo de esgoto sintético – sem enzimas Branco ELS	0	955,1	927,3	941,2	19,68	-
	60	1172,0	1200,0	1186,0	19,80	-
	120	1310,8	1333,9	1322,4	16,33	-
	360	1415,4	1395,2	1405,3	14,28	-
Lodo de esgoto sintético – com enzimas ELS	0	1225,3	1304,3	1264,8	55,86	941,2
	60	3732,6	3652,9	3692,8	56,36	3369,2
	120	4184,0	4250,2	4217,1	46,81	3893,5
	360	4900,3	4798,7	4849,5	71,84	4525,9

15) Resultados do teor de ácidos orgânicos (mg/L) para as soluções de lodo de esgoto sintético (LS) tratadas enzimaticamente com uma mistura específica de enzimas. Valores utilizados para a construção da Figura 5. 15.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Ácidos orgânicos (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo de esgoto sintético – sem enzimas Branco ELS	0	435	445	440	7,1
	60	557	545	551	8,5
	120	534	544	539	7,1
	360	502	516	509	9,9
Lodo de esgoto sintético – com enzimas ELS	0	454	472	463	12,7
	60	1175	1200	1188	17,7
	120	1219	1196	1208	16,3
	360	1545	1510	1528	24,7

APÊNDICE B

Resultados dos ensaios realizados para o item “Pré-tratamento térmico” utilizando lodos biológicos LT e LP

- 1) Resultados de DQO total (mg DQO/L) dos lodos biológicos. Valores médios apresentados na Tabela 5.15.

Solução	DQO total (mg DQO/L)				
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Desvio padrão – DP
sem enzimas					
Lodo biológico – LT	3034,0	2990,0	-	3012,0	31,11
Lodo biológico – LP	9805,6	10648,5	10118,7	10190,9	426,07

- 2) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 100°C para o lodo biológico – LT. Valores utilizados para a construção da Tabela 5.16.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo biológico Controle TLT	0	102,0	106,0	104,0	2,83
	15	121,0	125,0	123,0	2,83
	30	124,0	126,0	125,0	1,41
	60	123,0	129,0	126,0	4,24
	120	120,0	124,0	122,0	2,83
	180	98,0	104,0	101,0	4,24
	360	90,4	92,0	91,2	1,13
	Lodo biológico TLT-70	0	100	102	101
15		399	405	402	4,2
30		560	566	563	4,2
60		680	690	685	7,1
120		805	8013	809	5,7
Lodo biológico TLT-80	0	106	108	107	1,4
	15	476	484	480	5,7
	30	651	657	654	4,2
	60	769	773	771	2,8
	120	900	906	903	4,2
Lodo biológico TLT-90	0	106	102	104	2,8
	15	600	594	597	4,2
	30	747	741	744	4,2
	60	849	839	844	7,1
	120	980	968	974	8,5

3) % de solubilização da DQO total para os pré-tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a 100°C do lodo biológico LT. Valores utilizados para a construção da Figura 5.18.

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Solubilização DQO total (%)			
		25°C (controle)	70°C	80°C	90°C
Lodo biológico LT	0	3,5	3,4	3,6	3,5
	15	4,1	13,3	15,9	19,8
	30	4,2	18,7	21,7	24,7
	60	4,2	22,8	25,6	28,0
	120	4,1	26,9	30,0	32,3
	180	3,4	-	-	-
	360	3,0	-	-	-

4) Resultados do teor de proteínas totais (mg/L) para o lodo biológico LT tratado termicamente à temperaturas inferiores a 100°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.20

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Proteínas totais (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo biológico Controle TLT	0	43,0	46,3	44,7	2,33
	60	48,6	51,5	50,1	2,05
	180	44,8	46,7	45,8	1,34
Lodo biológico – TLT-70	0	43,0	46,3	44,7	2,33
	60	310,7	305,3	308,0	3,82
	120	370,8	356,5	363,7	10,11
Lodo biológico – TLT-80	0	43,0	46,3	44,7	2,33
	60	468,7	482,5	475,6	9,76
	120	525,6	517,1	517,1	12,02
Lodo biológico – TLT-90	0	43,0	46,3	44,7	2,33
	60	485,2	497,2	491,2	8,49
	120	546,8	560,0	553,4	9,33

5) Resultados do teor de ácidos orgânicos (mg/L) para o lodo biológico LT tratado termicamente à temperaturas inferiores a 100°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.21

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Ácidos orgânicos (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo biológico Controle TLT	0	53,7	55,4	54,6	1,20
	60	52,9	58,7	55,8	4,10
	180	26,5	28,5	27,5	1,41
Lodo biológico – TLT-70	0	53,7	55,4	54,6	1,20
	60	83,1	79,5	81,3	2,55
	120	103,4	98,5	101,0	3,46

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Ácidos orgânicos (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo biológico – TLT-80	0	53,7	55,4	54,6	1,20
	60	89,9	85,9	87,9	2,83
	120	107,3	102,6	105,0	3,32
Lodo biológico – TLT-90	0	53,7	55,4	54,6	1,20
	60	112,7	117,2	115,0	3,18
	120	126,1	131,9	129,0	4,10

6) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamento térmico à temperaturas superiores a 100°C para o lodo biológico LP. Valores utilizados para a construção das Tabelas 5.19 e 5.20 e da Figura 5.22

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)					
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Média	Desvio padrão – DP
Controle TLP 25°C	0	888,1	824,4	824,4	760,7	824,4	51,97
	15	888,1	951,7	888,1	951,7	919,9	36,75
	30	951,7	1015,4	1015,4	1142,7	1031,3	80,09
	60	1015,4	1079,0	1079,0	1142,7	1079,0	51,97
TLP 120°C	0	697,1	824,4	633,4	951,7	776,7	141,14
	15	1906,5	1970,1	1906,5	1906,5	1922,4	31,82
	30	3243,1	3434,1	3115,8	3243,1	3259,0	131,22
	60	4261,5	4261,5	4388,8	4325,2	4309,2	60,94
TLP 140°C	0	697,1	888,1	760,8	888,1	808,5	95,48
	15	2224,7	2353,0	2161,1	224,7	2240,6	80,09
	30	3561,4	3561,4	3497,7	3625,0	3561,4	51,97
	60	4579,8	4516,1	4707,1	4770,7	4643,4	116,21
TLP-A Autoclave	0	843,9	825,3	-	-	834,6	13,16
	15	3731,6	3577,4	-	-	3654,5	109,04
	30	3912,7	3778,7	-	-	3845,7	94,752
	60	4029,1	3975	-	-	4002,3	37,90

7) Resultados de DQO total (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamento térmico a 121°C (autoclave) para o lodo biológico LP. Valores utilizados para a construção da Tabela 5.20.

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO total (mg DQO/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
TLP-A 121°C	0	10256,4	10204,1	10230,3	36,98
	15	9833,3	9733,2	9783,3	70,78
	30	9978,8	9978,8	9998,4	27,65
	60	10147,3	10013,3	10080,3	94,75

8) % de solubilização da DQO total para os pré-tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 100°C do lodo biológico (LP). Valores utilizados para a construção da Figura 5.23

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	% de solubilização DQO total			
		25°C (controle TLP)	120°C TLP-120	140°C TLP-140	121°C autoclave TLP-A
Lodo biológico LP	0	8,1	7,6	7,9	8,2
	15	9,0	18,9	22,0	35,9
	30	10,1	32,0	34,9	37,7
	60	10,6	42,3	45,6	39,3

9) Sólidos totais e voláteis das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento térmico com temperaturas superiores a 100°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.25

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Sólidos (g/L)			
		1	2	média	DP
Controle TLP	0	7,73	7,33	7,53	0,283
Sólidos totais (ST)	60	8,19	8,44	8,32	0,177
Controle TLP	0	5,51	5,031	5,27	0,339
Sólidos voláteis (SV)	60	5,01	5,27	5,14	0,184
TLP-120	0	8,41	8,36	8,39	0,034
Sólidos totais (ST)	60	8,17	8,11	8,14	0,043
TLP-120	0	5,74	5,50	5,72	0,037
Sólidos voláteis (SV)	60	5,69	5,52	5,51	0,019
TLP-A (121°C)	0	7,73	7,33	7,53	0,283
Sólidos totais (ST)	15	7,76	7,39	7,58	0,262
	30	7,61	8,03	7,82	0,297
	60	7,75	7,97	7,86	0,156
	TLP-A – (121°C)	0	5,51	5,03	5,27
Sólidos voláteis (SV)	15	5,38	5,38	5,25	0,184
	30	5,30	5,64	5,47	0,240
	60	5,33	5,01	5,17	0,226

APÊNDICE C

Resultados dos ensaios realizados para o item “Pré-tratamento enzimático” utilizando lodo biológico LT e LP

1) Resultados médios de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamento enzimático do lodo biológico – LP com lipase. Valores utilizados para a construção da Figura 5.26

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg/L)			
		lipase	Enzima inativada	ELP	Branco ELP
Lodo biológico LP 35°C 0,02% lipase ELP-L002	0	174,3 (± 11,43)	193,9 (± 3,27)	494,1 (± 7,05)	397,2 (± 14,70)
	90	169,7 (± 27,55)	185,8 (± 1,63)	391,4 (± 24,03)	316,3 (± 6,53)
	180	199,7 (± 1,63)	237,8 (± 65,31)	375,2 (± 40,82)	294,4 (± 8,16)
	240	200,9 (± 6,53)	203,2 (± 13,06)	334,8 (± 9,80)	280,5 (± 8,16)
	300	191,6 (± 12,22)	177,8 (± 6,53)	296,7 (± 4,90)	279,4 (± 3,27)
	360	195,1 (± 1,63)	182,4 (± 3,27)	267,8 (± 6,53)	249,4 (± 22,86)
	420	193,9 (± 6,53)	188,2 (± 4,90)	255,1 (± 1,63)	230,9 (± 9,80)
	480	191,6 (± 9,80)	191,6 (± 9,80)	244,7 (± 9,80)	230,9 (± 3,27)
	540	184,7 (± 3,27)	177,8 (± 9,80)	235,5 (± 13,06)	215,9 (± 11,43)
	600	187,0 (± 4,90)	182,4 (± 6,53)	241,3 (± 20,70)	215,9 (± 4,90)
Lodo biológico LP 35°C 1,0% lipase ELP-L1	690	203,2 (± 1,33)	197,4 (± 4,90)	224,0 (± 30,66)	211,2 (± 4,90)
	780	146,2 (± 18,88)	124,4 (± 15,45)	135,3 (± 7,01)	151,1 (± 46,35)
	870	117,18 (± 5,15)	120,7 (± 3,43)	125,6 (± 7,42)	120,7 (± 3,43)
	0	4777,5 (± 74,17)	4696,5 (± 175,06)	5165,9 (± 267,41)	504,7 (± 74,17)
	60	4631,8 (± 122,19)	4502,3 (± 379,22)	4971,7 (± 303,19)	423,8 (± 48,33)
	120	5085,0 (± 206,00)	5829,5 (± 34,33)	4890,8 (± 256,92)	1119,7 (± 149,77)
	180	4923,1 (± 224,26)	4664,2 (± 170,52)	5343,9 (± 202,15)	488,5 (± 66,54)
	240	5020,2 (± 112,13)	4971,7 (± 188,86)	5311,6 (± 296,67)	909,3 (± 121,34)
	300	5360,1 (± 101,07)	4518,5 (± 260,75)	5117,3 (± 404,17)	1135,9 (± 132,61)
	360	4567,1 (± 129,33)	3563,6 (± 122,19)	3709,3 (± 251,23)	601,8 (± 71,42)
420	4518,5 (± 171,66)	3612,2 (± 244,38)	3709,3 (± 156,08)	715,1 (± 68,67)	

2) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamento enzimático do lodo biológico – LP com celulase. Valores utilizados para a construção da Figura 5.27

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg/L)			
		celulase	Enzima inativada	ELP	Branco ELP
Lodo biológico LP 35°C 0,02% celulase ELP-Ce002	0	247,0 (± 24,05)	-	618,8 (± 41,22)	494,1 (± 25,17)
	90	249,4 (± 31,04)	-	503,4 (± 45,61)	394,8 (± 14,57)
	180	256,3 (± 22,34)	-	459,5 (± 11,31)	341,7 (± 42,57)
	990	247,0 (± 11,88)	-	420,2 (± 63,64)	390,2 (± 26,73)
	1050	235,5 (± 10,11)	-	293,2 (± 26,73)	240,1 (± 26,87)
	1110	237,8 (± 20,01)	-	284,0 (± 35,07)	240,1 (± 41,37)
	1170	240,1 (± 23,62)	-	281,7 (± 41,15)	214,7 (± 22,27)
	0	6978,6 (± 700,26)	6444,5 (± 339,88)	7140,4 (± 196,23)	763,7 (± 103,00)
	60	6525,4 (± 552,18)	6169,4 (± 435,18)	6946,2 (± 239,51)	375,2 (± 84,10)
	120	6881,5 (± 715,25)	5959,0 (± 431,56)	6007,5 (± 583,66)	974,1 (± 171,66)
Lodo biológico LP 35°C 1,0% celulase ELP-Ce1	180	7172,8 (± 222,50)	6752,0 (± 389,44)	7496,5 (± 56,07)	601,8 (± 28,03)
	240	7124,2 (± 303,22)	6234,1 (± 148,33)	7108,1 (± 122,19)	553,3 (± 56,07)
	300	6994,8 (± 140,16)	6881,5 (± 137,33)	6865,3 (± 112,13)	1362,5 (± 137,33)
	360	7302,3 (± 101,07)	7027,1 (± 339,88)	7771,6 (± 404,29)	1087,4 (± 171,66)
	420	7577,4 (± 122,19)	7027,1 (± 549,33)	7334,6 (± 323,29)	796,0 (± 101,07)

3) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamento enzimático do lodo biológico – LP com protease. Valores utilizados para a construção da Figura 5.28

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)			
		protease	Enzima inativada	ELP	branco ELP
Lodo biológico LP - 35°C	0	747,5 (± 34,33)	1.216,8 (± 77,70)	650,4 (± 34,33)	342,9 (± 34,33)
	60	796,0 (± 103,00)	877,0 (± 68,67)	601,8 (± 68,67)	342,9 (± 28,03)
	120	1.055,0 (± 68,67)	650,4 (± 101,07)	650,4 (± 101,07)	456,2 (± 34,33)
	180	844,6 (± 112,13)	747,5 (± 112,13)	974,1 (± 34,33)	520,9 (± 84,10)
	240	763,7 (± 97,11)	763,7 (± 103,00)	925,5 (± 137,33)	488,5 (± 68,67)
	300	796,0 (± 68,67)	747,5 (± 68,67)	601,8 (± 68,67)	601,8 (± 74,17)
	360	860,8 (± 34,33)	860,8 (± 34,33)	1.216,8 (± 103,00)	569,5 (± 103,00)
	420	909,3 (± 68,67)	715,1 (± 34,33)	1.119,7 (± 103,00)	618,0 (± 103,00)
Lodo biológico LP - 35°C	0	432,5 (± 33,51)	598,3 (± 33,51)	1.024,8 (± 125,37)	953,7 (± 33,51)
	90	669,4 (± 98,64)	693,1 (± 72,38)	1.332,8 (± 82,07)	930,0 (± 94,77)
	180	622,0 (± 33,51)	550,9 (± 72,38)	1.048,5 (± 98,64)	598,3 (± 79,43)
	270	527,2 (± 33,51)	598,3 (± 33,51)	1.143,3 (± 152,32)	574,6 (± 33,51)
	360	456,2 (± 67,01)	385,1 (± 27,36)	669,4 (± 47,39)	337,7 (± 47,39)
	450	574,6 (± 47,39)	503,5 (± 80,52)	693,1 (± 54,72)	574,6 (± 80,52)
Lodo biológico LP - 55°C	0	1.119,6 (± 67,01)	1.119,6 (± 33,51)	882,6 (± 134,03)	819,4 (± 67,01)
	90	882,6 (± 33,51)	914,2 (± 33,51)	1.056,4 (± 167,53)	1.340,7 (± 33,51)
	180	1.972,5 (± 100,52)	1.593,4 (± 67,01)	2.209,4 (± 134,03)	2.067,3 (± 100,52)
	270	1.704,0 (± 218,87)	2.225,2 (± 100,52)	1.830,4 (± 82,07)	1.672,4 (± 201,04)
	360	1.419,7 (± 191,51)	1.593,4 (± 67,01)	2.256,8 (± 94,77)	1.514,4 (± 72,38)
	450	1.230,1 (± 67,01)	1.388,1 (± 134,03)	1.925,1 (± 33,51)	1.356,5 (± 67,01)
	540	1.403,9 (± 134,03)	1.561,8 (± 167,53)	1.830,4 (± 33,51)	1.230,1 (± 33,51)

4) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamento enzimático realizado à 55°C para o lodo biológico – LT. Valores utilizados para a construção da Tabela 5.24

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP	Média normalizada
Lodo biológico Branco ELT	0	97,9	97,1	97,5	0,6	-
	15	242	236	239	4,2	-
	30	383	379	381	2,8	-
	60	535	527	531	5,7	-
	120	690	686	688	2,8	-
	180	777	763	770	9,9	-
	360	961	951	956	7,1	-
	480	972	964	968	5,7	-
Lodo biológico ELT	0	748	768	758	14,1	73
	15	964	976	970	8,5	285
	30	1203	1227	1215	17,0	530
	60	1421	1443	1432	15,6	747
	120	1715	1745	1730	21,2	1045
	180	1847	1933	1890	60,8	1205
	360	2001	2019	2010	12,7	1325
	480	2007	2033	2020	18,4	1335
Branco de enzimas (enzimas + água deionizada)	0	678	688	683	7,1	-2
	15	681	697	689	11,3	4
	30	700	706	703	4,2	18
	60	678	684	681	4,2	-4
	120	670	684	677	9,9	-8
	180	676	684	680	5,7	-5
Lodo biológico Controle TLT	0	102,0	106,0	104,0	2,83	-
	15	121,0	125,0	123,0	2,83	-
	30	124,0	126,0	125,0	1,41	-
	60	123,0	129,0	126,0	4,24	-
	120	120,0	124,0	122,0	2,83	-
	180	98,0	104,0	101,0	4,24	-
	360	90,4	92,0	91,2	1,13	-

- 5) % de solubilização da DQO total para os pré-tratamentos enzimáticos com uma mistura específica de enzimas do lodo biológico (LT). Valores utilizados para a construção da Figura 5.31

Resíduo tratado	Tempo de tratamento (min)	Solubilização DQO total (%)	
		55°C (branco)	55°C (c/ enzimas)
Lodo biológico	0	3,24	2,42
LT	15	7,93	9,46
	30	12,65	17,60
	60	17,63	24,80
	120	22,84	34,69
	180	25,56	40,01
	360	31,74	43,99
	480	32,14	44,32

- 6) Resultados normalizados de DQO solúvel (mg DQO/L) do ensaio de pré-tratamento enzimático realizado à 55°C para o lodo biológico – LP. Valores utilizados para a construção da Figura 5.32

Reator	tempo zero	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
Branco ELP	531,0 (± 41,37)	1.124,6 (± 51,71)	1.307,4 (± 51,71)	1.599,0 (± 51,71)	-	2.367,7 (± 206,83)
Novo Pro-D 0,05%	373,7 (± 51,71)	2.821,6 (± 103,41)	3.260,4 (± 258,54)	3.479,7 (± 51,71)	-	3.699,1 (± 103,41)
Savinase 0,05%	373,7 (± 41,37)	3.355,4 (± 206,83)	3.757,6 (± 155,12)	3.867,3 (± 155,12)	3.867,3 (± 155,12)	4.342,6 (± 361,95)
Novo Pro-D 0,10%	367,3 (± 51,71)	4.42,1 (± 155,21)	4.524,9 (± 51,71)	4.671,2 (± 103,41)	-	4.707,7 (± 103,41)
ELP (mistura enzimas)	367,3 (± 51,71)	3.793,7 (± 51,71)	3.946,5 (± 103,41)	4.890,5 (± 51,71)	-	4.451,8 (± 51,71)
Controle ELP	698,1 (± 41,37)	890,0 (± 25,86)	950,3 (± 51,71)	1020,0 (± 41,37)	1050,2 (± 103,41)	1002,1 (± 51,71)

- 7) Solubilização da DQO total (%) do ensaio de pré-tratamento enzimático realizado à 55°C para o lodo biológico – LP. Valores utilizados para a construção da Figura 5.33

Tempo de tratamento (min)	Solubilização da DQO total (%)					
	Branco ELP	Novo Prod-D 0,05%	Savinase 0,05%	Novo Pro-D 0,10%	ELP	Controle ELP
0	2,7	1,9	1,9	1,8	1,8	5,3
18	5,6	14,1	16,8	21,7	19,0	6,7
30	6,5	16,3	18,8	22,7	19,9	7,2
60	8,0	17,4	19,4	23,4	24,5	7,7
120	-	-	21,7	-	-	8,0
180	11,9	18,5	20,8	23,6	22,3	7,6

8) Sólidos totais e voláteis das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento enzimático. Valores utilizados para a construção da Figura 5.36

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Sólidos (g/L)			
		1	2	média	DP
Controle QLP	0	7,73	7,33	7,53	0,283
Sólidos totais (ST)	60	8,19	8,44	8,32	0,177
Controle QLP	0	5,51	5,031	5,27	0,339
Sólidos voláteis (SV)	60	5,01	5,27	5,14	0,184
ELP	0	6,44	6,25	6,35	0,133
Sólidos totais (ST)	60	7,03	7,08	7,05	0,039
ELP	0	4,39	4,51	4,45	0,080
Sólidos voláteis (SV)	60	4,12	4,36	4,24	0,164
ELP-savinase 0,05%	0	6,73	6,47	6,60	0,187
Sólidos totais (ST)	60	6,81	6,47	6,64	0,247
ELP-savinase 0,05%	0	4,53	4,78	4,65	0,180
Sólidos voláteis (SV)	60	3,95	4,15	4,05	0,139

9) Resultados do teor de proteínas totais (mg/L) para o lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.37

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Proteínas totais (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo biológico	0	43,0	46,3	44,7	2,33
Branco TLT	60	308,7	286,7	297,7	15,56
	120	411,4	392,9	402,2	13,08
	180	658,2	635,0	646,6	16,40
	360	697,0	680,1	688,6	11,95
Lodo biológico – ELT	0	50,0	47,0	48,5	2,12
	60	504,8	498,5	501,7	4,45
	120	641,8	627,9	634,9	9,83
	360	697,0	680,1	688,6	11,95
Lodo biológico – Controle ELT 25°C	0	43	46,3	44,7	2,33
	60	48,60	51,5	50,1	2,05
	180	44,80	46,7	45,8	1,34

10) Resultados do teor de ácidos orgânicos (mg/L) para o lodo biológico LT tratado enzimaticamente à 55°C. Valores utilizados para a construção da Figura 5.38

Resíduo tratado e pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Ácidos orgânicos (mg/L)			
		Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão – DP
Lodo biológico	0	53,7	55,4	54,6	1,20
Branco TLT	60	70,8	76,5	73,7	4,03
	120	100,4	105,5	103,0	3,61
	180	135,4	144,6	140,0	6,51
	360	194,0	184,0	189,0	7,07
Lodo biológico – ELT	0	53,7	55,4	54,6	1,20
	60	121,8	116,2	119,0	3,96
	120	134,0	130,0	132,0	2,83
	360	194,0	184,0	189,0	7,07
Lodo biológico – Controle ELT 25°C	0	53,70	55,4	54,6	1,20
	60	53,6	57,9	55,8	3,04
	180	28,3	26,6	27,5	1,20

APÊNDICE D

Resultados dos ensaios realizados para o item “Pré-tratamento alcalino” utilizando lodo biológico LP

- 1) Resultados de DQO solúvel (mg DQO/L) dos ensaios de pré-tratamentos alcalinos para o lodo biológico LP. Valores utilizados para a construção da Figura 5.39

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	DQO (mg DQO/L)				Média	Desvio padrão – DP
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4		
Controle QLP 25°C	0	1161,16	1197,73	-	-	1179,44	25,854
	15	1197,73	1343,98	-	-	1270,85	103,414
	30	1343,98	1417,10	-	-	1380,54	51,707
	60	1490,23	1563,35	-	-	1526,79	51,707
QLP pH 10 – 25°C	0	1497,00	1324,02	-	-	1410,51	122,315
	15	2015,94	1669,98	-	-	1842,96	244,631
	30	2232,17	2145,68	-	-	2188,92	61,158
	60	2448,39	2275,41	-	-	2361,90	122,315
QLP-12 pH 12 – 25°C	0	1782,73	1855,85	-	-	1819,29	51,707
	15	2002,10	2294,60	-	-	2148,35	206,829
	30	2733,35	2513,98	-	-	2623,66	155,122
	60	3172,10	2879,60	-	-	3025,85	206,829
TQLP-120 Banho pH 10 – 120°C	0	1269,95	1269,95	1206,30	1269,95	1254,03	31,825
	15	2542,95	2415,65	2097,40	2161,05	2304,26	210,302
	30	5279,90	5470,85	5661,80	5279,90	5423,11	182,821
	60	6298,30	6043,70	6298,30	6361,95	6250,56	141,135
TQLP-A Autoclave pH 10 – 121°C	0	1467,80	1467,80	1541,34	1467,80	1486,18	36,769
	15	3526,85	3526,85	3379,78	3453,31	3471,70	70,407
	30	3526,85	3453,31	3673,93	3673,93	3582,00	110,306
	60	4115,15	4041,61	4703,45	4409,30	4317,38	302,459

- 2) Solubilização da DQO total (%) do ensaio de pré-tratamento alcalino do lodo biológico – LP. Valores utilizados para a construção da Figura 5.40

Tempo de tratamento (min)	Solubilização da DQO total (%)*				
	Controle QLP	QLP	QLP- 12	TQLP-120	TQLP-A (121°C)
0	11,1	13,3	17,2	11,9	14,0
15	12,0	17,4	20,3	21,8	32,8
30	13,0	20,7	24,8	51,3	33,9
60	14,4	22,3	28,6	59,1	40,8

*DQO total média = 10580 mg DQO/L usada para os cálculos

3) Sólidos totais e voláteis das amostras de lodo biológico LP submetidas ao pré-tratamento alcalino. Valores utilizados para a construção da Figura 5.42

Pré-tratamento	Tempo de tratamento (min)	Sólidos (g/L)			
		1	2	média	DP
Controle QLP Sólidos totais (ST)	0	7,73	7,33	7,53	0,283
	60	8,19	8,44	8,32	0,177
Controle QLP Sólidos voláteis (SV)	0	5,51	5,031	5,27	0,339
	60	5,01	5,27	5,14	0,184
QLP - 25°C Sólidos totais (ST)	0	8,44	8,27	8,36	0,115
	60	8,42	8,08	8,25	0,243
QLP - 25°C Sólidos voláteis (SV)	0	5,68	5,39	5,53	0,211
	60	5,22	5,08	5,15	0,097
QLP - 25°C – pH 12 Sólidos totais (ST)	0	8,44	8,27	8,36	0,115
	60	8,34	8,14	8,24	0,141
QLP - 25° - pH 12C Sólidos voláteis (SV)	0	5,68	5,39	5,53	0,211
	60	2,93	3,21	3,07	0,141
TQLP-120 Sólidos totais (ST)	0	8,64	8,77	8,70	0,092
	60	8,61	8,58	8,59	0,015
TQLP-120 Sólidos voláteis (SV)	0	5,45	5,35	5,40	0,071
	60	4,88	4,90	4,89	0,012
TQLP-A - 121°C Sólidos totais (ST)	0	8,21	7,93	8,07	0,198
	15	8,28	8,13	8,21	0,106
	30	8,36	8,23	8,30	0,092
	60	8,63	8,31	8,47	0,223
TQLP-A - 121°C Sólidos voláteis (SV)	0	5,49	5,01	5,25	0,339
	15	5,71	5,39	5,55	0,226
	30	4,99	5,20	5,10	0,148
	60	4,61	4,76	4,69	0,106

APÊNDICE E

Resultados dos ensaios de biodegradabilidade realizados com lodos biológicos LT e LP

- 1) Produção de biogás (L/kg SV_{alim}) do lodo biológico LT submetido ao pré-tratamento térmico e enzimático. Valores utilizados para a construção da Figura 5. 44

tempo (d)	Controle LT (CH ₄ L/kg SV)	TLT-90 (CH ₄ L/kg SV)	ELT (CH ₄ L/kg SV)
0,00	0,00	0,00	0,00
0,83	234,22	264,54	379,39
1,85	336,10	365,22	433,24
3,88	1050,00	1070,74	946,36
4,81	1083,96	1104,31	967,65
5,85	1118,29	1138,23	1034,95
6,89	1118,29	1138,23	1042,09
7,90	1254,47	1205,52	1167,00
8,80	1288,60	1205,52	1194,07
10,76	1424,01	1272,43	1359,26
11,87	1524,97	1305,69	1484,18
12,79	1626,10	1372,32	1595,22
13,88	1693,60	1405,67	1726,09
14,86	1727,43	1439,10	1792,41
16,99	1830,27	1540,74	1952,53
17,87	1899,04	1608,70	2025,65
18,86	1933,27	1676,35	2065,61
19,94	2001,71	1710,17	2085,59
20,84	2035,73	1743,79	2118,21

- 2) Produção de gás metano (L CH₄/kg SV_{alim}) dos lodos biológicos LP submetidos aos pré-tratamentos térmico, enzimático e alcalino. Valores utilizados para a construção da Figura 5.45

tempo (d)	Novo Pro-d 0,1%	ELP	QLP-12	QLP	Controle	TQLP-A	TLP-A	TLP-A15	TQLP-A15	TLP-120	TQLP-120
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,07										4,41	0,00
0,09						-0,95	-1,78				
0,11								2,12			
0,18						-3,23	-3,49				
0,19	3,00	1,16	0,00	1,06	0,42				0,00		
0,28						-3,59	-3,81				
0,68	11,05	4,35	0,00	1,05	3,97				0,00		
0,71										11,98	4,52
0,83								18,14			
0,91						0,48	3,17				
0,94	15,58	7,70	0,00	2,79	4,04				0,00		
1,05								22,69			
1,06						-0,72	2,91				
1,22						0,95	4,44				
1,49								30,88			
1,52	24,02	12,02	0,00	2,77	5,48				0,00		
1,73										24,17	8,19
1,83								41,03			
1,94						3,14	10,18				
2,08						3,55	10,88				
2,15								45,92			
2,23	35,91	16,04	0,00	9,07	12,33				0,00		

tempo (d)	Novo Pro-d 0,1%	ELP	QLP-12	QLP	Controle	TQLP-A	TLP-A	TLP-A15	TQLP- A15	TLP-120	TQLP- 120
2,32						3,20	10,37				
2,44								53,05			
2,67	43,71	19,83	0,00	11,16	14,47				0,00		
2,85								66,00			
2,92						1,67	14,12				
3,05	46,95	22,70	0,00	12,12	15,94				0,00		
3,05										43,88	12,40
3,08						2,23	19,31				
3,24								80,05			
3,32						1,74	18,84				
3,84										46,41	21,78
3,85	60,77	29,10	3,57	18,55	22,98				3,57		
4,03								106,11			
4,04						4,11	24,21				
4,09	63,26	29,36	3,60	18,72	23,19				3,60		
4,18						7,58	24,87				
4,24								112,00			
4,36						8,61	26,45				
4,73	72,46	30,70	4,76	21,29	27,58				4,76		
4,76										98,81	23,04
4,91								131,45			
5,17								142,06			
5,17						1,67	19,50				
5,63	86,74	36,32	14,14	27,78	37,05				14,14		
5,86								163,03			
5,95						1,72	23,74				
6,19								170,47			
6,27						4,39	26,95				
6,71	104,65	41,38	20,11	36,81	45,54				20,11		
6,83								183,48			
6,97						4,55	28,88				
7,08								188,81			
7,11										144,30	39,93
7,25						6,28	29,42				
7,31								189,10			
7,73	120,96	47,12	26,35	43,37	55,31				26,35		
7,88								202,13			
8,01						6,51	34,73				
8,13								209,08			
8,22						7,73	35,30				
8,34								212,37			
8,64	132,59	47,42	33,60	48,07	58,50				33,60		
8,84								221,56			
8,95										158,73	57,23
9,02						12,67	42,03				
9,08								229,88			
9,31						10,43	41,75				
9,82										216,49	91,77
9,89								245,86			
9,90	149,17	50,86	50,55	58,19	74,16				50,55		
10,02						12,30	46,56				
10,28								251,98			
10,30						15,24	47,75				
10,78	163,19	62,19	64,22	64,90	77,16				64,22		
10,90								260,05			
11,08						19,86	55,37				
11,47								268,45			
11,71	176,36	69,19	76,13	73,79	83,36				76,13		
12,09						28,23	65,01				
12,28								280,77			
12,68										230,72	115,31
12,76	188,90	76,52	87,43	80,54	83,36				87,43		
12,91								287,49			
13,09						31,92	71,69				
13,43								300,43			
13,85	205,13	81,19	89,64	88,24	101,26				89,64		
13,88								301,52			
14,10						37,62	80,32				
14,84										239,64	119,55
14,94								304,64			
15,04						41,95	91,41				
15,96								310,26			
16,00						42,82	94,83				
16,51										244,03	127,19

tempo (d)	Novo Pro-d 0,1%	ELP	QLP-12	QLP	Controle	TQLP-A	TLP-A	TLP-A15	TQLP- A15	TLP-120	TQLP- 120
16,64	236,72	99,85	104,78	98,33	101,26				104,78		
17,03								325,16			
17,42						47,85	105,81				
17,65	249,48	107,31	109,02	103,92	106,79				109,02		
18,22						46,94	105,40				
18,50										244,03	136,68
18,61	252,77	105,23	113,54	103,68	102,93				113,54		
19,31								342,87			
19,41						49,29	114,13				
19,83	274,37	123,64	123,85	108,00	111,69				123,85		
20,18						48,33	114,98				
20,31								348,41			
20,41										244,03	143,85
20,88	281,47	127,11	126,69	108,21	127,92				126,69		
21,18								355,01			
21,32						50,70	122,88				
21,83	315,01	126,68	129,28	104,12	123,09				129,28		
22,11						50,67	127,24				
22,16								359,31			
22,77	343,74	134,10	139,55	110,22	131,56				139,55		
23,15								369,51			
23,28						52,64	132,31				
23,34										241,84	157,16
23,81	363,48	138,40	145,43	112,64	133,93				145,43		
24,14								367,92			
24,28						51,19	132,93				
24,81	364,84	136,31	149,88	110,48	130,36				149,88		
25,28						50,21	134,76				
25,85	375,16	136,87	150,85	109,88	129,16				150,85		
26,22								367,42			
26,43						48,99	134,99				
26,77	390,76	138,83	154,04	112,80	132,24				154,04		
27,11								361,18			
27,21						47,37	134,06				
27,72										253,71	163,87
28,08	424,21	141,37	156,86	115,19	134,98				156,86		
28,49						50,45	138,64				
28,88	438,47	142,63	158,26	116,22	136,19				158,26		
29,09								363,69			
29,42						50,70	139,79				
29,71	442,71	141,72	156,86	115,19	135,94				156,86		
30,29								370,51			
30,34										266,56	171,48
30,60	441,47	138,57	153,50	112,07	132,26				153,50		
30,95						51,43	141,84				
31,18								380,81			
31,73	458,01	142,27	154,93	114,07	135,06				154,93		
32,05						56,34	147,23				
32,55										267,27	168,35
32,90	465,15	142,32	153,50	113,01	133,81				153,50		
33,09								377,39			
33,94	478,09	146,27	157,77	116,15	137,53				157,77		
34,24						59,87	152,69				
34,34								380,81			
34,73	479,71	146,27	157,77	116,15	137,53				157,77		
35,90			153,50					384,20	153,50		
35,90	470,84	142,32		113,01	138,47						
36,18						60,45	150,29				
36,64										289,63	170,07
36,99								370,51			
37,03	493,74	144,96	156,36	115,11	141,04				156,36		
37,26						60,45	151,21				
37,74	498,49	143,64	154,93	114,07	140,08				154,93		
38,21	498,00	142,32	153,50	113,01	139,71				153,50		
38,30						61,18	153,72				
38,64	513,68	145,65	156,36	118,94	142,31				156,36		
38,92								373,96			
39,30						62,05	154,91				
40,00								370,51			
41,95								380,81			
42,48										304,47	178,96
44,51										378,75	179,60

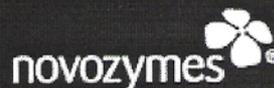
ANEXO 01

Fichas técnicas das enzimas utilizadas nos experimento de pré-tratamento enzimático

Petfood / 2001-06776-03.pdf

Product Sheet

Page 1:2



Novo - Pro™ D

Description

Novo - Pro D is a protease from *Bacillus clausii* produced by submerged fermentation of a genetically modified (multicopy) *Bacillus clausii* microorganism. This product is produced from food-quality raw materials but an application for a food grade approval has not been filed.

Product Properties

Activity

Novo - Pro D is standardized in Kilo Novo Protease Units per gram (KNPU/g).

Novo - Pro D.....Declared activity: 16 KNPU/g

See the Analytical Method for further information.

The colour may vary from batch to batch and colour intensity is not an indication of product strength.

Food-grade status

The product complies with the recommended purity specifications for food grade enzymes given by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) and the Food Chemicals Codex (FCC).

Packaging

See the standard Packaging List for more packaging information.

Application

Novo - Pro D is developed for the production of digests from animal tissue. It can also be applied as a processing aid in technical applications. It is a liquid protease. Standard dosage is 0.5 g/kg raw material (meat, skin, heart, liver, lungs). If viscera is used (including intestines) the dosage may be reduced to 0.25 g/kg.

Hydrolysis conditions

The conditions for using Novo - Pro D are 55°C (131°F) to 65°C (149°F). Hydrolysis time should be 1 hour for most digests, though pork/beef liver may require longer time or higher dosage. It is suggested not to adjust the pH which for the substrates mentioned will be around pH 6.5. After the hydrolysis, the enzyme should be inactivated to ensure that no active enzyme is present in the final product.

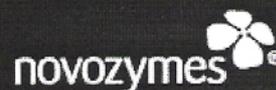
Safety

Enzymes are proteins and inhalation of dust or aerosols may induce sensitization and may cause allergic reactions in sensitized individuals. Some enzymes may irritate the skin, eyes and mucous membranes upon prolonged contact.

The product may create easily inhaled aerosols if splashed or vigorously stirred. Spilled product may dry out and create dust. Spilled material should be flushed away with water (avoid splashing). Left-over material may dry out and create dust. A Material Safety Data Sheet is supplied with all products. See the Safety Manual for further information regarding how to handle the product safely.

Storage

Enzymes gradually lose activity over time depending on storage temperature. Cool conditions are recommended. When stored in closed containers at 25°C (77°F), the product will maintain its declared activity for 3 months. When stored at 5°C (41°F), the product will maintain its declared activity for 12 months. Extended storage and/or adverse conditions, including higher temperature, may lead to a higher dosage requirement.



Savinase®

Description

Savinase is a protease used in laundry and automatic dishwasher detergent formulations to remove protein-based stains, e.g. grass, blood, mucus, faeces and various foods such as egg and gravy. These substances are almost insoluble and tend to adhere to the surface of textiles and other surfaces. Savinase hydrolyzes protein in stains into peptides which are readily dissolved or dispersed in the washing liquor.

Savinase is a serine-type protease characterized by excellent performance at elevated pH. Savinase is produced by submerged fermentation of a genetically modified *Bacillus* microorganism.

Product Properties

Product Types

Savinase is available in both granular and liquid forms:

Savinase 6.0 T, Type W	Declared activity6.0 KNPU/g
Savinase 8.0 T, Type W	Declared activity8.0 KNPU/g
Savinase 12 T, Type W	Declared activity12 KNPU/g
Savinase 16 L, Type EX	Declared activity16 KNPU/g

Activity

The activity is determined relative to an enzyme standard under the following conditions:

Substrate:	Dimethyl Casein (DMC)
Temperature:	50°C (122°F)
pH:	8.3

Novozymes uses an automated kinetic assay procedure for measuring the activity of Savinase products. See the Analytical Method for further information. A manual procedure for determination of proteolytic activity in enzyme preparations and detergents exists.

Solubility

Savinase is readily soluble in detergent solutions at all levels of concentration, temperature and pH which may occur in normal usage.

Packaging

See the standard Packaging List for more packaging information.

Application

Detailed information relating to the application of Savinase can be found in the following Novozymes Application Sheets:

- Household Laundry
- Automatic Dishwashing
- Industrial and Institutional Laundry

Enzyme Properties

Activity

Figures 1 and 2 show the activity of Savinase at various temperatures and pH values. Savinase is active throughout the pH range of interest for most detergent applications.

It should be emphasized that the activity curves refer to conditions specifically employed in laboratory trials. For substrates other than denatured haemoglobin, deviations from these curves are to be expected.

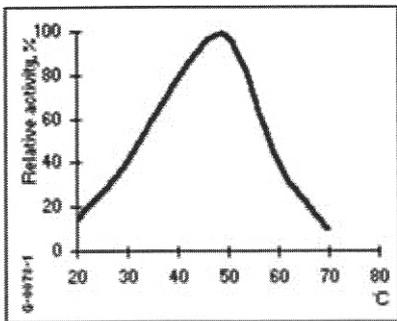


Fig. 1. Activity of Savinase at different temperatures.

Enzyme concentration: 0.3 KNPU/litre
pH: 10.1
Reaction time: 10 minutes

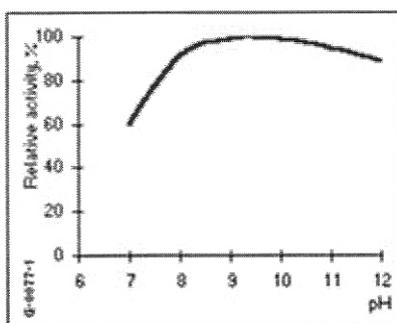


Fig. 2. Activity of Savinase at different temperatures.

Enzyme concentration: 0.3 KNPU/litre
Temperature: 25°C (77°F)
Reaction time: 10 minutes

Stability

Figures 3 and 4 show the stability of Savinase at various temperatures and pH values. The stability studies have been carried out in dilute buffer systems with enzyme concentrations corresponding to a normal washing liquor.

Proteins and peptides in laundry stains tend to enhance the stability of the enzyme. This effect is not included in the data.

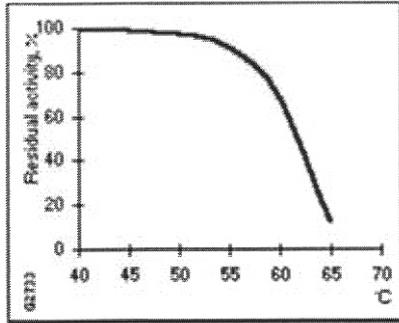


Fig. 3. Residual activity of Savinase after 10 minutes at different temperatures.

Enzyme concentration: 0.6 KNPU/litre
pH: 9.0

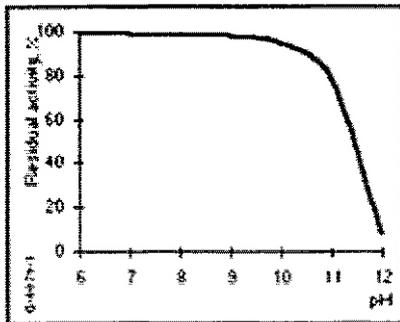


Fig. 4. Residual activity of Savinase After 24 hours at different pH values.

Enzyme concentration: 0.6 KNPU/litre
Temperature: 25°C (77°F)

Safety

The product is produced under hygienic conditions and is subject to stringent quality control.

Toxicology

The product is produced by a non-pathogenic microorganism and is classified as non-toxic.

Biodegradability

The product preparations are biodegradable.

Handling precautions

Enzymes are proteins and inhalation of dust or aerosols may induce sensitization and may cause allergic reactions in sensitized individuals. Some enzymes may irritate the skin, eyes and mucous membranes upon prolonged contact.

T-granulates are developed to resist mechanical effects. However, excessive mechanical wear and tear or crushing may create dust. Large spills of granulate should be gently shoveled into plastic-lined containers. Use respiratory protection. Small spills and remains of large spills should be removed by vacuuming or flushing with water (avoid splashing). Vacuum cleaners and vacuum systems should be equipped with HEPA filters.

Liquid enzyme products may create inhalable aerosols if splashed or vigorously stirred. Spilled product may dry out and create dust. Spilled material should therefore be flushed away with water (avoid splashing).

A Material Safety Data Sheet is supplied with all products. See the Safety Manual for further information regarding how to handle the product safety.

Storage

Enzymes gradually lose activity over time depending on storage temperature and humidity. Cool and dry conditions are recommended. When stored in closed containers at 25°C (77°F), the enzyme preparations will maintain their declared activity for at least 3 months. At lower temperatures the storage stability is increased. Extended storage and/or adverse conditions, including higher temperature or high humidity, may lead to a higher dosage requirement.

The enzyme preparation should not be left in direct sunlight for extended periods. Liquid preparations should not be frozen.

Regulatory Information

Chemical inventories

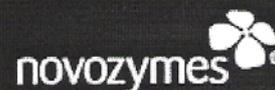
The components of Savinase are listed in the relevant inventories, e.g. EINECS and TSCA.

CAS and EC numbers

Savinase is classified in the Chemical Abstracts Service Registry as a Protease, CAS no. 9014-01-1". The corresponding Enzyme Classification number (International Union of Biochemistry) is EC 3.4.21.62.

EEC classification

In concentrated form, the liquid Savinase products are classified as "sensitizers by inhalation" under the terms of EEC directive 88/379.



Celluclast® 1.5 L

Description

Celluclast 1.5 L is a liquid cellulase preparation produced by submerged fermentation of a selected strain of the fungus *Trichoderma reesei*. The enzyme catalyzes the breakdown of cellulose into glucose, cellobiose and higher glucose polymers. The relative amounts of reaction products formed depend on the reaction conditions. Celluclast has a pronounced viscosity-reducing effect on soluble cellulosic substrates.

Product Properties

Appearance

Celluclast 1.5 L is a brown liquid with a density of approximately 1.2 g/ml.

Activity

Celluclast 1.5 L.....700 EGU/g.

EGU = Endo-Glucanase Units.

See the Analytical Method for further information.

Solubility

The active enzyme components of Celluclast are readily soluble in water at all concentrations which occur in normal usage. Turbidity which may occur in the enzyme preparation has no influence on the volumetric activity or handling characteristics of the product.

Food-grade status

Celluclast 1.5 L complies with the recommended purity specifications for foodgrade enzymes given by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) and the Food Chemicals Codex (FCC), supplemented with maximum limits of 5 x 10⁴/g for total viable count and 10²/g for moulds.

Packaging

See the standard Packaging List for more packaging information.

Application

Celluclast 1.5 L can be used whenever the aim is the breakdown of cellulosic material for the production of fermentable sugars, reduction of viscosity or increase in extraction yield of valuable products of plant origin.

Production of fermentable sugars from cellulosic material

The main reaction products of cellulose material hydrolysis with Celluclast are cellobiose and glucose. Cellobiose is not a fermentable sugar. Therefore, when maximum conversion to fermentable sugar is desired, we recommend the use of a cellobiase such as Novozym® 188 in combination with Celluclast or Cellubrix® L..

For initial trials with industrial substrates, the following dosages of the products are recommended (% w/w based on the cellulose content):

Celluclast 1.5 L.....	1%
Novozym 188.....	0.2%
Cellubrix L	1%

The optimal enzyme dosages depend on the reaction conditions, such as pH, temperature and substrate concentration, and the above dosages may be changed when the process is optimized.

Reduction of viscosity and increase in extraction yield of vegetable products

For initial trials aiming at a reduction of viscosity or increase in extraction yield, a dosage of 0.1% w/w (based on raw material dry matter) of Celluclast 1.5 L is recommended. Depending on the circumstances, it may be possible to reduce the dosage substantially.

Reaction Parameters

Activity and Stability

Figures 1 and 2 illustrate the activity of Celluclast at different pH values and temperatures, using CMC as substrate. The heat and pH stability of the enzyme in aqueous solutions can be seen from Figures 3 and 4. For practical applications, the optimum conditions are about 50-60°C (122-140°F) and a pH of 4.5-6.0.

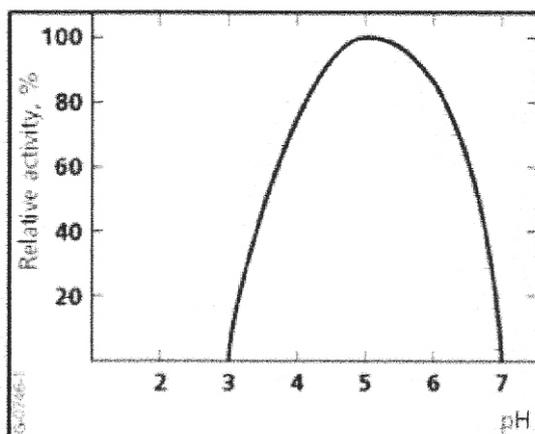


Fig. 1. Influence of pH on the activity of Celluclast.

Concentration of enzyme: 0.009 EGU/ml

Temperature: 50°C (122°F)

Reaction time: 20 minutes

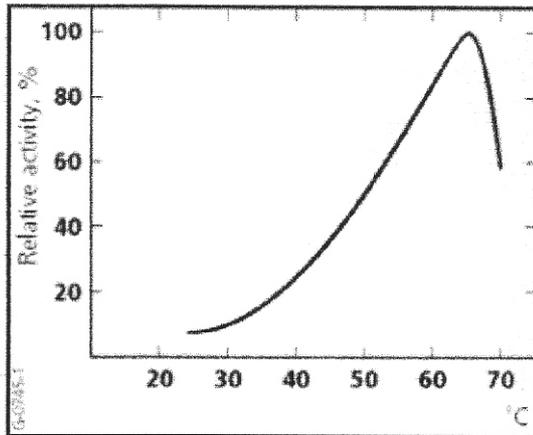


Fig. 2. Influence of temperature on the activity of Celluclast.

Concentration of enzyme: 0.009 EGU/ml

pH: 4,8

Reaction time: 20 minutes

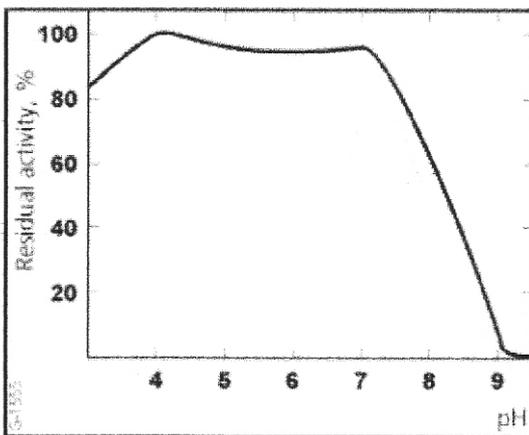


Fig. 3. Influence of pH on the stability of Celluclast.

Concentration of enzyme: 0.9 EGU/ml

Temperature: 25°C (77°F)

Incubation time: 16 hours

Buffer system: McIlvaine

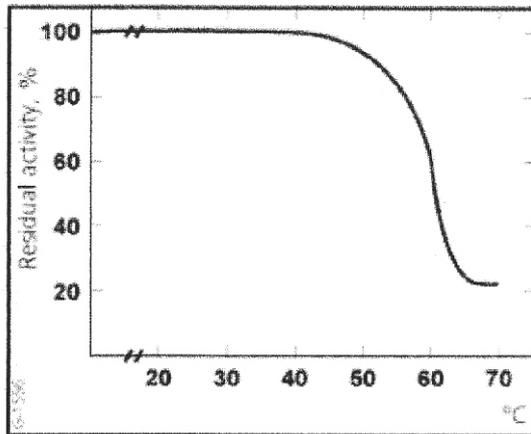


Fig. 4. Influence of pH on the activity of Celluclast.

Concentration of enzyme: 0.9 EGU/ml

pH: 4,8

Reaction time: 20 minutes

Safety

Enzymes are proteins. Inhalation of dust or aerosols may induce sensitization and may cause allergic reactions in sensitized individuals. Some enzymes may irritate the skin, eyes and mucous membranes upon prolonged contact. This product has been developed to resist mechanical effects. However, excessive mechanical wear and tear or crushing may create dust. All spills, however minor, should be removed immediately. Use respiratory protection. Major spills should be carefully shovelled into plastic-lined containers. Minor spills and the remains of major spills should be removed by vacuum cleaning or flushing with water (avoid splashing). Vacuum cleaners and central vacuum systems should be equipped with HEPA filters. Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection as prescribed on the warning label. Wash contaminated clothes.

Handling Precautions

Celluclast 1.5 L is non-flammable, completely miscible with water and safe when used according to directions. Observe standard handling precautions to avoid direct contact with the product or inhalation of dust from the dried product. In case of accidental spillage and contact with the skin or eyes, rinse promptly with water.

A Material Safety Data Sheet is supplied with all products. See the Safety Manual for further information regarding how to handle the product safely.

Storage

Enzymes gradually lose activity over time depending on storage temperature and humidity. It is recommended to store the product under cool and dry conditions in closed containers at 0-10°C (32-50°F) (e.g. in the hop storage room). Extended storage and/or adverse conditions including higher temperature or high humidity, may lead to a higher dosage requirement. Further information on product stability is available on request.

Lipolase®

Descrição

A Lipolase é uma lipase utilizada em formulações de detergentes para facilitar a remoção de manchas contendo óleos e gorduras, como aquelas resultantes de óleos de saladas e de frituras, manteiga, molhos, sopa, oleosidade da pele (sebo humano) e cosméticos. Devido à sua natureza hidrofóbica, as manchas que contêm gorduras são difíceis de serem removidas na lavagem, especialmente sob baixas condições de temperatura e alcalinidade.

A Lipolase hidrolisa a gordura por clivagem das cadeias de éster nas posições 1 e 3 das moléculas dos triglicerídios. Os produtos desta hidrólise são mono e diglicerídios, glicerol e ácidos graxos livres que são facilmente dispersos ou dissolvidos na solução de lavagem. A enzima tem uma ampla especificidade pelo substrato, promovendo a hidrólise de uma grande faixa de diferentes tipos de óleos e gorduras. Lipolase é uma lipase de *Thermomyces lanuginosus* produzida pela fermentação do microorganismo geneticamente modificado *Aspergillus oryzae*.

Propriedades do produto

Tipos de produto

A Lipolase está disponível tanto sob a forma granulada como líquida:

Lipolase 100 T Atividade declarada.....100 KLU/g

Lipolase 100 L Atividade declarada.....100 KLU/g

Atividade

A atividade lipolítica é expressa em (KLU) – *Kilo Lipase Units*. A Lipolase não contém nenhuma atividade secundária significativa. A atividade lipolítica é determinada relativa a um padrão analítico sob as seguintes condições:

Substrato:	Tributirina
Temperatura:	30°C
pH:	7.0

A Novozymes utiliza o método de pH-stat para determinação da atividade padrão da Lipolase. Veja nos Métodos Analíticos para maiores informações.

Solubilidade

A Lipolase é prontamente solúvel em soluções de detergentes em quaisquer níveis de concentração, temperatura ou pH que possam ocorrer com uso normal do produto.

Embalagem

Veja na Lista de Embalagens para maiores informações.

Aplicação

Informações sobre as aplicações da Lipolase estão disponíveis na ficha de aplicação:

- Lipolase – aplicação em detergentes domésticos.

Propriedades enzimáticas

Lipolase é uma lipase 1,3-específica . Em outras palavras, ela cliva posições ésteres nas posições 1 e 3 da molécula do triglicerídeo.

Atividade em relação à temperatura e pH

Como demonstrado na Figura 1, Lipolase é ativa em todos valores de pH normalmente encontrados em detergentes para lavagem de roupas. Como pode ser visto na Figura 2, a curva de temperatura é muito plana. Isto significa que a temperatura não possui influência muito significativa na atividade da Lipolase na faixa de maior interesse para a maioria das aplicações de detergentes.

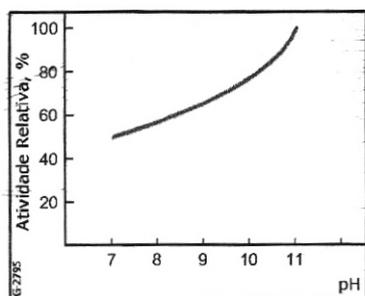


Fig. 1. Atividade da Lipolase em diferentes valores de pH. Determinada de acordo com SM-0095, mas com diferentes valores de pH.

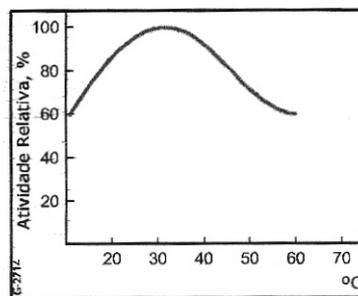


Fig. 2. Atividade da Lipolase em diferentes temperaturas. Determinada de acordo com SM-0095, mas com temperaturas diferentes.

Estabilidade

A Figura 3 mostra a estabilidade da Lipolase em soluções aquosas a temperaturas acima de 55-60°C. Nenhuma perda de atividade considerável é verificada durante o tempo típico de contato em uma máquina de lavar roupa (10-30 minutos) com temperaturas abaixo de 55°C e valores de pH abaixo de 11. Deve-se enfatizar que estas curvas de atividade referem-se a condições específicas empregadas nos testes laboratoriais. Desvios destes resultados são esperados sob outras condições e com outros substratos.

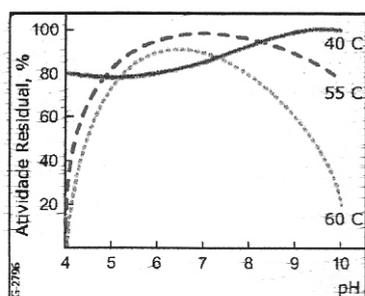


Fig. 3. Atividade residual da Lipolase após duas horas de armazenamento em diferentes valores de pH e temperatura. Concentração enzimática no armazenamento: 14 LU/mL. Atividade determinada de acordo com SM-0095

Segurança

Enzimas são proteínas e a inalação de pó ou aerossóis podem provocar sensibilização e causar reações alérgicas em pessoas sensibilizadas. Algumas enzimas podem irritar a pele, olhos e membranas mucosas após contato prolongado.

Produtos granulados: Este produto foi elaborado para resistir a choques mecânicos. No entanto, a manipulação mecânica excessiva ou o rompimento do grânulo podem gerar pó. Todo derramamento, mesmo pequeno, deve ser removido imediatamente. Use proteção respiratória. Grandes derramamentos devem ser cuidadosamente removidos com pá para recipientes revestidos com plástico. Pequenos derramamentos e restos de grandes derramamentos devem ser removidos por aspiração a vácuo ou lavados com água (evite usar água sob alta pressão), evitando assim, a formação de aerossóis.

Os aspiradores de pó e os sistemas centrais de aspiração devem ser equipados com filtros HEPA.

Produtos líquidos: Este produto pode gerar aerossóis facilmente inaláveis se for derramado ou agitado vigorosamente. Se derramado este produto pode secar e gerar pó.

Material derramado deve ser enxaguado com água. Evite usar água sob alta pressão, evitando a formação de aerossóis. Restos de material podem secar e gerar pó.

Use roupas de proteção adequadas, luvas e proteção ocular e facial, tal como está orientado na etiqueta de aviso. Lave as roupas contaminadas.

Todos produtos vêm acompanhados de uma Ficha de segurança.

Mais informações sobre como manipular este produto com segurança podem ser obtidas mediante solicitação.

Toxicologia

O produto é produzido por um microorganismo não patogênico e é classificado como não tóxico.

Biodegradabilidade

Os produtos são biodegradáveis.

Armazenamento

Condições de armazenamento recomendadas: 0-25°C em embalagens intactas e protegidas do sol. Quando armazenado em condições recomendadas, a atividade declarada é mantida durante pelo menos 3 meses. Armazenamento prolongado ou condições inadequadas, como temperatura ou umidade elevadas, podem exigir dosagens enzimáticas mais altas.

Informação regulamentar

Inventários químicos

Os componentes da Lipolase estão listados em importantes inventários, ex. EINECS e TSCA.

Números CAS e EC

A Lipolase é classificada no Chemical Abstracts Service Registry como "Lipase, triacylglycose", CAS no. 9001-62-1. O número de Classificação de Enzima correspondente (International Union of Biochemistry) é EC 3.1.1.3.

Classificação EEC

Sob a forma concentrada os produtos Lipolase sob a forma granulada e líquida são classificados como "sensibilizadores por inalação" sob os termos da diretiva EEC 88/379.

ANEXO 02

Fator de correção para a umidade conferida ao gás metano pela solução de NaOH 5% calculado em função da temperatura segundo o polinômio:

$$f_c = 2.10^{-8}.T^3 - 5.10^{-5}.T^2 - 0,0026.T + 0,9813$$

Os valores da pressão parcial da H₂O numa solução de NaOH 5% a várias temperaturas foram extraídas do Perry e Green (1999) e a interpolação feita por Santana (2002).

Valores utilizados para os cálculos de volume de gás metano produzido nos ensaios de biodegradabilidade pelo sistema ENQ-UFSC.

Temperatura (°C)	Fator de correção f_c
10	0,9503
11	0,9467
12	0,9429
13	0,9391
14	0,9352
15	0,9311
16	0,9270
17	0,9227
18	0,9184
19	0,9140
20	0,9095
21	0,9048
22	0,9001
23	0,8953
24	0,8904
25	0,8854
26	0,8803
27	0,8750
28	0,8697
29	0,8643
30	0,8588

Fonte: Santana, F. B., 2002.

ANEXO 03

Laudo de análise da composição da ração animal fornecida pelo laboratório de química da Universidade Técnica Amberg-Weiden. Valores utilizados para a construção da Tabela 5.2.

Prof. Dr. Peter Kurzweil

Diplom-Chemiker
20.08.2004
Auftrag vom 04.08.2004

Fachhochschule Amberg-Weiden

FB MB/UT
Kaiser-Wilhelm-Ring 23
92224 Amberg

Tel. 09621 / 482-154
Fax: 09621/ 482-145
p.kurzweil@fh-amberg-weiden.de

Prof. Dr.-Ing. F. Bischof
Fachhochschule Amberg-Weiden
Kaiser-Wilhelm-Ring 23
92224 Amberg

Chemical analysis of dog food hydrolysates

Problem

The content of proteins, fats and carbohydrates (starch) of dog food and aqueous hydrolysates was investigated. The efficiency of the hydrolysis is revealed. The samples were provided in glass bottles.

- Sample 1: Dog food, untreated
- Sample 2: Hydrolysate at 20 °C
- Sample 3: Hydrolysate at 70 °C, 1 h
- Sample 4: Hydrolysate at 80 °C, 1 h

Description of the Methods

No easy-to-use tests are available for the analytical problem. The routine methods shown below, which are used in water and natural product chemistry, were employed.

1. Determination of nitrogen according to KJELDAHL (DIN EN ISO 7208)

The sample is hydrolysed by sulfuric acid solution in presence of a selenium catalyst, whereby proteins and other nitrogen compounds go into solution forming ammonia ions. The hydrolysate is made alkaline. Then, ammonia is stripped by help of a steam distillation in a supply of boric acid. The excess acid is titrated with sodium hydroxide. Then, the nitrogen content of the sample is calculated. The method requires special experimental skills and should not be performed by untrained persons.

A typical protein contains 16,2 % nitrogen. For protein containing natural products the factor 6,25 mg protein/mg N is used.

Natural products contain nitrogen even as nucleic acids, ammonia compounds, nitrate and urea.

The protein number has to be corrected by these parasitic nitrogen compounds. There are commercial test sets for the determination of ammonia and nitrate.

2. Methods of fat analysis

For the characterisation of fats there are some numbers:

- *Hydrolysis number*: Amount of KOH for the hydrolysis of 1 g fat. Shows the average molecular weight of the fat acids.
- *Acid number*: Amount of KOH (in mg) for the neutralisation of the acids in 1 g fat. Useful for the characterisation of the fat quality.
- *Iodine number*: Amount of halogenes which are bound by 100 g unsaturated fat acids.
- *Hydroxyl number*: registers hydroxy fat acids, fat alcohols, mono and di glycerides, free glycerine.

For our analytical problem a more powerful method was employed (method of WEIBULL and ROESE-GOTTLIEB).

The sample is hydrolysed in 25 % hydrochloric acid, then neutralised and for 2,5 hours extracted in ether. Then, after evaporation of the ether, the fat extract is weighed. The method requires special analytical skills and should not be performed by untrained persons.

3. Enzymatic starch analysis

The sample is hydrolysed in an aerob process by amyloglucosidase forming glucose. Then, it is oxidised by glucoseoxidase forming gluconlactone and H_2O_2 . As an indicator reaction for H_2O_2 the oxidation of *o*-dianisidine is used, which is determined photometrically in presence of peroxidase. Commercial test sets are available.

4. Calculation of the carbohydrate contents

If the composition of the solid samples is known, the carbohydrate content can be calculated by the difference to 100%. The calculated number comprised the sum of the soluble and insoluble, the microbially decomposable and non decomposable carbohydrates, including the components of the cell walls. The number should not be over interpreted.

- Protein content
- Fat content
- Carbonhydrate content
- Ash content (amount of inorganic compounds)

5. Further methods

The chemically oxidable compounds are determined by a COD test.

It is recommended to perform also a BOD 5 test to register the microbially decomposable compounds.

Volatile organic compounds in the hydrolysate solutions can be investigated by a headspace GC/MS analysis or using organic extracts.

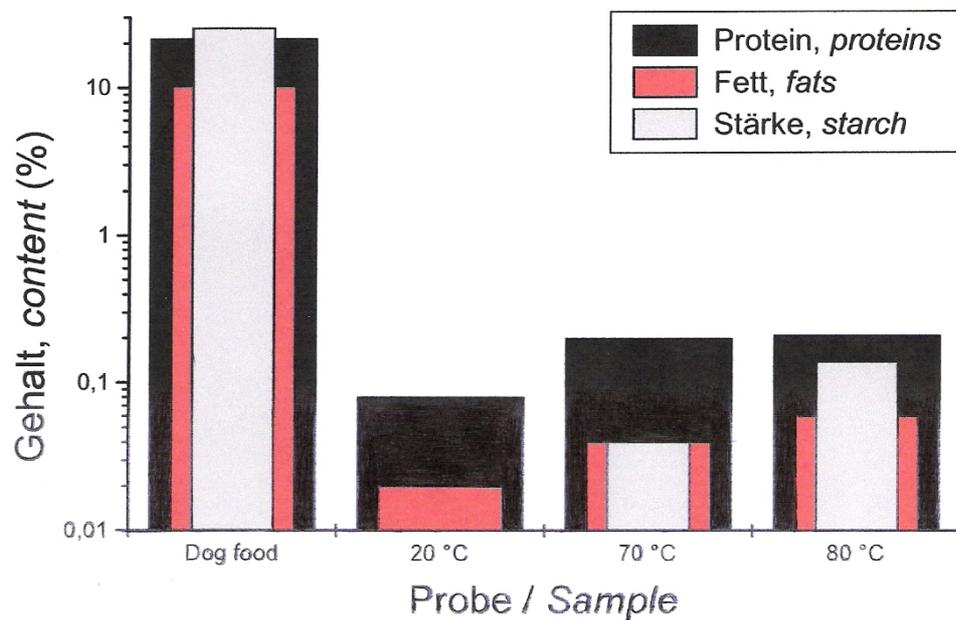
Results and discussion

In aqueous solution only a small amount of the samples is hydrolysed.

It is recommended to perform the hydrolysis in hydrochlorid acid. The solution must afterwards be neutralised before the microorganisms are fed.

The values in column „Residue“ comprises other carbohydrates, water and inorganic compounds (which can be determined in the ash).

Sample	Hydrolysis	Protein content KJELDAHL N·6,25	Fats	Starch	Residue
1 dog food		21,59 %	10,3 %	25,37 %	42,74 %
2	20 °C	0,08 %	0,02 %	< 0,01 %	99,90 %
3	70 °C, 1 h	0,20 %	0,04 %	0,04 %	99,72 %
4	80 °C, 1 h	0,21 %	0,06 %	0,14 %	99,59 %



ANEXO 04

Norma DIN 38414

DK 628.1/3:620.1:628.336.1:543.888

DEUTSCHE NORM

Juni 1985

	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Bestimmung des Faulverhaltens (S 8)	DIN 38414 Teil 8
--	---	-------------------------------

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of the amenability to anaerobic digestion (S 8)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues, boues et sédiments (groupe S), détermination du comportement à la digestion anaérobie (S 8)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterung).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf Schlämme sowie auf Filtrerrückstände und Abwässer mit einer hohen Konzentration an organischen Inhaltsstoffen, deren anaerober Abbau untersucht werden soll.

2 Zweck

Die Bestimmung des Faulverhaltens im Labormaßstab (Standversuch) gibt Aufschluss über den anaeroben Abbau eines Schlammes innerhalb einer bestimmten Zeit, gemessen an der Faulgasproduktion.

Der zeitliche Ablauf der Gasentwicklung, die Zusammensetzung des Faulgases sowie die des Schlammes vor und nach dem Faulversuch und das auf die Masse an organischen Stoffen bezogene Faulgasvolumen ermöglichen im Vergleich mit normal zersetzbaren Schlämmen von häuslichen Abwässern die Beurteilung des Faulverhaltens eines Schlammes.

Die Untersuchungen können auf Schlämme unbekannter Zusammensetzung und unterschiedlicher Herkunft angewendet werden; sie dienen auch als begleitende Untersuchungen zur Erkennung der Ursache von Störungen bei der Faulung im technischen Maßstab (z.B., infolge Überlastung des Faulbehälters).

Darüber hinaus kann dieser Versuch Anwendung finden, um den Einfluss spezieller Stoffe auf den Faulprozess in einem Simulationsversuch zu prüfen und gegebenenfalls den Ablauf des Abbaues einseitig zusammengesetzter Schlämme durch Zugabe von Hilfsstoffen zu verbessern.

Fortsetzung Seite 2 bis 12

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Es muss unterschieden werden, ob beurteilt werden soll:

- a) wie viel abbaubare organische Masse ein Schlamm enthält. Dies wird ausgedrückt durch das auf die organische Masse bezogene Faulgasvolumen. Durch ausreichende Verdünnung mit Impfschlamm müssen optimale Milieubedingungen für die Faulung sichergestellt werden (siehe Tabelle 1, Versuch Nr. 1).
- b) ob ein Schlamm ausgefault ist oder ob er für eine Faulung noch abbaubare organische Stoffe enthält.
- c) ob ein Schlamm Stoffe enthält, welche die Faulung hemmen. Durch Ansetzen von Verdünnungsreihen (siehe Abschnitt 3) kann der Einfluss toxischer Stoffe auf die Schlammfäulung erkannt werden.

Die Faulung kann durch Schwermetall-Ionen in toxisch wirkenden Konzentrationen, durch überdurchschnittliche Produktion von Dihydrogensulfid (H_2S) oder durch andere bakterizid wirkende Stoffe gehemmt werden. Durch Abstufung der Verdünnungsreihen ist es möglich, den Schwellenwert für die einsetzende Hemmung zu ermitteln.

3. Begriffe

3.1 Faulverhalten

Das Faulverhalten eines Schlammes ist eine Wirkungsgröße, die mittelbar über das in einer gegebenen Zeit aus organischen Stoffen entwickelte Gasvolumen gemessen wird. Da der Anteil an organischen Stoffen im Schlamm nicht direkt bestimmbar ist, dient als Maß hierfür der Glühverlust der Trockenmasse des Schlammes (siehe DIN 38 414 Teil 2 und Teil 3).

Anmerkung: Da Schlämme oftmals Carbonat, Hydrogencarbonat und auch bei der nötigen Glühtemperatur z. T. flüchtige Chloride und Sulfate enthalten, kann man nicht in jedem Fall den Glühverlust der Trockenmasse eines Schlammes mit dem Anteil an organischer Masse im Schlamm gleichsetzen.

3.2 Vergleichsschlamm

Vergleichsschlamm im Sinne dieser Norm ist ein Rohschlamm (siehe DIN 4045**) aus einer kommunalen Kläranlage, der nicht mit Hemmstoffen belastet ist.

3.3 Impfschlamm

Impfschlamm ist ein weitgehend ausgefaulteter Schlamm, der durch regelmäßige Zugabe geringer Mengen an Rohschlamm biologisch aktiv gehalten wird.

3.4 Spezifische Faulgasproduktion

Unter der spezifischen Faulgasproduktion versteht man das auf die Masse der organischen Stoffe des Schlammes bezogene Faulgasvolumen. Für die organischen Stoffe wird hier der Glühverlust der Trockenmasse gesetzt. Die Einheit der spezifischen Faulgasproduktion ist L/kg.

* Z.Z. Entwurf

4 Störungen

Die Durchführung des Versuches wird gestört durch einen zu hohen Feststoffgehalt des Schlammes; in diesem Fall ist dieser durch Anteigen mit Wasser soweit zu verdünnen, dass die vorgesehenen Ansätzen mit dem Impfschlamm im Reaktionsgefäß noch gut gemischt werden können.

Zu dünne Schlämme müssen durch Eindicken soweit konzentriert werden, dass eine ausreichende Menge organischer Stoffe für die Gaserzeugung vorhanden ist. Die Schlammproben sollten vor dem Ansetzen des Versuches kühl (0 bis 4°C) und dunkel nicht länger als eine Woche aufbewahrt werden.

Der Prozess der anaeroben Zersetzung der organischen Stoffe – speziell in Abwasserschlämmen – ist in entscheidendem Maße abhängig von den methanproduzierenden Bakterien. Diese reagieren besonders empfindlich auf im Schlamm enthaltene toxische Substanzen und rasche Milieuveränderungen (z.B. Temperatur, pH-Wert, Zutritt von Sauerstoff).

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des Faulverhaltens (SS8):

Verfahren DIN 38414 – S 8

6 Geräte und Chemikalien

Für die Durchführung dieser Versuche kann eine Apparatur nach Bild 1 verwendet werden. Sie besteht aus einem Eudiometerrohr (B) mit einem Volumen von 300 bis 400 mL, das von oben nach unten graduiert ist (Skalenteilungswert 5 mL) und mit einem Glasschliff auf die Standflasche (A), Volumen etwa 500 mL, aufgesetzt wird. Durch den Boden des Eudiometerrohres geht ein Verbindungsrohr (C), das dem in der Standflasche entwickelten Faulgas den Eintritt in das Messrohr ermöglicht. Das Verbindungsrohr wird durch vierseitig angebrachte Glasstäbe in der Position gehalten (E). Am unteren Ende des Eudiometerrohres ist eine Glasolive angebracht, von der eine ausreichend lang bemessene Schlauchverbindung (F) zu einem Niveaugefäß (G) aus Glas oder Kunststoff (Volumen mindestens 750 mL) führt. Am oberen Ende des Eudiometerrohres ist ein Kegelhahn (H) zur Entnahme von Gasproben und zur Einstellung des Nullpunktes (D) angebracht.

- Wasserthermostat oder thermostatisierter Raum
- Thermometer zur Messung der Raumtemperatur
- Barometer, möglichst ein Quecksilberbarometer
- Gegebenenfalls Einrichtungen zur Gasanalyse für Kohlenstoffdioxid, Methan, Sauerstoff, Wasserstoff (z. B. Orsat-Apparat, Gaschromatograph)
- Sperrflüssigkeit: 30 mL Schwefelsäure, H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$), werden zu 1 L destillierten Wasser gegeben; in dieser Mischung werden unter leichtem Erwärmen 200 g Natriumsulfat-Dekahydrat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, gelöst. Die Lösung wird durch Zugabe Tropfen Methylorange-Lösung (0,1 g Methylorange-Natriumsalz gelöst in 100 mL destilliertem Wasser) rotorange gefärbt. Die Sperrflüssigkeit ist bei Raumtemperatur aufzubewahren. Bei niedrigen Temperaturen kann Natriumsulfat auskristallisieren, das erst durch Erwärmen der Mischung wieder in Lösung gebracht werden muss.

7 Probenvorbereitung

Von dem zu untersuchenden Schlamm, dem Vergleichsschlamm und dem Impfschlamm sind zu Beginn des Versuchs der Trockenrückstand (nach DIN 38414 Teil 2) und der Glühverlust (nach DIN 38414 Teil 3), evtl. der TOC (organisch gebundener Kohlenstoff) und der pH-Wert (nach DIN 38414 Teil 5) zu bestimmen, letzterer auch bei Versuchsende.

Weiterhin wird vor Beginn der Untersuchung – von Ausnahmen abgesehen – der pH-Wert des zu untersuchenden Schlammes auf 7 bis 8 eingestellt, gegebenenfalls unter Zugabe anorganischer Puffersubstanzen, z.B. Natriumhydrogencarbonat, und der Schlamm auf etwa 35°C temperiert.

In Sonderfällen kann die Optimierung des Nährstoffangebots durch Einstellen des C:N:P – Massenverhältnisses auf etwa 100:6:1 notwendig sein. Dies erfolgt durch Zugabe von Ammoniumchlorid, NH_4Cl , bzw. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 .

Ergänzende Untersuchungen sind von der speziellen Fragestellung und gegebenenfalls von der Art der Vorbehandlung der Probe abhängig.

8 Bereitstellung des Impfschlammes

Als Impfschlamm eignet sich Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage, der keiner messbaren Hemmung während der Faulung unterlegen ist und der etwa einen Monat unter den nachstehenden Bedingungen gehalten wurde. Er darf keine gröbereren Teile enthalten und soll möglichst wenig Gas entwickeln. Es ist zweckmäßig, ein größeres Volumen (etwa 10 L) des Impfschlammes mit etwa 5% Trockenrückstand unter anaeroben Bedingungen im geschlossenen System bei $(35\pm 1)^\circ\text{C}$ bereitzuhalten, um eine größere Anzahl von Untersuchungen gleichzeitig durchführen zu können. Im letzteren Fall ist dafür Sorge zu tragen, dass die Umgebungstemperatur keinen größeren Schwankungen unterliegt (z. B. Abdeckung der Apparatur durch eine Haube o. ä.). Dem Impfschlamm ist bei der weiteren Lagerung alle 2 Wochen ein geringer Volumenanteil an faulfähigen Stoffen (etwa 0,1%) in Form von Rohschlamm zuzusetzen. Der Rohschlamm muss frei von toxischen Stoffen sein und sollte keine gröbereren Teile enthalten. Nach jeder Zugabe muss gründlich gemischt werden. Dieser Impfschlamm darf erst 1 Woche nach der letzten Rohschlammzugabe für den Versuchsansatz verwendet werden.

9 Durchführung

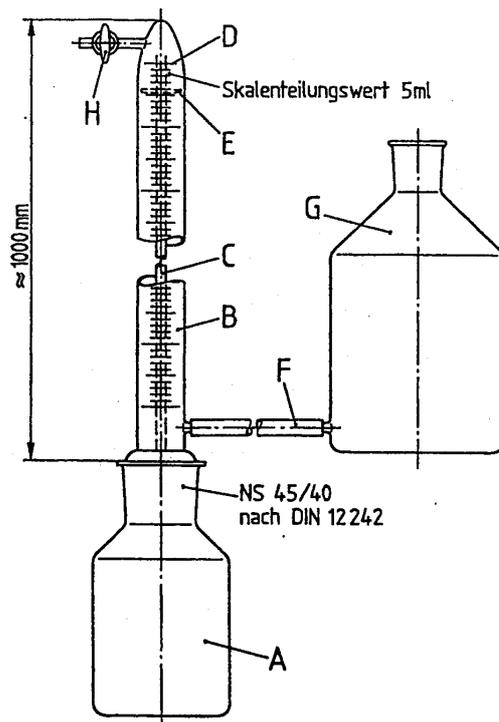
Der Standversuch wird entweder in einem thermostatisierten Wasserbad oder in einem thermostatisierten Raum bei $(35\pm 1)^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Reaktionsgefäße (Standflaschen A), die für eine Versuchsreihe erforderlich sind, werden mit gleichgroßen Mengen an Schlamm (siehe Tabelle 1) gefüllt; nur das jeweilige Verdünnungsverhältnis wird variiert.

Tabelle 1. **Empfohlene Mischungsverhältnisse für die Versuchsdurchführung**

Versuch Nr.	Massen für den Ansatz der Verdünnungsreihen in g			
	Schlammprobe m_{PS}	Vergleichsschlamm m_{VS}	Impfschlamm m_{IS}	Mischung m_{MS}
0	0	0	400	400
1	80	0	320	400
2	40	0	360	400
3	20	0	380	400
4	0	20	380	400
5	0	40	360	400
6	0	80	320	400

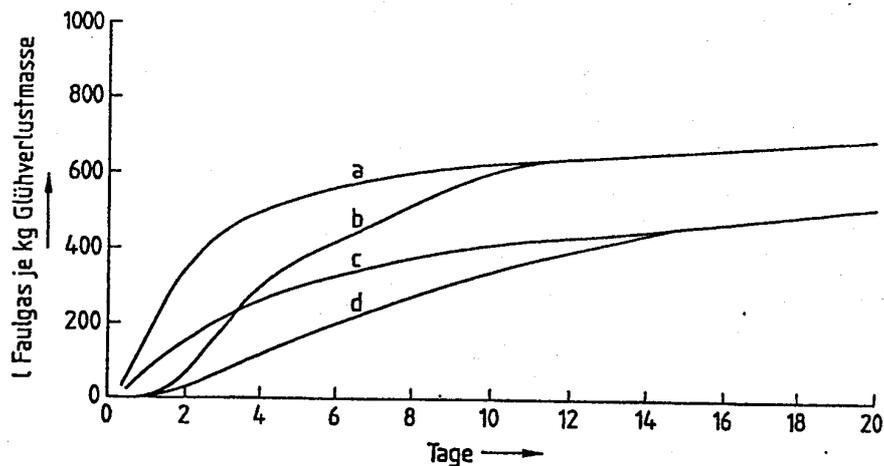
Für den Ansatz einer Versuchsreihe werden die in der Tabelle 1 angegebenen Mischungsverhältnisse empfohlen. Dabei soll der Vergleichsschlamm einen ähnlichen Gehalt an organischen Stoffen haben wie der zu untersuchende Schlamm. Die Standflasche (A) wird mit den angegebenen Schlammengen gefüllt; die in der Flasche enthaltene Luft wird mit Stickstoff verdrängt und das Eudiometerrohr (B) aufgesetzt. Mit Hilfe des Niveaugefäßes (G) wird bei geöffnetem Hahn (H) des Eudiometerrohres das Niveau der Sperrflüssigkeit in das Verbindungsrohr (C) und damit in die Schlammprobe übertreten. Das Niveaugefäß muss noch etwa zu einem Viertel gefüllt sein. Anschließend wird der Hahn (H) geschlossen. Die Standflasche (A) mit der Schlammischung ist im Dunkeln aufzubewahren. Das entwickelte Gasvolumen wird jeweils bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit mit Eudiometerrohr und Niveaugefäß abgelesen, nachdem vorher der Inhalt der Standflasche (A) vorsichtig umgeschwenkt wurde. Das entwickelte Gasvolumen wird anfangs täglich oder – falls notwendig – häufiger, späterhin – bei nachlassender Gasentwicklung – in mehrtägigen Zeitintervallen abgelesen und in eine Wertetabelle (siehe Tabelle 2) eingetragen. Der Versuch wird so lange fortgeführt, bis nur noch ein relativ geringes Faulgasvolumen (je Tag 1% des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Gesamtvolumens) gebildet wird. Die Hauptmenge an Faulgas wird üblicherweise in der ersten Woche des Faulversuches entwickelt; nach 20 Tagen ist der biologische Abbau weitgehend abgeschlossen (siehe Bild 2). Nach etwa 40 Tagen wird meist nur noch eine sehr geringe Gasbildung zu beobachten sein.

Bei jeder Ablesung des Gasvolumens im Eudiometerrohr sind Temperatur und Luftdruck zu bestimmen, um das Gasvolumen auf den Normzustand umrechnen zu können. Das Niveau der Sperrflüssigkeit wird – je nach Gasentwicklung – nach jeder oder nach mehreren Ablesungen bei geöffnetem Hahn (H) auf 0 eingestellt; dabei darf keine Luft durch den Hahn (H) angesaugt werden. In vielen Fällen wird die Bestimmung des entwickelten Gasvolumens ausreichend sein.



- A Standflasche mit Schlammprobe, Inhalt 500 mL, z. B. Standflasche DIN 12039 – W 500
- B Eudiometerrohr, Inhalt 300 bis 400 mL, Durchmesser 30 bis 35 mm, Skalenteilungswert 5 mL
- C Verbindungsrohr, Durchmesser etwa 6 mm
- D Nullmarke
- E Haltestifte bzw. Abstandhalter oder Lochverbindung zwischen Mantel des Eudiometerrohres und Verbindungsrohr
- F Schlauchverbindung
- G Niveaugefäß, Inhalt min. 750 mL, z. B. Stutzenflasche DIN 12037 – K 1
- H Einweg-Kegelhahn, z. B. Küken DIN 12541 – EM 3

Bild 1. **Versuchsapparatur zur Bestimmung des Faulverhaltens von Schlämmen**



- a normal verlaufende Gasentwicklung
- b zeitlich verzögerte Gasentwicklung
- c gehemmte Gasentwicklung
- d zeitlich verzögerte und gehemmte Gasentwicklung

Bild 2. Beispiele für den möglichen Kurvenverlauf eines Vergleichspaares

Sollen darüber hinaus während des Versuches die Zusammensetzung fest Faulgases und dessen Änderung bestimmt werden, so müssen häufiger Faulgasproben entnommen werden. Meist genügt die Bestimmung des Kohlenstoffdioxid- und Methangehaltes; unter Umständen ist aber auch der Gehalt an Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff sowie in besonderen Fällen der an Dihydrogensulfid zu bestimmen, da sich aus der Gaszusammensetzung ebenfalls Rückschlüsse auf den Ablauf des anaeroben Abbaus ziehen lassen.

Anmerkung: Für spezielle Fragen ist eine Erweiterung des Verfahrens angezeigt. Bei Verwendung von Mehrhalsgefäßen anstelle der Standflasche (A) ist die Messung des pH-Wertes während des Versuches und die Zugabe von Puffersubstanzen zur Einstellung des pH-Wertes möglich. Die Entnahme von Teilproben des Schlammgemisches zur Bestimmung des Gehaltes an organischen Säuren liefert ein weiteres Kriterium für den Ablauf des Faulprozesses. Bei normal verlaufender Faulung wird eine Massenkonzentration an organischen Säuren (berechnet als Essigsäure nach DEVH 21) von 2 g/L nicht überschritten. Da für diese Bestimmung nur geringe Probenmengen entnommen werden dürfen, damit die Gesamtmenge des Schlammes nicht merklich verändert wird, ist für diese Untersuchung die Benutzung eines Gaschromatographen zweckmäßig. Hierfür kann z. B. eine Trennsäule (Länge 2m, innerer Durchmesser 2 mm), gefüllt mit Silicon DC 550 / Stearinsäure im Massenverhältnis 9:1 auf einem Trägermaterial, z. B. Kieselgur, und bei einer Säulentemperatur von 100 bis 130°C, verwendet werden. Die Bestimmung kann auch auf enzymatischem Weg erfolgen [1]. Die hierzu notwendigen Chemikalien sind im Handel erhältlich.

10. Auswertung

Zur Datensammlung und Berechnung dient für jeden Ansatz die Tabelle 2 als Vorlage. Zunächst ist eine Berechnung des Normvolumens des in den einzelnen Zeitabschnitten entwickelten Faulgases durchzuführen. Dazu diene die Gleichung:

$$V_0 = V \cdot [(p_L - p_w) \cdot T_0] / (p_0 \cdot T) \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

V_0	Faulgasnormvolumen, im mL
V	abgelesenes Volumen des Faulgases, in mL
p_L	Luftdruck zum Zeitpunkt der Ablesung, in mbar
p_w	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes, in mbar
T_0	Normtemperatur; $T_0 = 273 \text{ K}$
P_0	Normdruck; $p_0 = 1013 \text{ mbar}$
T	Temperatur des Faulgases bzw. des umgebenden Raumes, in K

Wird der Versuch im thermostatisierten Raum ausgeführt, so ist als T dessen Temperatur einzusetzen. Befindet sich nur die Standflasche (A) mit dem Schlamm im Thermostaten, so gilt für das Faulgas die Raumtemperatur.

Ebenso wird ein ausschließlich mit Impfschlamm angesetzter Versuch (Tabelle 1, Versuch Nr. 0) ausgewertet.

Für jede angesetzte Mischung aus der Probe PS , dem Vergleichsschlamm VS und dem Impfschlamm IS wird das Versuchsprotokoll nach Tabelle 2 getrennt geführt. Das bei jedem Versuch angefallene Faulgasvolumen wird schrittweise in der Reihenfolge der Ablesungen summiert (Tabelle 3, Spalte 2). Änderungen des Totvolumens, die sich infolge veränderter Temperatur – und Druckverhältnisse zwischen den Ablesungen ergeben, sind unerheblich und können deshalb vernachlässigt werden.

Für die Ansätze der Mischung der Probe PS bzw. des Vergleichsschlammes VS wird der Anteil der Gasproduktion des Impfschlammes im Versuch errechnet:

$$V_{IS(korr)} = (\sum V_{IS} \cdot m_{IS}) / m_M \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

$V_{IS(korr.)}$	Gasvolumen, das aus dem Impfschlamm entwickelt wurde, im mL
$\sum V_{IS}$	Summe der Gasvolumina des Versuchs mit Impfschlamm für die betrachtete Versuchsdauer, in mL
m_{IS}	Masse des für die Mischung benutzten Impfschlammes, in g
m_M	Masse des im Kontrollversuch benutzten Impfschlammes, in g

Die Ergebnisse werden in Tabelle 3, Spalte 3, eingetragen. Das Netto-Gasvolumen der Probe bzw. des Vergleichsschlammes im Versuch ergibt sich für gleiche Versuchszeiten als Differenz (Tabelle 3; Spalte 4 = Spalte 2 – Spalte 3). Die spezifische Faulgasproduktion V_S von Probe bzw. Vergleichsschlamm in Abhängigkeit von der Versuchsdauer berechnet man von Ablesung zu Ablesung schrittweise nach der Gleichung:

$$V_S = (\sum V_n \cdot 10^4) / (m \cdot w_T \cdot w_V) \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

V_S	spezifische, auf die Glühverlustmasse bezogene Faulgasproduktion während der Versuchszeit, in L/kg
-------	--

ΣV_n	Netto-Gasvolumen der Probe bzw. des Vergleichsschlammes für die betrachtete Versuchsdauer, in mL (siehe Tabelle 3, Spalte 4)
m	Masse der eingewogenen Probe bzw. des Versuchsschlammes, in g
w_T	Trockenrückstand der Probe bzw. des Vergleichsschlammes, in %
w_V	Glühverlust der Trockenmasse der Probe bzw. des Vergleichsschlammes, in %

Diese Werte der spezifischen Faulgasproduktion der Probe – bzw. der Vergleichsschlamm-Mischungen mit Impfschlamm (siehe Tabelle 3, Spalte 5) werden als Summenkurven aufgetragen (siehe Bild 2), bezogen auf die Glühverlustmasse zu Versuchsbeginn.

Tabelle 2. **Muster für die Auswertung eines Standversuches**

Ansatz: Schlammprobe (m_{PS})	g
Vergleichsschlamm (m_{VS}).....	g
Impfschlamm (m_{IS})	g
Trockenrückstand des Schlammes	%
Glühverlust der Trockenmasse	%

1	2	3	4	5	6	7
Datum	Uhrzeit	Stand der Sperrflüssigkeit im Eudiometerrohr mL	entwickeltes Gasvolumen V mL	Temperatur T K	Druck p mbar	Normvolumen V_0 mL

Tabelle 3. **Muster für die Auswertung der auf die Glühverlustmasse bezogenen Faulgasproduktion**

1	2	3	4	5
Versuchsdauer	Summe der Normvolumina im Versuch	Anteiliges aus dem Impfschlamm entwickeltes Normvolumen	Netto-Gasvolumen der Probe im Versuch (V_n) (Spalte 2 – Spalte 3)	Spezifische Faulgasproduktion (V_s), bezogen auf die Glühverlustmasse
d	mL	mL	mL	L/kg

Aus ihnen lassen sich die Geschwindigkeit des Stoffumsatzes und das maximal zu erwartende Gasvolumen beim anaeroben Abbau des Schlammes entnehmen.

Beim Vergleich der spezifischen Faulgasproduktion je kg Glühverlustmasse für die verschiedenen Mischungsverhältnisse ergeben sich Aussagen über die Faulfähigkeit des Schlammes und auch über die Anwesenheit von Stoffen, die Faulung hemmen.

11. Angabe des Ergebnisses

Anhand der in den Tabelle 2 und 3 aufgezeichneten Messwerte werden in Form eines Diagramms (nach Bild 2) aufgetragen:

Auf der Ordinate die Summe der jeweiligen spezifischen Faulgasproduktion (in L/kg Glühverlustmasse), auf der Abszisse die zugehörige Versuchsdauer (in Tagen).

12. Untersuchungsbericht

Der Bericht sollte sich auf dieses Verfahren beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- a) genaue Identität der Schlamprobe
- b) Angabe des Ergebnisses nach Abschnitt 11
- c) jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben.

Zitierte Normen und andere Unterlagen

DIN 4045	(z. Z. Entwurf) Abwassertechnik; Begriffe
DIN 12037	Laborgeräte aus Glas; Stutzenflaschen (Tubusflaschen)
DIN 12039	Laborgeräte aus Glas; Weithals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen
DIN 12541 Teil 1	Laborgeräte aus Glas; Einweg-Kegelhähne
DIN 38414 Teil 2	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2)
DIN 38414 Teil 3	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes des Trockenrückstandes eines Schlammes (S3)
DIN 38414 Teil 5	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des pH-Wertes in Schlämmen und Sedimenten (S5)
DEV H 21	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Bestimmung der mit Wasserdampf flüchtigen organischen Säuren
[1]	H. Bergmeyer u. H. Gawehn: Grundlagen der enzymatischen Analyse, Verlag Chemie 1977, S. 52

Erläuterungen

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren

„Bestimmung des Faulverhaltens (S8)“.

Darüber hinaus werden alle bisher in dem Loseblattwerk „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ enthaltenen Einheitsverfahren der Fachgruppe Wasserchemie sukzessive in das Deutsche Normenwerk übernommen, so dass nach einer Übergangszeit sämtliche Einheitsverfahren als DIN-Normen vorliegen. Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Das oben genannte

Loseblattwerk, das in dem Verlag Chemie GmbH, Weinheim, erschienen ist, wird daneben mit den genormten Einheitsverfahren weiter publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel

„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“

sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A).....	(DIN 38 402)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngößen (Gruppe C).....	(DIN 38 404)
Anionen (Gruppe D).....	(DIN 38 405)
Kationen (Gruppe E).....	(DIN 38 406)
Gemeinsam erfassbare Stoffe (Gruppe F).....	(DIN 38 407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38 408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)	(DIN 38 409)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K).....	(DIN 38 411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L).....	(DIN 38 412)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchungen Einzelkomponenten (Gruppe P).....	(DIN 38 413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S).....	(DIN 38 414)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (030) 26 01-423, oder der Beuth Verlag GmbH, Postfach 11 07, 1000 Berlin 30, Auskunft.

Internationale Patentklassifikation

C 02 F 11/00

C 12 Q 1/00

G 01 N 33/18

ANEXO 05

Laudo de análise da amostra de lodo ativado utilizada para os ensaios.



RELATÓRIO DE ENSAIO

Nº 2290/10.04

Página 1 de 1

Cliente: PERDIGÃO AGROINDUSTRIAL S.A.
RUA XV DE NOVEMBRO, S/Nº
VIDEIRA

CENTRO
SC

Dados de Identificação da Amostra

Identificação: Lodo da ETE:
Coletador: Empresa Solicitante
Local de Coleta: Rua XV de Novembro, s/nº - Videira – SC

Tipo da amostra: Líquido
Data de Coleta: 04/03/2004

Resultados Analíticos

Parâmetro	Unidade	Resultado	Metodologia	LD
pH	-	6,9	Eletrometria	0,01
DBO5	mg/L	4640	Oxímetro/ Incubação 5 dias 20°C	2
DQO	mg/L	13000	Colorimetria - Refluxo Fechado	3,6
Fósforo Total	mg/L	655	Colorimetria - Ácido Ascórbico	0,01
Cloretos	mg/L	476	Titulometria - Met. Mohr	Zero
Nitrogenio	mg/L	< 5,0	Kjeldhal	5,0
Óleos e Graxas	mg/L	118	Gravimetria - Extração Soxhlet	10
Sulfatos	mg/L	20	Colorimetria	1,0
Sulfetos	mg/L	7,78	Iodometria	0,1
Teor de Cádmio	mg/L	< 0,005	Espectrof. Absorção Atômica	0,005
Teor de Cálcio	mg/L	635,84	Espectrof. Absorção Atômica	0,01
Teor de Chumbo	mg/L	< 0,005	Espectrof. Absorção Atômica	0,005
Teor de Cobre	mg/L	3,09	Espectrof. Absorção Atômica	0,0015
Teor de Ferro Total	mg/L	284,16	Espectrof. Absorção Atômica	0,0005
Teor de Magnésio	mg/L	116,16	Espectrof. Absorção Atômica	0,01
Teor de Mercúrio*	µg/L	< 0,05	Espectrof. Absorção Atômica	0,05
Teor de Níquel	mg/L	< 0,006	Espectrof. Absorção Atômica	0,006
Teor de Potássio	mg/L	156,32	Espectrof. Absorção Atômica	0,003
Teor de Sódio	mg/L	265,12	Espectrof. Absorção Atômica	0,001
Teor de Zinco	mg/L	4,91	Espectrof. Absorção Atômica	0,0015
Carbono Orgânico	%	29	Combustão Úmida - Titulometria	0,01
Enxofre	%	0,72	Gravimetria	Zero
Umidade	%	75,7	Gravimetria	Zero
Valor de Neutralização	%	< 1	Titulometria	1,0

Legenda: LD = Limite de Detecção

Certificado de Cadastro na FEPAM nº 018/2003-DL

Liberado e Assinado Eletronicamente

61D98FDC

Os resultados contidos neste documento tem significação restrita, aplicam-se exclusivamente à amostra ensaiada e somente poderão ser reproduzidos na íntegra.

POA, 13/04/2004

Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental Ltda - S/C

Rua Conselheiro Travassos, 360 . Cep. 90230-140 . Porto Alegre . RS . Fone: (51) 3222.8844 . Fax: (51) 3222.3044 . E-mail: econsulting@econsulting.com.br

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)