

Efeito da solubilização do material carbonáceo de lodo aeróbio através de pré-tratamento enzimático**Effect of the solubilization of the carbonaceous material of aerobic sludge through enzymatic pre-treatment**

DOI:10.34117/bjdv6n8-204

Recebimento dos originais:08/07/2020

Aceitação para publicação:14/08/2020

Kely Dayane Silva do Ó

Doutoranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba
Instituição: Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
Endereço: Rua Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande, PB, CEP 58429-500
E-mail: kely.dayane@hotmail.com

Catarina Simone Andrade do Canto

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos
Instituição: Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
Endereço: Rua Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande, PB, CEP 58429-500
E-mail: csacanto@gmail.com

Wilton Silva Lopes

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba
Instituição: Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
Endereço: Rua Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande, PB, CEP 58429-500
E-mail: wiltonuepb@gmail.com

Valderi Duarte Leite

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos
Instituição: Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
Endereço: Rua Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande, PB, CEP 58429-500
E-mail: mangabeiraleite@gmail.com

Israel Nunes Henrique

Doutor em Recursos Naturais pela Universidade Federal de Campina Grande
Instituição: Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA)
Endereço: Rua Vera Paz, s/n (Unidade Tapajós), Bairro Salé, Santarém, PA, CEP 68040-255
E-mail: israelnunes@yahoo.com.br

José Tavares de Sousa

Doutor em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos
Instituição: Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)
Endereço: Rua Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande, PB, CEP 58429-500
E-mail: tavaresuepb@gmail.com

RESUMO

Um dos principais problemas decorrentes do tratamento aeróbio de águas residuárias é a quantidade de lodo de excesso gerada. O lodo de excesso apresenta grande quantidade de material recalcitrante, e seu manuseio e descarte elevam os custos do tratamento. Assim, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade do lodo normalmente produzido, várias tecnologias de tratamento vêm sendo estudadas, a exemplo da solubilização enzimática, a qual é capaz de degradar os agregados microbianos. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da solubilização enzimática de um lodo aeróbio utilizando baixos tempos de contato lodo-enzima (20 e 40 min). Os experimentos foram realizados em mesa agitadora, utilizando-se 10% (com base na concentração de sólidos totais do lodo bruto; p/p) de lipase. Quanto aos resultados, para o tempo de contato lodo-enzima de 20 min, observou-se aumento na concentração de matéria orgânica de 322 mg.L⁻¹, em relação à apresentada pelo lodo não tratado. Para o tempo de contato de 40 min, o aumento foi de 348 mg.L⁻¹, ou seja, o aumento no tempo de contato, na faixa utilizada, não mostrou efeito positivo sobre o processo de solubilização. Em relação aos sólidos, após a adição da enzima, verificou-se um pequeno aumento da concentração dos sólidos dissolvidos totais, o que provavelmente correspondeu à massa da enzima adicionada. Por outro lado, a concentração de ortofosfato manteve-se praticamente inalterada após o pré-tratamento.

Palavras chaves: Solubilização enzimática, Lodo de excesso, Matéria orgânica, Material recalcitrante, Lipase.

ABSTRACT

One of the main problems resulting from aerobic wastewater treatment is the amount of excess sludge produced. The excess sludge contains a large amount of recalcitrant material, and its handling and disposal increase treatment costs. Thus, in order to increase the biodegradability of the sludge normally produced, several treatment technologies have been studied, such as enzymatic solubilization, which is able to degrade microbial aggregates. Therefore, this study aimed to evaluate the effect of enzymatic solubilization of an aerobic sludge using short sludge-enzyme contact times (20 and 40 min). The experiments were carried out on a shaker, using 10% (based on the total solids concentration of the raw sludge; w/w) lipase. As for the results, for the sludge-enzyme contact time of 20 min, an increase in the concentration of organic matter of 322 mg.L⁻¹ was observed, in relation to that presented by the untreated sludge. For the contact time of 40 min, the increase was 348 mg.L⁻¹, that is, the increase in contact time, in the used range, did not show a positive effect on the solubilization process. Regarding the solids, after the addition of the enzyme, there was a small increase in the concentration of total dissolved solids, which probably corresponded to the mass of the added enzyme. On the other hand, the orthophosphate concentration remained practically unchanged after pre-treatment.

Keywords: Enzymatic solubilization, Excess sludge, Organic matter, Recalcitrant material, Lipase.

1 INTRODUÇÃO

Em sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias, como os de lodo ativado, 40 a 50% da matéria orgânica afluyente e de fácil degradação são convertidos em gás carbônico (CO₂). Como consequência, 50 a 60% do carbono orgânico são incorporados à biomassa ativa, constituindo, assim, o denominado lodo de excesso (SOUSA, 2019).

O lodo de excesso pode apresentar em sua composição células viáveis e não viáveis, matéria orgânica carbonácea, proteínas, carboidratos, ácidos húmicos e DNA, além de substâncias húmicas, que são substâncias difíceis ou impossíveis de serem degradadas, inclusive em sistemas anaeróbios de tratamento (NIELSEN et al., 1997, GONZALEZ et al., 2018). Assim, o lodo de excesso não pode ser descartado sem a devida estabilização (METCALF & EDDY, 2004; ANDREOLI et al., 2007), a qual pode corresponder a mais de 50% dos custos totais de tratamento (APPELS et al., 2008).

Neste sentido, com o intuito de ao menos reduzir esta fração recalcitrante, estudos têm apontado o processo de solubilização do lodo como um pré-tratamento capaz de aumentar a sua fração solúvel, e com isso otimizar o processo de tratamento sem onerar os custos. Dentre os pré-tratamentos mais utilizados têm-se: o térmico, que se dá através da aplicação de temperaturas altas e/ou baixas; o físico, como a intervenção mecânica e a aplicação de ultrassom ou ondas eletromagnéticas, e o químico, que pode ser de caráter ácido, alcalino ou enzimático (CHEN et al., 2007; APPELS et al., 2010; GUO e XU, 2011; PARK et al., 2012; CHEN, et al. 2018; LOPES et al., 2019; BAHREINI et al., 2020).

Segundo Salsabil et al. (2010), que utilizaram os pré-tratamentos térmico e físico visando à solubilização de lodo aeróbio proveniente da estação de tratamento de Limonge (França), o grau de solubilização da matéria orgânica e a redução dos sólidos em suspensão totais mostraram-se depender da capacidade intrínseca do pré-tratamento em quebrar os flocos de lodo, até mais do que a própria energia demandada pelo processo. Para Ayol et al. (2008), a ruptura dos flocos do lodo devido à ação de enzimas leva a uma melhor solubilização dos sólidos, porém, as condições enzimáticas ótimas, as doses utilizadas e as atividades das diferentes enzimas precisam ser bem estabelecidas para que os resultados sejam, de fato, efetivos. Já Sousa (2019), que utilizou lipase, protease e misturas destas duas enzimas para o pré-tratamento de um lodo aeróbio, atestou que a solubilização é função da concentração de enzima aplicada. Ainda segundo o autor, a lipase foi responsável pelos melhores resultados de solubilização, seguida da protease e da mistura das duas enzimas. Os testes biológicos mostraram o aumento da matéria orgânica solúvel não recalcitrante, o que permitiu uma maior assimilação deste conteúdo pelo metabolismo bacteriano aeróbio.

Assim, a aplicação de enzimas para solubilizar o lodo tem sido uma alternativa viável com efeito positivo sobre o aumento da biodegradabilidade do material carbonáceo recalcitrante, além de ser capaz de reduzir os custos de descarte do lodo de excesso (PARMAR et al., 2001; WAWRZYNCZYK et al., 2007; AYOL et al., 2008; GUO e XU, 2011). Outra vantagem deste processo é que, apesar de ser um pré-tratamento químico, sua natureza é biológica e, assim, não há geração de resíduos perigosos ao final do processo (PARAWIRA, 2012).

Diante do exposto, o presente trabalho investigou a solubilização da fração de difícil biodegradabilidade de um lodo aeróbio através da adição da enzima lipase, utilizando curtos tempos de contato lodo-enzima, visando ao reaproveitamento do material solubilizado como fonte renovável de subprodutos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 LOCAL DA PESQUISA

O sistema experimental foi instalado e monitorado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Este laboratório situa-se na cidade de Campina Grande, no estado da Paraíba.

2.2 LODO E ENZIMA

O lodo utilizado no procedimento experimental foi produzido em um reator de lodo ativado, operado em regime de bateladas sequenciais e alimentado com esgoto doméstico proveniente de um conjunto habitacional localizado nas proximidades da EXTRABES.

O reator, projetado para tratar 60 L de esgoto em três ciclos diários (20 L/ciclo), foi confeccionado em acrílico, possuindo 50 cm de diâmetro, 95 cm de comprimento, volume útil de 28 L e volume para sedimentação de 8 L. A idade de lodo foi mantida em 5 dias e cada ciclo reacional foi dividido da seguinte forma:

- alimentação: no início do ciclo (14 L em 5 min), e na metade do ciclo (14 L em 5 min);
- fase sem aeração: iniciada logo após cada alimentação e com duração de 1h;
- fase com aeração: iniciada logo após cada fase sem aeração e com duração de 150 min;
- decantação: iniciada ao final da segunda fase aeróbia e com duração de 45 min, e
- descarte: realizado durante os 5 min finais do ciclo.

Com o objetivo de promover a suspensão do lodo no licor misto, foi utilizado um agitador mecânico constituído por 6 pás equidistantes e submetido a uma baixa velocidade de rotação (45 rpm). Ademais, para promover a aeração (5 mgO₂/L) do sistema, foi utilizado um dispositivo contendo pedras porosas (6 unidades) e ligado a um compressor. Tal dispositivo foi alocado na base do reator com o objetivo de distribuir de forma homogênea o ar injetado no sistema. Vale mencionar que todo o sistema foi controlado por *timers* digitais, os quais foram responsáveis pelo acionamento das bombas de carga e descarga, do compressor e do agitador mecânico. A Tabela 1 sintetiza os principais parâmetros operacionais aplicados.

Tabela 1. Parâmetros operacionais do sistema experimental

Parâmetros	
Tempo de retenção celular (dias)	5
Ciclos (dia ⁻¹)	3
Volume útil do biorreator (L)	28
Volume tratado por ciclo (L)	20
Volume sedimentado (L)	8
Volume de esgoto bruto tratado (L.dia ⁻¹)	60

A enzima escolhida foi a lipase, a qual foi adquirida em uma farmácia de manipulação com suas respectivas fichas técnicas de certificado de análise. A lipase, na forma de pó, possuía atividade de 4000 U.g⁻¹ e umidade de 3,6%. O uso desta enzima justifica-se pelo fato da fração de lipídios presente no lodo ser um limitante na hidrólise celular.

2.3 TESTE ENZIMÁTICO

Para o teste enzimático, a concentração da lipase foi estabelecida em 10% (p/p), e foi determinada com base na concentração de sólidos totais (25 gST.L⁻¹) do lodo ativado.

O teste foi conduzido sob duas condições: (a) lodo ativado bruto sem a adição de enzima e (b) lodo ativado bruto com adição da enzima. Nas duas condições, 200 mL de lodo foram adicionados a frascos erlenmeyers de 250 mL; na condição (b), a enzima foi adicionada ao lodo. Os erlenmeyers foram agitados em mesa rotatória (*shaker*), a 160 rpm, por 20 e 40 min, com o objetivo de avaliar a influência do tempo no contato lodo-enzima sobre o processo de solubilização. Vale salientar que o teste foi realizado em duplicata para o lodo bruto e para cada tempo de contato avaliado.

2.4 PARÂMETROS ANALÍTICOS

A caracterização físico-química foi realizada para todas as amostras de lodo antes e após o processo de solubilização. Os parâmetros DQO filtrada, sólidos e suas frações e ortofosfato solúvel foram quantificados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Por sua vez, alcalinidade a bicarbonato (AB) e ácidos graxos voláteis (AGV) foram quantificados segundo Buchauer (1998). Cabe mencionar que, para as análises de DQO filtrada, ortofosfato e sólidos suspensos voláteis, as amostras foram previamente filtradas através de uma membrana com 0,45 µm de tamanho de poro.

Para avaliar o potencial de solubilização do lodo foi aplicado o teste respirométrico, o qual quantifica diretamente a biodegradabilidade da matéria orgânica liberada (VAN HAANDEL e CATUNDA, 1982; VANROLLEGHEM et al., 1999).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados advindos dos resultados das análises realizadas durante todo o período de monitoração são apresentados na Tabela 2.

Pode-se observar que o pré-tratamento enzimático realmente promoveu a solubilização da matéria orgânica (em termos de DQO filtrada). Comparando-se ao lodo bruto, ou seja, sem a adição de enzima, houve um aumento de cerca de 40% na concentração de matéria orgânica de fácil degradação quando o tempo de contato lodo-enzima foi de 20 min (1122 mgDQO.L⁻¹). Quando este tempo foi duplicado (40 min), o efeito foi praticamente inalterado (1148 mgDQO.L⁻¹). Resultado semelhante foi observado por Kim et al. (2006), que utilizaram um mix de enzimas (carbohidrase, protease e lipase) para o pré-tratamento de resíduos orgânicos. Os autores verificaram que a maior parte da solubilização da matéria orgânica filtrada ocorreu nas primeiras 8 horas de contanto lodo-mix de enzimas; porém, com o passar do tempo, apenas um leve aumento foi observado.

Conforme Sheng et al., (2010), este comportamento possivelmente ocorreu devido ao fato da enzima não ter atingido as camadas mais profundas dos flocos de lodo, o que levaria a um alto grau de solubilização. Neste caso, apenas a camada fracamente ligada e menos estável do floco do lodo teria sido atingida.

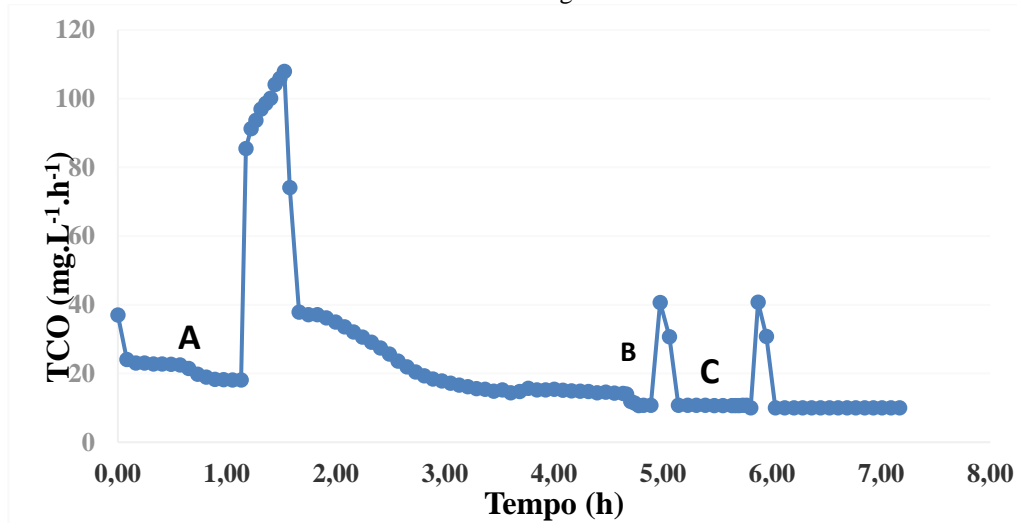
Tabela 2: Características do lodo aeróbio antes e após o tratamento enzimático

Parâmetros	Lodo Bruto	20 min ^a	40 min ^a
	$\bar{x} \pm \delta$	$\bar{x} \pm \delta$	$\bar{x} \pm \delta$
DQO filtrada ⁽¹⁾	800 ± 0,8	1122 ± 2,1	1148 ± 1,9
Sólidos voláteis totais ⁽¹⁾	1751 ± 1,1	ND	ND
Sólidos suspensos voláteis ⁽¹⁾	1508 ± 0,5	1500 ± 1,0	1489 ± 0,7
Sólidos dissolvidos voláteis ⁽¹⁾	243 ± 1,1	251 ± 0,9	347 ± 0,8
Ácidos graxos voláteis ⁽²⁾	320 ± 0,6	363 ± 0,6	465 ± 0,8
Alcalinidade a bicarbonato ⁽³⁾	690 ± 1,0	1180 ± 0,3	1300 ± 1,2
pH	7,5	7,3	7,3
Ortofosfato ⁽¹⁾	70 ± 0,2	74 ± 0,5	75 ± 0,3

^a Tempo de contato lodo-enzima; ⁽¹⁾ mg.L⁻¹; ⁽²⁾ mgHac.L⁻¹; ⁽³⁾ mgCaCO₃.L⁻¹; ND - não determinado.

Este comportamento também pode ser observado através do teste respirométrico (Figura 1). Os picos B e C referem-se aos tempos de contato lodo-enzima de 20 e 40 min, respectivamente, e indicam que o aumento de tempo não foi significativo no incremento do material biodegradável disponível para o metabolismo bacteriano, apesar de ter mostrado um efeito positivo quando comparado ao lodo sem o pré-tratamento enzimático (Tabela 1).

Figura 1: Respirograma mostrando o comportamento da utilização da matéria orgânica solubilizada pelo pré-tratamento enzimático. Legenda: A: acetato de sódio (120 mgDQO.L⁻¹); B: tempo de contato lodo-enzima de 20 min; C: tempo de contato lodo-enzima de 40 min. TCO - taxa de consumo de oxigênio.



Quanto aos sólidos e suas frações, observa-se (Tabela 1) que a adição da enzima reduziu levemente a fração de sólidos suspensos, aumentando a fração dissolvida. Este comportamento ficou mais evidenciado quando o tempo de contato foi maior (40 min), como já observado por outros autores (PARMAR et al., 2001; WAWRZYNCZYK et al., 2007; AYOL et al., 2008; SOUSA, 2019). Assim, pode-se inferir que, após a adição da enzima, ocorreu um pequeno aumento da concentração de sólidos totais (ST), provavelmente, correspondente à massa da enzima adicionada.

Com relação à concentração de ortofosfato, não observou-se um incremento substancial no pós-tratamento (aumento de cerca de 7%, nos dois tempos de contato avaliados). Por outro lado, a solubilização promoveu um aumento na concentração dos ácidos presentes no meio, associado a um incremento de quase 100% da alcalinidade. Nestas condições, o pH do meio manteve-se em torno da neutralidade, propiciando o reaproveitamento do material solubilizado como fonte renovável de subprodutos.

4 CONCLUSÕES

A adição da lipase ao lodo aeróbio resultou em um aumento da concentração de matéria orgânica biodegradável, mesmo para baixos tempos de contato lodo-enzima. Porém, observou-se que o aumento do tempo de contato pouco influenciou o processo de solubilização, indicando que a solubilização total do lodo pode estar associada a outros parâmetros, como a sua origem.

REFERÊNCIAS

- ANDREOLI, C.V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. Sludge treatment and disposal. 1. ed. Londres: IWA Publishing, v. 6, p. 244, 2007.
- APHA - American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: 22 ed. Washington, 2012.
- APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 755-781, 2008.
- APPELS, L.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VAN IMPE, J.; DEWIL, R. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5743–5748, 2010.
- AYOL, A.; FILIBELI, A.; SIR, D.; KUZYAKA, E. Aerobic and anaerobic bioprocessing of activated sludge: floc disintegration by enzymes. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, v. 43, p. 1528–1535, 2008.
- BAHREINI, G; NAZARI, L.; HO, D.; FLANNERY, C.C.; ELBESHBISHY, E.; SANTORO, D; NAKHLA, G. Enzymatic pre-treatment for enhancement of primary sludge fermentation. *Bioresource Technology*, v. 305, 123071, 2020.
- BUCHAUER, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment process. *Water SA*, v. 24, n. 1, pp. 49-56. 1998.
- CHEN, Y.; JIANG, S.; YUAN, H.; ZHOU, Q.; GU, G. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research*, v. 41, p. 683–9, 2007.
- CHEN, J.; LIU, S.; WANG, Y.; HUANG, W.; ZHOU, J. Effect of different hydrolytic enzymes pretreatment for improving the hydrolysis and biodegradability of waste activated sludge. *Water Science and Technology*, v.2, p. 592–602, 2018.
- GONZALEZ, A.; HENDRIKS, A.T.W.M.; VAN LIER, J.B.; DE KREUK, M. Pretreatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: elucidating the rate limiting step. *Biotechnology Advances*, v. 36, p. 1434-1469, 2018.
- GUO, J.S.; XU, Y.F. Review of Enzymatic Sludge Hydrolysis. *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, v. 2, n. 5, article 130, 2011.
- KIM, H.J.; KIM, S.H.; CHOI, Y.G.; KIM, D.; CHUNG, T.H. Effect of enzymatic pretreatment on acid fermentation of food waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 81, p. 974–980, 2006.
- LOPES, W.S.; LUNA, Y.H.D.M.; SOUSA, J.T.; LOPES, W.S.; LEITE, V.D. Evaluation of acidogenic sludge from anaerobic reactors running at low solids retention times to reduce sludge generation and enhance biogas production. *Water SA*, v. 45, n. 4, p. 632-637, 2019.

- NIELSEN, P.H.; JAHN, A.; PALMGREN, R. Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. *Water Science and Technology*, v. 36, p. 11-19, 1997.
- PARAWIRA, W. Enzyme research and applications in biotechnological intensification of biogas production. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 32, p. 172–186, 2012.
- PARK, N. D.; HELLE, S. S.; THRING, R. W. Combined alkaline and ultrasound pre-treatment of thickened pulp mill waste activated sludge for improved anaerobic. *Biomass and Bioenergy*, v. 46, p. 750-756, 2012.
- PARMAR, N.; SINGH, A.; WARD, O. Enzyme treatment to reduce solids and improve settling of sewage sludge. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 26, p. 383–386, 2001.
- SALSABIL, M. R.; LAURENT, J.; CASELLAS, M.; DAGOT, C. Techno-economic evaluation of thermal treatment, ozonation and sonication for the reduction of wastewater biomass volume before aerobic or anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 323–333, 2010.
- SHENG, G.P.; YU, H.Q.; LI, X.Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 882-894, 2010.
- SOUSA, T.A.T. Solubilização de material carbonáceo e nutrientes de lodo aeróbio através do pré-tratamento químico. Orientador: Wilton Silva Lopes. 2019. 172 f. Tese (Doutorado em Ciência em Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande, Paraíba, 2019.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: treatment and reuse*. 4 ed. New York, McGraw-Hill International edition, 2004.
- VAN HAANDEL, A.C.; CATUNDA, P.F.C. Determinação da taxa de consumo de oxigênio. *Revista Engenharia Sanitária*, v. 21, n. 4, p. 481-488, 1982.
- VANROLLEGHEM, P.A.; SPANJERS, H.; PETERSEN, B.; GINESTET, P.; TAKACS, I. Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No.1 parameters and components by respirometry. *Water Science and Technology*, v. 39, n. 1, p. 195–215, 1999.
- WAWRZYNCZYK, J.; RECKTENWALD, M.; NORRLÖW, O.; DEY, E.S. Solubilisation of sludge by combined chemical and enzymatic treatment. *African Journal of Biotechnology*, v. 6, n. 17, p. 1994-1999, 2007.