Artigo Técnico

Pré-tratamento físico-químico e enzimático para efluente de abatedouro

Physico-chemical and enzymatic pre-treatment for wastewater from slaughterhouse

Rui de Paula Vieira de Castro¹ , Vinicius Mattos de Mello¹ , Veronica Marinho Fontes Alexandre¹ , Magali Christe Cammarota^{1*}

RESUMO

O efluente gerado em um abatedouro de aves, contendo gordura (quantificada pela análise de Óleos e Graxas — O&G) na concentração de 1.100 mg.L⁻¹, foi submetido a dois pré-tratamentos para redução da concentração de material orgânico particulado: um tratamento físico-químico convencional (coagulação/floculação com cloreto férrico) ou um tratamento enzimático alternativo (hidrólise enzimática), aplicados isoladamente antes do processo biológico para remoção de material orgânico dissolvido. A hidrólise foi realizada com 0,5% (m/v) de um preparado enzimático sólido (PES – contendo oito unidades de atividade lipásica por grama) produzido pelo fungo *Penicillium* sp. por 8 h a 30°C. Diferentes condições foram avaliadas na coagulação/floculação, sendo selecionada a que apresentou melhor remoção de demanda química de oxigênio (DQO) total para alimentação de biorreatores aeróbios e anaeróbios de bancada: pH = 5,0 e 400 mg de FeCl₃6H₂0,L⁻¹. Melhores resultados foram alcançados ao se utilizar o pré-tratamento físico-químico, com remoções médias de DQO de 91% nos tratamentos aeróbio e anaeróbio.

Palavras-chave: abatedouro; coagulação/floculação; hidrólise enzimática; efluente; tratamento biológico.

ABSTRACT

The effluent generated in a poultry slaughterhouse, containing fat (quantified by oil and grease — O&G analysis) at a concentration of 1,100 mg.L¹, was subjected to two pre-treatments to reduce the particulate organic matter concentration: a conventional physicochemical treatment (coagulation/flocculation with ferric chloride) or an alternative enzymatic treatment (enzymatic hydrolysis), applied alone prior to the biological process for removing dissolved organic material. Hydrolysis was performed with 0.5% (m/v) of a solid enzymatic preparation (SEP — containing 8 lipase activity units per gram) produced by the fungus *Penicillium* sp. for 8 h at 30°C. Different conditions were evaluated in the coagulation/flocculation, and the one with the best total COD removal for feeding bench top aerobic and anaerobic bioreactors was selected: pH = 5.0 and 400 mg FeCl₃·GH₂O.L¹. Better results were achieved when using the physicochemical pre-treatment with average COD removals of 91% in aerobic and anaerobic treatments.

Keywords: slaughterhouse; coagulation/flocculation; enzymatic hydrolysis; wastewater; biological treatment.

INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de carne de aves e a importância do Brasil como exportador em potencial nos últimos anos aumentaram a demanda dos abatedouros avícolas e também a exigência de uma maior eficiência por parte destes. Em 2013, o Brasil produziu 12,3 milhões de toneladas de carne de frango, estabelecendo-se como o terceiro maior produtor de carne de frango do mundo (UBA, 2014).

As indústrias de processamento de aves consomem grandes quantidades de água por ave abatida, de 25 a 50 litros por cabeça, segundo Scarassati *et al.* (2003). Esse elevado consumo gera efluentes que contêm elevadas concentrações de matéria orgânica, óleos e graxas, sólidos suspensos, nitrogênio e fósforo (SAYED *et al.*, 1988), as quais devem

receber um tratamento adequado antes de serem lançadas nos corpos receptores. Associados à elevada quantidade de efluentes gerados pela indústria avícola estão os padrões de descarte cada vez mais rigorosos, trazendo à tona a necessidade de se desenvolverem processos cada vez mais eficientes de tratamento para esses efluentes.

As características dos efluentes variam entre as indústrias avícolas, dependendo do processo industrial e do consumo de água por ave abatida (BARROS *et al.*, 2000). Porém, de forma geral, os abatedouros avícolas geram efluentes contendo fezes, sangue, penas, vômito e vísceras de aves. Em termos de carga orgânica, a maior parte se apresenta na forma de lipídeos e proteínas. Uma alta concentração dos primeiros gera problemas nos possíveis tratamentos biológicos do efluente, já que

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

*Autor correspondente: christe@eq.ufrj.br

Recebido: 14/07/2013 - Aceito: 17/07/2018 - Reg. ABES: 120662

lipídeos apresentam baixas taxas de biodegradação, acumulando-se na superfície das células e dificultando a absorção dos substratos pelos microrganismos (MASSE; KENNEDY; CHOU, 2001).

Para contornar esses problemas, no tratamento desses efluentes, são empregados processos de coagulação/floculação, seguidos de flotação, dada a tendência de os lipídeos coagularem e flocularem na presença de agentes coagulantes, como cloreto férrico. Esses agentes desestabilizam os coloides de gordura, permitindo que as partículas se agreguem e flotem mais rapidamente. Contudo, o custo desses processos é elevado, a eficiência de remoção de gordura dissolvida ou emulsionada é baixa e lodos extremamente difíceis de serem descartados são produzidos (DEL NERY et al., 2007; NARDI; FUZI; DEL NERY, 2008).

Como alternativa a esses pré-tratamentos convencionais, observa-se um crescente interesse pela utilização de enzimas, as quais reduzem significativamente o teor de triglicerídeos no efluente, permitindo uma melhor atuação da população microbiana em uma etapa posterior de tratamento biológico (VALLADÃO et al., 2009). Um pré-tratamento enzimático exige, porém, uma avaliação cuidadosa quanto ao custo e à aplicabilidade no efluente em questão, uma vez que preparados enzimáticos comerciais em geral são caros e as enzimas precisam de condições bem controladas para degradar seus substratos específicos. Os produtos gerados pela reação enzimática devem ser menos tóxicos e mais biodegradáveis, a enzima deve ser ativa e estável nas condições de tratamento, os reatores devem ser simples e as enzimas, obtidas da forma mais econômica possível (AITKEN et al., 1994).

Quanto ao tratamento biológico posterior, que irá remover a matéria orgânica biodegradável do efluente, deve-se fazer uma escolha entre o tratamento aeróbio ou anaeróbio. O tratamento anaeróbio é capaz de tratar cargas orgânicas mais altas, além de produzir menos lodo. Já o aeróbio requer menores tempos de retenção hidráulica e apresenta elevadas eficiências de remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (SANT'ANNA JR., 2010).

O objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar métodos de pré-tratamento, anteriores a processos biológicos aeróbio e anaeróbio, para o efluente de uma indústria de abate de aves contendo elevado teor de gordura. As eficiências obtidas nos processos biológicos foram comparadas empregando-se para o pré-tratamento do efluente um método físico-químico convencional (coagulação/floculação) ou um método alternativo (hidrólise enzimática).

METODOLOGIA

Primeiramente, o efluente gerado em uma indústria de abate de aves foi coletado, caracterizado e estocado para uso posterior. O mesmo procedimento se deu com o lodo empregado como inóculo nos processos biológicos, que foi coletado, caracterizado e estocado. Em seguida, o preparado enzimático rico em enzimas degradadoras de gorduras (lipases)

foi produzido por fermentação em estado sólido, sendo caracterizado em termos de atividade enzimática e estocado até o momento de seu uso. Dois pré-tratamentos distintos foram conduzidos com o efluente: coagulação/floculação com cloreto férrico e hidrólise enzimática com o preparado enzimático produzido anteriormente. Finalmente, os efluentes bruto (conforme coletado) e após os pré-tratamentos (físico-químico ou enzimático) foram submetidos a um tratamento biológico aeróbio ou anaeróbio para comparação das eficiências obtidas.

Coleta e caracterização do efluente e lodos (aeróbio e anaeróbio)

O efluente empregado neste trabalho foi coletado em uma indústria de abate de aves localizada na cidade do Rio de Janeiro, sendo mantido a -20°C até o momento de sua utilização. Para a caracterização do efluente bruto, foram analisados pH, cor, turbidez, DBO, DQO, sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), óleos e graxas (O&G), nitrogênio total e fósforo solúvel. Todas as análises foram realizadas segundo procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Os lodos (população microbiana mista) empregados como inóculos nos processos biológicos aeróbio e anaeróbio foram caracterizados em termos de SSV a fim de empregar concentração inicial de biomassa (SSV) compatível com a concentração de matéria orgânica (DQO) introduzida nos biorreatores. O lodo empregado no biorreator aeróbio foi proveniente de um sistema de lodos ativados tratando esgoto doméstico (3.028 mg SSV.L⁻¹). O lodo empregado no biorreator anaeróbio foi proveniente de um reator *upflow anaerobic sludge blanket* (UASB) em operação na mesma indústria onde o efluente foi coletado (25.700 mg SSV.L⁻¹).

Produção do preparado enzimático sólido

Para a produção do preparado enzimático sólido (PES), foi empregada uma cultura pura do fungo *Penicillium* sp. isolado de um resíduo agroindustrial proveniente da prensagem da amêndoa de babaçu, denominado torta de babaçu. Esse mesmo resíduo foi utilizado como meio de cultivo basal para a fermentação em meio sólido, após moagem e peneiramento em série Tyler, sendo utilizadas apenas as partículas com diâmetro médio de 0,315 mm. A fermentação foi realizada a 35°C por 20 h em estufas com injeção de ar umidificado para manutenção da umidade do meio em 70%. Após a fermentação, as atividades enzimáticas, definidas como unidades (U) por massa de torta de babaçu fermentada (g), foram determinadas, obtendo-se 8 U.g⁻¹ de atividade lipásica e 26 U.g⁻¹ de atividade proteásica, conforme descrito em Freire *et al.* (1997). Uma descrição das atividades se encontra no item Métodos analíticos. O PES foi então embalado a vácuo e estocado a -20°C até o uso.

Pré-tratamentos físico-químico e enzimático

O pré-tratamento físico-químico (coagulação/floculação) do efluente foi realizado sob três condições distintas. Na primeira condição, manteve-se o pH do efluente (7,4) e variou-se a concentração do coagulante (FeCl₃.6H₂O) na faixa de 40 a 400 mg.L⁻¹; na segunda condição, fixou-se a concentração do coagulante (160 mg.L⁻¹) e variou-se o pH na faixa de 5,0 a 8,0; já na terceira condição, fixou-se o pH do efluente em 5,0 e aumentou-se expressivamente a concentração do coagulante (400 a 1.600 mg.L⁻¹). Os ensaios foram conduzidos em *Jar-Test* com béqueres de 1.000 mL contendo 700 mL de efluente. Após a adição do coagulante, os frascos foram agitados a 120 rpm por 1 min. Posteriormente, reduziu-se a agitação para 40 rpm por 10 min e, em seguida, deixou-se sedimentar por 20 min, sendo o sobrenadante de cada frasco sifonado para análise de DOO e turbidez.

A hidrólise enzimática do efluente foi feita com 0,5% (m/v) do PES produzido, por 8 h a 30°C. Essa condição de hidrólise se baseou em resultados de Valente *et al.* (2010). O PES foi sedimentado após esse tempo, empregando-se o sobrenadante nos ensaios de biodegradabilidade, o qual foi mantido a 4°C até o momento de ser empregado.

Tratamento biológico aeróbio e anaeróbio

Os ensaios de biodegradabilidade aeróbia foram conduzidos em três biorreatores de bancada de 500 mL com aeração e agitação, contendo 350 mL de meio constituído de lodo ativado não adaptado (o volume de lodo adicionado foi calculado de modo que cada reator apresentasse 1.500 mg SSV.L⁻¹) e efluente. Um biorreator operou com efluente bruto, um segundo biorreator com efluente após tratamento físico-químico e um terceiro biorreator operou com efluente após hidrólise enzimática. Os efluentes foram diluídos para que todos os biorreatores fossem alimentados com efluentes de mesma DQO inicial (2.000 mg O₂,L⁻¹).

O pH inicial dos efluentes foi ajustado para valores próximos da neutralidade. O monitoramento se deu por meio da remoção de DQO solúvel (após filtração em membrana de 0,45 μm) obtida em quatro bateladas sucessivas de 24 h cada. Os valores de DQO inicial de cada batelada foram medidos após mistura do efluente com o lodo aeróbio. Após a 4ª batelada, foi feito o acompanhamento do decaimento da DQO solúvel em intervalos de 1 h em um período de 4 h, para levantamento da cinética de decaimento de DQO solúvel por microrganismos adaptados (com lodo adaptado).

Os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foram realizados com os efluentes após os tratamentos físico-químico ou enzimático e com o efluente bruto. Os testes foram conduzidos em batelada em frascos tipo penicilina de 100 mL com 90 mL de volume útil. O volume útil era composto de lodo anaeróbio (oriundo do reator UASB) e efluente bruto ou pré-tratado. Após ajuste do pH dos efluentes para 7,0 \pm 0,2, estes foram introduzidos nos frascos que já continham o lodo. O conteúdo dos frascos foi misturado, e os frascos foram selados com batoques

de borracha e selos de alumínio. Seringas plásticas graduadas foram conectadas aos frascos (para quantificação do volume de biogás produzido pelo deslocamento de seus êmbolos), e estes foram incubados a 30°C até estabilização da produção de biogás.

Os parâmetros monitorados para se avaliar a biodegradabilidade foram a produção (volume medido ao longo do tempo, considerando o deslocamento do êmbolo das seringas) e composição (concentração de metano determinada por cromatografia em fase gasosa) do biogás e a eficiência de remoção de DQO. Amostras para a determinação de DQO (denominada DQO inicial) foram tomadas antes da homogeneização do lodo anaeróbio com os efluentes. A DQO final foi determinada após estabilização da produção de biogás, quando os frascos eram abertos (7º dia). Apenas um ensaio foi conduzido em cada condição de alimentação (efluente bruto, efluente após tratamento físico-químico e efluente após tratamento enzimático).

A quantidade de lodo utilizada em cada ensaio foi calculada para se manter uma relação DQO (inicial): SSV (lodo no frasco) de 1:1. Os efluentes foram diluídos para que todos os frascos fossem incubados com uma mesma DQO inicial (2.000 mg O₃,L-1).

Métodos analíticos

As atividades lipásica e proteásica foram determinadas como descrito por Freire et al. (1997). Uma unidade de atividade lipásica é definida como a quantidade de enzima que produz 1 µmol de ácidos graxos equivalentes. E uma unidade de atividade proteásica é definida como uma diferença unitária de absorbância entre o branco de reação e a amostra, por minuto, sob as condições do ensaio. Carbono orgânico total e nitrogênio total foram determinados em equipamento Shimadzu® modelo TOC-V_{CPH/CPN}. A composição do biogás foi determinada em cromatógrafo Varian Micro GC 4900®, empregando-se coluna PoraPLOT Q (PPQ) 10 m × 0,32 mm, temperatura de coluna 50°C, detector de condutividade térmica (TCD) com temperatura de 250°C, temperatura do injetor de 80°C e gás hélio como gás de arraste. Os demais parâmetros empregados na caracterização do efluente e dos lodos e no monitoramento dos ensaios de biodegradabilidade foram determinados segundo procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da relação DQO/DBO $_{\rm s}$ (2,0), obtido com base nos dados de caracterização do efluente bruto (Tabela 1), indica que os constituintes orgânicos presentes no efluente são majoritariamente biodegradáveis, abrindo a possibilidade de tratamentos biológicos para redução da carga orgânica. No entanto, o efluente apresenta um alto teor de O&G, como já era esperado devido à natureza do efluente. Esse elevado teor de O&G comprova a necessidade de um pré-tratamento de forma a

adequá-lo aos tratamentos biológicos. As concentrações de nitrogênio total e fósforo solúvel indicam que uma suplementação desses nutrientes não seria necessária para tornar os tratamentos biológicos viáveis.

Os resultados obtidos em termos de remoção de DQO e turbidez no pré-tratamento físico-químico com cloreto férrico como coagulante são apresentados na Tabela 2. A tentativa de emprego do efluente sem ajuste de pH se mostrou inadequada, tendo em vista que remoções de DQO menores que 30% foram obtidas, independente da concentração do coagulante. Remoções de turbidez de até 61% foram obtidas para a maior concentração de coagulante, mas o efluente ainda apresentava

Tabela 1 - Caracterização físico-química do efluente coletado na indústria de abate de aves.

| Característica | Valor | | |
|--|-------|--|--|
| Temperatura (°C) | 33 | | |
| рН | 7,4 | | |
| Turbidez (FTU) | 450 | | |
| Cor verdadeira (mg PtCo.L ⁻¹) | 400 | | |
| DQO total (mg O ₂ .L ⁻¹) | 3.835 | | |
| DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹) | 1.889 | | |
| COT (mg.L ⁻¹) | 921 | | |
| O&G (mg.L ⁻¹) | 1.127 | | |
| SST (mg.L ⁻¹) | 533 | | |
| SSV (mg.L ⁻¹) | 433 | | |
| Nitrogênio total (mg.L ⁻¹) | 730,6 | | |
| Fósforo solúvel (mg.L ⁻¹) | 99,8 | | |

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; COT: carbono orgânico total; O&G: óleos e graxas; SST: sólidos suspensos totals; SSV: sólidos suspensos voláteis.

elevada turbidez residual em função da presença de sólidos suspensos de origem orgânica (comprovada pelos valores de DQO).

Assim, na segunda série de ensaios, o pH foi variado na faixa de 5,0 a 8,0, mantendo-se a mesma concentração de coagulante (160 mg.L $^{-1}$). Verificou-se que a pH 7,0 e 8,0 o coagulante praticamente não alterou a DQO e turbidez do efluente, enquanto o ajuste para 5,0 e 6,0 permitiu melhores remoções de DQO e turbidez. Como o ajuste do pH inicial para 5,0 resultou em menor DQO (2.630 mg $\rm O_2$ -L $^{-1}$) e turbidez (140 FTU), esse pH foi selecionado para avaliação de diferentes concentrações de coagulante.

Na terceira série de ensaios, o pH inicial foi mantido em 5,0 e variou-se expressivamente a concentração de coagulante. As remoções de turbidez em pH 5,0 aumentaram de 68,9%, com 160 mg.L⁻¹ de coagulante, para 90,4%, com 400 mg.L⁻¹ de coagulante, obtendo-se um sobrenadante mais límpido. Uma redução de turbidez final de 140 para 43 FTU (redução de 69%) pode ser considerada significativa. Já a remoção de DQO praticamente não sofreu alteração com o aumento da concentração de coagulante, com o sobrenadante ainda apresentando elevada concentração de matéria orgânica solúvel, como pretendido. Como a diferença entre os valores finais de DQO e turbidez era muito pequena, com concentrações de coagulante acima de 400 mg.L⁻¹, não se justificavam maiores custos com maior concentração de coagulante, selecionando-se a condição em que se adicionou 400 mg FeCl₃.6H₂O.L⁻¹ para a etapa seguinte de tratamento biológico.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia com efluente bruto e efluentes após os pré-tratamentos físico-químico e enzimático. Os efluentes foram diluídos para que todos os ensaios fossem iniciados com uma mesma DQO inicial (2.000 mg $\rm O_2.L^{-1}$) e para que os três biorreatores operassem com

Tabela 2 - Resultados do pré-tratamento físico-químico com FeCl₃6H₂O como coagulante (DQO inicial = 3835 mg O₂L¹, turbidez inicial = 450 FTU).

| | | | 3 2 | | _ | |
|----------|------------|---|---|--------------------|----------------------|----------------------------|
| Condição | pH inicial | FeCl ₃ .6H ₂ O (mg.L¹) | DQO final (mg O ₂ . L ⁻¹) | Remoção DQO (%) | Turbidez final (FTU) | Remoção de turbidez (%) |
| 1 | 7,4 | 40 | 2.903 | 24,3 | 250 | 44,4 |
| | 7,4 | 80 | 3.009 | 21,5 | 241 | 46,4 |
| | 7,4 | 160 | 2.945 | 23,2 | 230 | 48,9 |
| | 7,4 | 320 | 2.835 | 26,1 | 201 | 55,3 |
| | 7,4 | 400 | 2.747 | 28,4 | 175 | 61,1 |
| 2 | 5,0 | 160 | 2.630 | 31,4 | 140 | 68,9 |
| | 6,0 | 160 | 2.714 | 29,2 | 302 | 32,9 |
| | 7,0 | 160 | 3.015 | 21,4 | 461 | |
| | 8,0 | 160 | 3.134 | 18,3 | 461 | |
| 3 | 5,0 | 400 | 2.837 | 26,0 | 43 | 90,4 |
| | 5,0 | 800 | 2.758 | 28,1 | 21 | 95,3 |
| | 5,0 | 1.200 | 2.672 | 30,3 | 36 | 92,0 |
| | 5,0 | 1.600 | 2.641 | 31,1 | 58 | 87,1 |

DQO: demanda química de oxigênio.

uma mesma carga orgânica aplicada. Tal medida permite atribuir os resultados obtidos à diferença de composição entre os efluentes, sem interferência da carga orgânica. No entanto, observa-se que o valor da DQO inicial é menor que o esperado devido à DQO inicial de cada batelada ter sido medida após mistura do efluente com o lodo aeróbio. Assim, ocorre a adsorção da matéria orgânica aos flocos de lodo ativado, mais intensa na primeira batelada, e que diminui a cada troca de meio, reduzindo os valores iniciais de DQO solúvel.

O maior valor de DQO inicial do efluente após tratamento enzimático se deve à liberação de enzimas solúveis a partir do PES durante o período de hidrólise. Apesar de o biorreator alimentado com efluente bruto apresentar boa remoção de DQO (82,8% em média), percebe-se queda progressiva da eficiência de remoção de DQO ou um aumento da DQO final (de 162 para 245, 345 e 344 mg O₂.L⁻¹) a cada troca de meio. Esse resultado deve-se ao acúmulo de gordura no lodo, o que dificulta a assimilação da matéria orgânica pelos microrganismos. Jung, Cammarota e Freire (2002) observaram o mesmo efeito em biorreatores alimentados com efluente de indústria de laticínio contendo elevados teores de O&G em biorreatores operados em bateladas sequenciais de 24 h. Neste trabalho, os autores observaram o colapso do biorreator alimentado com efluente bruto contendo 800 mg O&G.L-1 após 10 trocas de meio, com o efluente se tornando muito turvo, com elevada DQO e uma sedimentação de biomassa muito ruim. Caso as trocas de meio do presente estudo fossem continuadas, valores finais de DQO cada vez maiores seriam obtidos, até o colapso do biorreator.

Tabela 3 - Remoção de demanda química de oxigênio solúvel de efluentes bruto, após tratamento físico-químico e após tratamento enzimático, após 24 horas em biorreatores aeróbios.

| Batelada Efluente avaliado | | DQO inicial* (mg O ₂ . L ⁻¹) | DQO final (mg O ₂ . L ⁻¹) | Remoção de DQO (%) |
|----------------------------|-------------------------|--|---|-----------------------|
| 1 | Bruto | 1.110 | 162 | 85,4 |
| | Após enzimático | 1.520 | 190 | 87,5 |
| | Após físico- químico | 1.240 | 132 | 89,4 |
| 2 | Bruto | 1.580 | 245 | 84,5 |
| | Após enzimático | 2.080 | 307 | 85,2 |
| | Após físico- químico | 1.720 | 129 | 92,5 |
| | Bruto | 1.780 | 345 | 80,6 |
| 3 | Após enzimático | 1.810 | 501 | 72,3 |
| 3 | Após físico- químico | 1.650 | 149 | 91,0 |
| | Bruto | 1.785 | 344 | 80,7 |
| 4 | Após enzimático | 1.600 | 400 | 75,0 |
| | Após físico- químico | 1.730 | 168 | 90,3 |

DQO: demanda química de oxigênio; *após mistura do efluente com o lodo.

No biorreator alimentado com o efluente submetido a uma etapa de hidrólise enzimática, observou-se comportamento similar em termos de remoção de DQO, ou seja, uma redução progressiva da remocão a cada troca de meio. Pode ter ocorrido uma inibição em função de não ter havido uma adaptação do lodo aos constituintes do efluente nesse caso, acrescido de enzimas e outros produtos metabólicos do fungo produzidos durante a fermentação – e também de um acúmulo de produtos da hidrólise, como ácidos graxos de cadeia longa (AGCL), conhecidos inibidores de diversos grupos microbianos. A inibição por AGCL se dá por adsorção desses inibidores à membrana bacteriana, impedindo o transporte de substratos e produtos por meio da bicamada ou dificultando a função protetora também desempenhada pela membrana, levando à morte celular. As concentrações consideradas inibitórias variam entre os grupos bacterianos e também entre os diferentes ácidos (KOSTER; CRAMER, 1987). Apesar desse provável efeito inibitório, remoções médias de DQO de 80% e valores de DQO final de 350 mg O₂.L⁻¹ foram obtidos. Outra hipótese para o baixo desempenho desse biorreator pode ser devido à condição estabelecida para a etapa de hidrólise enzimática, sem uma avaliação prévia de melhor tempo e concentração de PES para o tipo e a concentração de gordura do efluente sob estudo.

Apesar de a utilização do PES com atividade proteásica e lipásica mostrar-se bastante promissora, melhores resultados foram obtidos no biorreator alimentado com o efluente previamente tratado por coagulação/floculação, com valores médios de remoção de DQO de 90,8% e de DQO final de 145 mg O₂.L⁻¹. No entanto, deve-se considerar o inconveniente do lodo produzido na etapa de coagulação/floculação, que requer tratamento e disposição adequados e acarreta um custo considerável para a planta de tratamento.

Após a 4^a troca de meio, foi feito um acompanhamento do decaimento da DQO solúvel ao longo do tempo em cada um dos biorreatores. Os resultados obtidos, apresentados de forma normalizada na Figura 1, comprovam que o efluente oriundo do pré-tratamento físico-químico apresentou maior velocidade de degradação da DQO solúvel no tratamento biológico aeróbio. As constantes de degradação (k) para um modelo de consumo de substrato de primeira ordem em relação à concentração de substrato (dS/dt = -kS) foram de 0,171 h⁻¹ (r² = 0,827), 0,281 h⁻¹ (r² = 0,888) e 0,588 h⁻¹ (r² = 0,996) para efluentes bruto, após tratamento enzimático e após tratamento físico-químico, respectivamente, indicando o pré-tratamento físico-químico como o melhor para o processo de biodegradação aeróbia.

Como já era esperado, devido ao alto teor de O&G no efluente bruto, o tratamento biológico sem pré-tratamento apresentou os piores resultados no que se refere à remoção de DQO solúvel. Os efluentes previamente hidrolisados com PES e tratados por coagulação/floculação apresentaram constantes de degradação 1,6 e 3,4 vezes maiores, respectivamente, que a obtida com efluente bruto, devido à baixa taxa

de biodegradação das gorduras presentes neste último. Resultados similares foram obtidos por Rosa, Cammarota e Freire (2006) ao comparar efluente bruto e previamente hidrolisado com PES em biorreatores aeróbios de regime contínuo.

A evolução da produção de biogás nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia é apresentada na Figura 2. Nota-se que, para o efluente após tratamento físico-químico, a estabilização da produção de biogás ocorreu bem mais rapidamente (três dias) do que para os efluentes bruto e após tratamento enzimático, que estabilizaram a produção de biogás entre seis e sete dias. Apesar de não se observar uma fase de

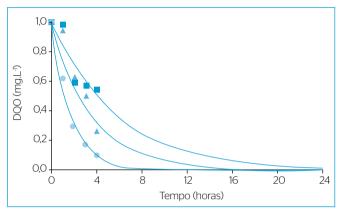


Figura 1 - Remoção de demanda química de oxigênio solúvel ao longo do tempo nos biorreatores aeróbios alimentados com efluentes bruto (,), após pré-tratamento enzimático (,) e após pré-tratamento físico-químico (,).

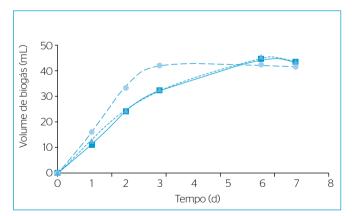


Figura 2 - Produção de biogás nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia com efluentes bruto (**(**), após tratamento enzimático (**(**)) e após tratamento físico-químico (**(**)).

adaptação, o formato das curvas obtidas para os efluentes bruto e após tratamento enzimático denotam uma conversão de matéria orgânica em biogás mais lenta.

A remoção da DQO também foi avaliada nos experimentos de biodegradabilidade anaeróbia – os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4, juntamente com os dados relativos à produção de metano. Pode-se observar que os percentuais de metano (83 a 88%), assim como a remoção de DQO (88 a 92%) apresentaram pouca variação nas três condições estudadas. Tal fato não indica que percentuais semelhantes de matéria orgânica tenham sido assimilados pelos microrganismos, pois uma parte considerável da DQO pode ter sido removida por adsorção ao lodo, especialmente nos experimentos com efluente bruto.

Verificou-se que a produção específica de metano com os efluentes após hidrólise enzimática e após tratamento físico-químico foi maior em comparação aos experimentos conduzidos com efluente bruto. A condição que mais se aproximou do valor teórico máximo esperado, considerando o aproveitamento de toda a matéria orgânica introduzida (388 mL CH₄·g-¹ DQO a 30°C, 1 atm), foi o efluente após tratamento enzimático (53% do máximo esperado). No entanto, o efluente após tratamento físico-químico atingiu 50% do valor teórico máximo esperado, valor bem próximo do atingido com o previamente hidrolisado. Apesar de os tratamentos terem aumentado a produção de metano, os baixos valores obtidos para a produção específica desse gás indicam que o processo de biodegradação anaeróbia ainda pode ser melhorado por meio de adaptações sucessivas dos microrganismos do consórcio empregado como inóculo aos constituintes dos efluentes após os pré-tratamentos.

CONCLUSÕES

No pré-tratamento físico-químico do efluente com alto teor de gordura, melhores remoções de DQO e turbidez foram obtidas empregando-se $400~\text{mg.L}^{-1}$ do coagulante cloreto férrico a pH 5,0. O efluente após esse pré-tratamento mostrou-se adequado para o tratamento biológico posterior. Ambos os biorreatores aeróbio e anaeróbio apresentaram maiores remoções de DQO (de 89,4 a 92,5%) quando alimentados com esse efluente, em comparação com os efluentes bruto ou hidrolisado enzimaticamente.

O efluente submetido ao pré-tratamento com 0,5% (m/v) de PES, contendo lipases e proteases, a 30°C por 8 h, também se mostrou

Tabela 4 - Resultados dos testes de biodegradabilidade anaeróbia.

| Efluente avaliado | DQO inicial (mg.L ⁻¹) | DQO final (mg.L ⁻¹) | Remoção de DQO (%) | Volume de biogás (mL)* | CH ₄ (%) | PEM (mL CH ₄ .g ⁻¹ DQO) |
|----------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|--|
| Bruto | 2.656 | 213±12 | 92,0±0,5 | 43,0± 0,6 | 82,7±1,5 | 162 |
| Após enzimático | 2.213 | 271±9 | 87,8±0,4 | 43,3±0,6 | 83,0±0,1 | 206 |
| Após físico-químico | 2.277 | 214±17 | 90,6±0,7 | 41,3±0,6 | 88,0±0,2 | 196 |

DQO: demanda química de oxigênio; PEM: produção específica de metano; *determinado a 30°C e 1 atm.

adequado para o tratamento biológico posterior. No entanto, o biorreator aeróbio alimentado com esse efluente proporcionou menores remoções de DQO (72,3 a 87,5%), em comparação com o após pré-tratamento físico-químico.

Os efluentes após hidrólise com PES e após tratamento físico-químico apresentaram constantes de degradação 1,6 e 3,4 vezes maiores que a do efluente bruto em experimentos de biodegradação aeróbia com lodo adaptado. Nos biorreatores anaeróbios, ambos os efluentes apresentaram

produção específica de metano 1,2 a 1,3 vezes maior que a obtida com efluente bruto. No entanto, a estabilização da produção de biogás ocorreu mais rapidamente (de três a quatro dias antes) com o efluente após tratamento físico-químico. Comparando os processos de biodegradação conduzidos com os efluentes após tratamento físico-químico e após tratamento enzimático, conclui-se que ambos os pré-tratamentos geraram efluentes adequados ao tratamento biológico, devendo-se proceder uma análise de custos e benefícios para a seleção do mais apropriado.

REFERÊNCIAS

AITKEN, M.D.; MASSEY, I.J.; CHEN, T.; HECK, P.E. (1994) Characterization of reaction products from the enzyme catalyzed oxidation of phenolic pollutants. *Water Research*, v. 28, n. 9, p. 1879-1889. https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90163-5

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

BARROS, F.G.; DEL NERY, V.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; GIANOTII, E.P. (2000) Modificação da população microbiana de uma lagoa facultativa tratando efluente líquido de abatedouro de frango. *In*: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000. *Anais...* Porto Alegre: AIDIS.

DEL NERY, V.; DE NARDI, I.R.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; POZZI, E.; AMORIM, A.K.B.; ZAIAT, M. (2007) Long-term operating performance of a poultry slaughterhouse wastewater treatment plant. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 1, p. 102-114. http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.06.001

FREIRE, D.M.G.; GOMES, P.M.; BON, E.P.S.; SANT'ANNA J.R., G.L. (1997) Lipase production by a new promising strain of *Penicillium restrictum*. *Journal of the Brazilian Society for Microbiology*, v. 28, supl. 1, p. 6-12.

JUNG, F.; CAMMAROTA, M.C.; FREIRE, D.M.G. (2002) Impact of enzymatic prehydrolysis on batch activated sludge systems dealing with oily wastewaters. *Biotechnology Letters*, v. 24, n. 21, p. 1797-1802. https://doi.org/10.1023/A:1020621507944

KOSTER, I.W.; CRAMER, A. (1987) Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 53, n. 2, p. 403-409.

MASSE, L.; KENNEDY, K.J.; CHOU, S. (2001) The effect of an enzymatic pretreatment on the hydrolysis and size reduction of fat particles in slaughterhouse wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 76, n. 6, p. 629-635. https://doi.org/10.1002/jctb.428

NARDI, I.R.; FUZI, T.P.; DEL NERY, V. (2008) Performance evaluation and operating strategies of dissolved-air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 52, n. 3, p. 533-544. http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.06.005

ROSA, D.R.; CAMMAROTA, M.C.; FREIRE, D.M.G. (2006) Production and utilization of a novel solid enzymatic preparation produced by *Penicillium restrictum* in activated sludge systems treating wastewater with high levels of oil and grease. *Environmental Engineering Science*, v. 23, n. 5, p. 814-823. https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.814

SANT'ANNA JR., G.L. (2010) *Tratamento Biológico de Efluentes:* Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro: Interciência.

SAYED, S.K.I.; VAN DER ZANDEN, J.; WIJFFELS, R.; LETTINGA, G. (1988) Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse wastewater. *Biological Wastes*, v. 23, n. 2, p. 117-142. https://doi.org/10.1016/0269-7483(88)90069-9

SCARASSATI, D.; CARVALHO, R.F.; DELGADO, V.L.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; TONSO, S.; SOBRINHO, G.D.; PELEGRINI, R. (2003) Tratamento de efluentes de matadouros e frigoríficos. *In*: FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 3., 2003. *Anais...* Rio Claro: Faculdades Integradas Claretianas.

UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA (UBA). (2014) Relatório anual 2014. UBA. Disponível em: http://abpa-br.com.br/setores/avicultura/publicacoes/relatorios-anuais/2014www.uba.org.br. Acesso em: 15 jun. 2015.

VALENTE, A.M.; ALEXANDRE, V.M.F.; CAMMAROTA, M.C.; FREIRE, D.M.G. (2010) Pré-hidrólise enzimática da gordura de efluente da indústria de pescado objetivando o aumento da produção de metano. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30, n. 2, p. 483-488. http://doi.org/10.1590/S0101-20612010000200028

VALLADÃO, A.B.G.; SARTORE, P.E.; FREIRE, D.M.G.; CAMMAROTA, M.C. (2009) Evaluation of different pre-hydrolysis times and concentration of the enzymatic pool in the biodegradability of poultry slaughterhouse wastewater with high fat content. *Water Science and Technology*, v. 60, n. 1, p. 243-249. https://doi.org/10.2166/wst.2009.341

© 2019 Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental Este é um artigo de acesso aberto distribuído nos termos de licença Creative Commons.

