

## **II-178 - REDUÇÃO DA PRODUÇÃO DE LODO EM BIORREATORES BATELADA TRATANDO EFLUENTE DE REFINARIA**

**Verônica Marinho Fontes Alexandre<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ). Mestranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos na EQ/UFRJ.

**Tayane Miranda Silva de Castro<sup>(2)</sup>**

Técnica em Química pelo Colégio Casimiro de Abreu. Graduanda em Engenharia de Petróleo pela Universidade do Grande Rio (Unigranrio).

**Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira<sup>(3)</sup>**

Doutora em Engenharia Química pela UFRJ. Profissional de Meio Ambiente Pleno no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

**Vânia Maria Junqueira Santiago<sup>(4)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) com especialização em Engenharia Química pelo IHE, Holanda. Pesquisadora do CENPES.

**Magali Christe Cammarota<sup>(5)</sup>**

Doutora em Bioquímica pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ). Professor Associado III do Departamento de Engenharia Bioquímica da EQ/UFRJ.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Horácio Macedo 2030, Ed. do Centro de Tecnologia, Bloco E, Sala 115 - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Tel: (21) 2562-7624 - e-mail: [vero.marinho@gmail.com](mailto:vero.marinho@gmail.com)

### **RESUMO**

A disposição do lodo gerado em estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais se constitui em enorme problema devido à grande quantidade a ser disposta. As principais formas de disposição final, aterros sanitários e incineração, não são bem aceitas devido aos problemas ambientais e sociais a elas associados. Os efluentes e, conseqüentemente, os lodos gerados nas refinarias, aumentam com o volume de petróleo refinado. O processo de lodos ativados é o mais utilizado nas estações de tratamento de efluentes das refinarias. Por ser um processo conduzido em ambiente aeróbio, no qual grande parte da energia liberada na oxidação da matéria orgânica é direcionada para replicação celular, este se caracteriza por gerar muito lodo de excesso. Uma das formas de reduzir o lodo de excesso é através do uso de aditivos ou bioestimulantes que alteram o metabolismo microbiano, reduzindo a geração de biomassa e, portanto, a quantidade de lodo a ser disposta. Neste estudo, foram avaliados dois sistemas de lodos ativados em batelada tratando efluente de refinaria de petróleo: um denominado Controle, sem adição de bioproduto; e um denominado Teste, com adição de bioproduto. O produto avaliado (Accell<sup>®</sup>), adicionado na alimentação do reator Teste, é composto por uma mistura de surfactantes químicos e proteínas de estresse e apresenta efeitos semelhantes aos desacopladores metabólicos. Operando com TRH de 5,5h e idade do lodo de 20d, a adição de 10 mg/L de Accell<sup>®</sup> na alimentação do reator Teste levou a uma redução de 30% de descarte de lodo por um período de 33 dias, sem perda de eficiência. Após esse período, o produto não mais apresentou efeito, provavelmente devido à adaptação da biomassa aos constituintes do produto. Os resultados positivos observados por um período de tempo limitado e a natureza biodegradável do produto (observada pela relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 2) sugere que mais estudos sejam realizados para que o efeito do produto não seja perdido com o tempo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Redução de Lodo, Efluente de Refinaria, Accell<sup>®</sup>.

### **INTRODUÇÃO**

O processo de lodos ativados é um dos mais utilizados mundialmente no tratamento de efluentes domésticos e industriais. Neste processo, micro-organismos oxidam a matéria orgânica, utilizando oxigênio como aceptor final de elétrons, transformando-a em CO<sub>2</sub>, sais inorgânicos e mais biomassa. Devido ao elevado potencial redox na oxidação, há muita energia disponível para a síntese de ATP e, conseqüentemente, para o crescimento microbiano (von Sperling, 2002; Sant'Anna Junior, 2010).

A produção de lodo nas plantas de tratamento de efluentes é de cerca de 1% do volume de efluente tratado e o custo com tratamento e disposição final deste lodo pode chegar a 60% do custo operacional (Mahmood e Elliott, 2006; Foladori et al., 2010; Ma et al., 2012). Com o aumento do número de estações de tratamento contendo unidades de tratamento biológico, espera-se que o volume e a massa de lodo gerado aumentem. Na Europa, a produção de lodo aumentou 40% entre os anos 1998 e 2005, chegando a 9,4 milhões de toneladas de peso seco por ano (Foladori et al., 2010).

As formas mais utilizadas de disposição final dos lodos gerados nas plantas de tratamento são aterro sanitário e incineração, porém atualmente existe forte oposição pública sobre essas formas de gestão e tratamento e as normas ambientais se tornam cada vez mais rigorosas, dificultando sua operação. Isso tudo leva a um esforço para se reduzir a produção de lodo nas plantas de tratamento (Low e Chase, 1999; Liu e Tay, 2001; Wei et al., 2003; Foladori et al., 2010).

Existem duas estratégias básicas para se atingir a redução de lodo: realizar um pós-tratamento no lodo de modo a reduzir a quantidade a ser disposta ou alterar o processo com o intuito de reduzir a produção de lodo. Dentro da primeira categoria, tem-se como exemplo os tratamentos térmicos, a oxidação química e a digestão aeróbia ou anaeróbia. Já na segunda categoria, existem estudos com aeração estendida, zonas de tratamento anóxica/óxica e idade do lodo elevada, dentre outros. A escolha entre as duas estratégias varia de acordo com a situação e requer avaliações técnico-econômicas (Mahmood e Elliott, 2006).

Uma das formas existentes de redução da produção de lodo é o emprego de aditivos ou bioestimulantes que provocam um aumento da taxa de respiração e reduzem o crescimento (Akerboom et al., 1994; Mahmood e Elliott, 2006). Dentre eles, está o produto Accell®, composto por surfactantes e proteínas de estresse de baixo peso molecular derivadas de *Sacharomyces cerevisiae*. Os surfactantes presentes no produto abrem poros na membrana celular, permitindo a entrada das proteínas na célula. A presença dessas proteínas reduz o crescimento e acelera o consumo de substrato, aumentando consequentemente a produção de CO<sub>2</sub>. Os fornecedores do produto afirmam ainda que o efeito do complexo é similar ao de desacopladores metabólicos tradicionais, como o 2,4-dinitrofenol. Produtos deste tipo interrompem a cadeia transportadora de elétrons, reduzindo a produção de ATP. Com menos energia disponível, as reações de biossíntese ficam em segundo plano, fazendo com que o crescimento celular seja reduzido (USPTO 7,476,529; Podella et al., 2009).

Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar o comportamento de biorreatores aeróbios de bancada com e sem a adição do produto comercial Accell®, tentando atingir o máximo de redução de lodo sem prejuízo da eficiência de remoção de DQO no tratamento de efluente de refinaria.

## MATERIAIS E MÉTODOS

*Origem do efluente e do lodo.* Foi utilizada uma corrente proveniente de uma refinaria localizada no município de Duque de Caxias – RJ, denominada água ácida (DQO 1050±372 mg/L). O lodo aeróbio centrifugado utilizado como inóculo nos experimentos (72 mg sólidos voláteis/g) era proveniente de uma refinaria localizada no município de São José dos Campos – SP. Este foi adicionado ao reator de forma a se obter uma concentração inicial de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) de 2800 mg/L.

*Accell®.* O produto foi adquirido de um representante comercial e foram testadas as concentrações de 5, 10 e 20 mg/L, conforme recomendação do fabricante e da literatura (USPTO 7,476,529; Podella et al., 2009). O produto era adicionado na alimentação de forma que esta apresentasse as concentrações desejadas.

*Reatores em batelada.* Foram utilizados biorreatores de vidro de 1L com 500 mL de volume útil, operados à temperatura ambiente (23±2°C). A concentração de oxigênio dissolvido era mantida acima de 6 mg/L através de ar difuso e a homogeneidade do sistema era garantida com agitação magnética. O efluente continha nitrogênio suficiente, sendo suplementado apenas com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para se obter uma relação DQO:P de 100:1, e o pH ajustado para 7,0. De modo a simular as condições da refinaria (TRH 5,5h e razão de reciclo de 1), todos os dias eram feitas duas trocas de meio: uma pela manhã (com troca de metade do sobrenadante e análise após 5,5h) e uma ao final do dia (com troca de todo o sobrenadante para manutenção da biomassa até o dia seguinte). Na primeira troca, após suspensão da aeração e agitação e decantação do lodo, metade do sobrenadante (130 mL) era substituída por efluente fresco. O sistema ficava sob aeração e agitação por 5,5h,

quando então uma alíquota do licor misto era retirada para simular uma idade do lodo de 20d e para análise de pH, DQO e sólidos suspensos e sedimentáveis. No final do dia, todo o sobrenadante do reator (260 mL) era substituído por uma nova alimentação. Dois biorreatores operaram simultaneamente da mesma forma, sendo um Controle e um Teste com adição de Accell® à alimentação.

*Métodos analíticos.* Os sólidos suspensos foram determinados de acordo com os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 2005), com a ressalva de que as amostras eram centrifugadas a 2069 g por 10 minutos. No sobrenadante das amostras, media-se o pH e a DQO, de acordo com o método 5220 D (APHA, 2005). Os sólidos centrifugados eram lavados com água destilada e centrifugados novamente sob as mesmas condições. O novo sobrenadante era então descartado e os sólidos transferidos para cadinhos previamente tarados. Um índice volumétrico de lodo modificado foi determinado por sedimentação de 25 mL de licor misto em provetas de 25 mL por 40 minutos, servindo apenas como comparação da sedimentabilidade do lodo nos biorreatores Controle e Teste.

A significância dos resultados obtidos foi avaliada pelo teste t-Student com 95% de confiança, empregando-se o *software* Statistica 7.0.

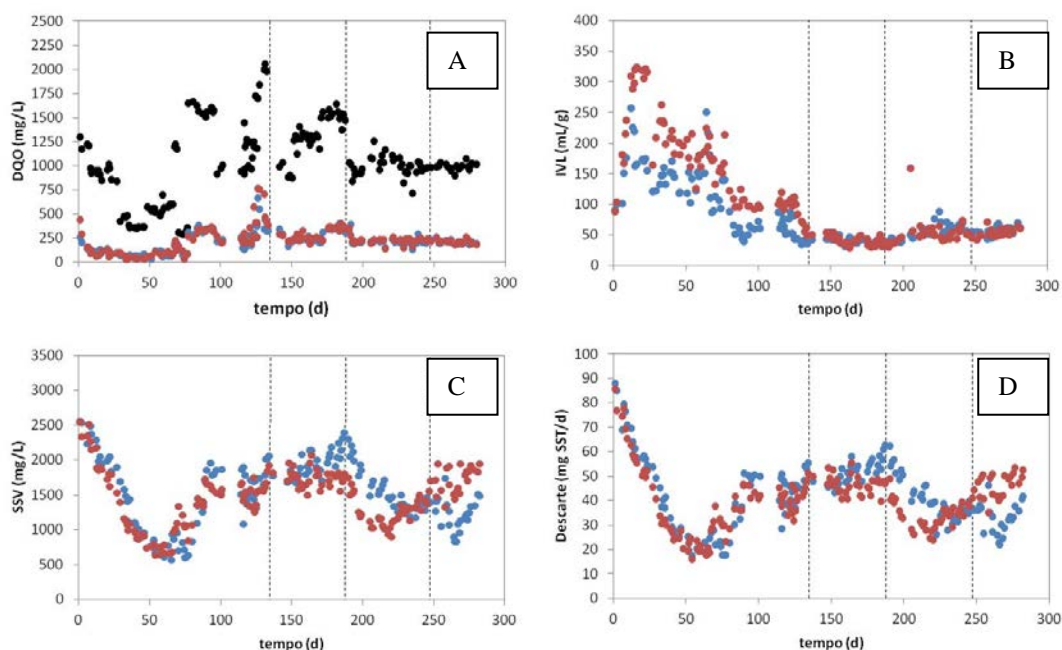
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O acompanhamento de DQO, SSV, descarte de lodo e IVL nos biorreatores em batelada encontra-se na Tabela 1 e Figura 1. A concentração de sólidos diminuiu, nos dois biorreatores, do início da operação até por volta do 50º dia, aumentando em seguida até atingir o regime estacionário por volta do 110º dia. Neste primeiro período de operação o IVL modificado sofreu queda nos dois biorreatores, indicando uma melhor sedimentação da biomassa com o tempo de operação. Nos períodos seguintes o IVL manteve valores baixos e similares nos dois biorreatores.

Também não se observou redução de lodo significativa neste primeiro período de operação. Já no segundo período de operação, o produto adicionado (de um novo lote) começou a apresentar efeito. Em termos de descarte de lodo, com 5 mg/L de Accell® obteve-se uma redução de 7,9% (em comparação ao Controle), que aumentou para 17,1% quando a concentração dobrou para 10 mg/L. A redução foi significativa (com 95% de confiança) e não prejudicou a remoção de DQO, o que é de grande importância na planta de tratamento.

Vale destacar que nos dois biorreatores a concentração de DQO após 5,5 h se manteve em torno de 220 mg/L, assim como a remoção de DQO em valores acima de 77%, em média, em todo o período estudado, indicando que a adição do produto até 20 mg/L não comprometeu a degradação de matéria orgânica. O pH também se manteve em níveis adequados à atividade dos micro-organismos durante todo o período de operação.

Com base na Figura 1(C), o terceiro período de operação pode ser claramente dividido em outros dois períodos. Um deles, denominado período 3A, engloba os dias 188 a 220, no qual o efeito de redução de lodo é pronunciado. No final do terceiro período de operação, que engloba os dias 221 a 247, observou-se perda do efeito do produto, o que levou à igualdade das concentrações de sólidos suspensos voláteis nos dois biorreatores. Antes desta perda de efeito, ou seja, no período 3A, a concentração de SSV nos biorreatores era de  $1769 \pm 272$  mg/L (Controle) e  $1234 \pm 252$  mg/L (Teste), e o descarte de  $47 \pm 7$  mg SST/d (Controle) e  $33 \pm 7$  mg SST/d (Teste). Todos os valores foram estatisticamente diferentes com 95% de confiança, o que levou a uma redução máxima de 29,8% no descarte de lodo por 33 dias antes da perda do efeito do produto.



**Figura 1 – Acompanhamento dos biorreatores operando em batelada. (A) DQO, (B) IVL, (C) SSV e (D) descarte de lodo. Os pontos em preto são referentes à alimentação, em azul ao Controle e em vermelho ao Teste. Os períodos de cada gráfico representam o produto testado nas seguintes concentrações: 5 mg/L, 5 mg/L (lote novo), 10 mg/L e 20 mg/L.**

**Tabela 1 – Médias e desvios-padrão das variáveis avaliadas na operação em batelada.**

Parâmetros		Período 1	Período 2	Período 3	Período 4
		dias 1 a 134	dias 135 a 187	dias 188 a 247	dias 248 a 282
<b>DQO alimentação (mg/L)</b>		982 ± 479	1311 ± 221	995 ± 97	992 ± 36
<b>DQO final (mg/L)</b>	Controle	187 ± 126	273 ± 65	221 ± 43	206 ± 18
	Accell	205 ± 166	283 ± 58	227 ± 33	211 ± 20
<b>Remoção DQO (%)</b>	Controle	81,7 ± 6,8	79,0 ± 4,3	77,7 ± 4,0	79,2 ± 1,8
	Accell	80,9 ± 9,4	78,2 ± 3,6	77,1 ± 3,4	78,7 ± 1,9
<b>pH final</b>	Controle	7,5 ± 0,4	7,3 ± 0,3	7,4 ± 0,2	7,4 ± 0,2
	Accell	<b>7,3 ± 0,3</b>	<b>7,1 ± 0,3</b>	7,3 ± 0,2	7,4 ± 0,2
<b>SST (mg/L)</b>	Controle	1649 ± 666	2054 ± 198	1631 ± 330	1319 ± 251
	Accell	1561 ± 595	<b>1865 ± 149</b>	<b>1353 ± 211</b>	<b>1847 ± 196</b>
<b>SSV (mg/L)</b>	Controle	1461 ± 549	1945 ± 195	1560 ± 292	1237 ± 230
	Accell	1381 ± 472	<b>1759 ± 127</b>	<b>1273 ± 200</b>	<b>1725 ± 188</b>
<b>IVL (mL/g)</b>	Controle	110 ± 54	42 ± 5	55 ± 11	57 ± 7
	Accell	<b>164 ± 73</b>	42 ± 7	52 ± 20	54 ± 7
<b>Descarte (mg SST/d)</b>	Controle	41 ± 17	51 ± 5	41 ± 8	33 ± 6
	Accell	39 ± 15	<b>47 ± 4</b>	<b>34 ± 5</b>	<b>46 ± 5</b>
<b>Redução lodo (%)</b>	Accell	--	<b>7,9</b>	<b>17,1</b>	--

Em negrito: valores estatisticamente diferentes do Controle (95% de confiança).

Com base nesses resultados, a concentração foi dobrada, desta vez para 20 mg/L. Mesmo após esse aumento de concentração, a redução de lodo não foi novamente observada. Ao contrário do esperado, neste período, o descarte foi 39,4% maior no biorreator Teste.

As hipóteses levantadas para justificar a perda do efeito do produto são a perda de atividade da fração proteica do produto, a relação entre a concentração de produto e a concentração de biomassa e adaptação dos micro-organismos aos constituintes do Accell®. Na falta de um teste adequado para se avaliar de modo rápido a perda de atividade da fração proteica do produto, não foi possível comprovar a primeira hipótese. Entretanto, em paralelo a este estudo, o Accell® estava sendo avaliado em biorreatores operando sob regime contínuo. Um mês após a perda do efeito nos sistemas em batelada, foi obtida uma redução de 45,9% no descarte de lodo no biorreator do sistema contínuo com 10 mg/L do mesmo lote do produto. A diferença básica entre os dois estudos foi o efluente utilizado (nos experimentos em regime contínuo a corrente de efluente era mais diluída) e a forma de adição do produto no biorreator. Nos biorreatores em batelada, o produto era adicionado na alimentação para que esta apresentasse a concentração desejada, enquanto que no biorreator sob regime contínuo o produto era adicionado com bomba dosadora no tanque de aeração, de modo que todo o volume do reator apresentasse a concentração desejada. Com isso, além de diferenças entre as formas de alimentação dos biorreatores, tem-se também diferenças na concentração de produto nos sistemas.

Liu (2000) sugere que a relação entre a concentração do desacoplador metabólico e a concentração de biomassa no sistema representa a real força que o desacoplador exerce sobre os micro-organismos. Quanto maior a relação, menor o valor do fator de crescimento observado. Como o produto testado apresenta uma fração proteica que tem efeito similar ao de um desacoplador metabólico (USPTO 7,476,529; Podella et al., 2009), a relação entre a concentração de Accell® testada e a concentração de biomassa no sistema se torna importante para avaliar os resultados obtidos (Tabela 2).

O aumento da concentração de produto de 5 para 10 mg/L (períodos 2 e 3A) mais que dobrou a relação Accell®/SSV. Observa-se um aumento de 2,8 vezes na relação, o que pode ter levado à obtenção de 29,8% na redução do descarte no primeiro período contendo 10 mg/L de Accell®. Porém, esta relação não explica a perda do efeito no quarto período, com 20 mg/L de produto, pois a relação foi 1,5 vezes maior que no período anterior.

**Tabela 2 - Avaliação da relação entre as concentrações de produto e biomassa.**

Período	Accell® (mg/L)	SSV (mg/L)	Accell / SSV (mg/g)	Redução lodo (%)
1	5	1381	3,62	--
2	5	1759	2,84	7,9
3A	10	1234	8,10	29,8
3	10	1273	7,86	17,1
4	20	1725	11,59	--

Dentre as hipóteses geradas para justificar a perda de desempenho do produto, resta adaptação seguida de biodegradação do produto pelas bactérias presentes no consórcio, levando também a uma perda de atividade. Low e Chase (1999) afirmam que ao introduzir mudanças que estressam o ecossistema microbiano existente pode haver adaptação, seja por mudanças na população, seja por aclimação. No caso deste estudo, é provável que a adaptação se dê por aclimação, pois uma solução de Accell® (diluída 200x) foi analisada quanto à DBO<sub>5</sub> e DQO, obtendo-se os valores de 4808 mg/L para DQO e 2356 mg/L para DBO<sub>5</sub>. A razão DQO/DBO<sub>5</sub> resultante (2,0) indica que o produto apresenta elevado grau de biodegradabilidade. Isto explicaria a perda de eficiência do produto no último período de operação, pois o mesmo poderia ser assimilado pelo consórcio e não exercer seu efeito durante o período de teste.

## CONCLUSÕES

Na operação dos biorreatores em batelada a adição de Accell® na concentração de 10 mg/L na alimentação levou à redução de lodo sem perda de eficiência e sem prejuízo da sedimentabilidade do lodo. Operando com tempo de reação de 5,5h, simulando razão de reciclo de 1 e idade do lodo 20d, obteve-se 29,8% de redução do descarte durante 33 dias. No entanto, o produto perdeu o efeito em operações mais prolongadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Akerboom, R.; Lutz, P.; Berger, H. Folic acid reduces the use of secondary treatment additives in treating wastewater from paper recycling. TAPPI Int. Environ. Conf. Proc., Boston, v.2. p. 941-946, 1994.
2. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edition, Washington, 2005.
3. Foladori, P.; Andreottola, G.; Ziglio, G. Sludge reduction technologies in wastewater treatment plants. IWA Publishing, 2010.
4. Liu, Y. Effect of chemical uncoupler on the observed growth yield in batch culture of activated sludge. Water Research, v. 34, n. 7, p. 2025-2030, 2000.
5. Liu, Y.; Tay, J. H. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process. Biotechnology Advances, v. 19, p. 97-107, 2001.
6. Low, E. W.; Chase, H. A. Reducing production of excess biomass during wastewater treatment. Water Research, v. 33, n. 5, p. 1119-1132, 1999.
7. Ma, H.; Zhang, S.; Lu, X.; Guo, X.; Wang, H.; Duan, J. Excess sludge reduction using pilot-scale lysis-cryptic growth system integrated ultrasonic/alkaline disintegration and hydrolysis/acidogenesis pretreatment. Bioresource Technology, v. 116, p. 441-447, 2012.
8. Mahmood, T.; Elliott, A. A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. Water Research, v. 40, p. 2093-2112, 2006.
9. Podella, C. W.; Hooshnam, N.; Krassner, S. M.; Goldfeld, M. G. Yeast protein-surfactant complexes uncouple microbial electron transfer and increase transmembrane leak of protons. Journal of Applied Microbiology, v. 106, n. 1, p. 140-148, 2009.
10. Sant'Anna Junior, G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. Editora Interciência, 2010.
11. USPTO 7,476,529. Altering metabolism in biological processes. 2009.
12. von Sperling, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Lodos ativados. Editora UFMG, 2ª Ed, v. 4, 2002.
13. Wei, Y.; Van Houten, R. T.; Borger, A. R.; Eikelboom, D. H.; Fan, Y. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. Water Research, v. 37, p. 4453-4467, 2003.