

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

VICTOR MARQUES FREDERICE

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ENZILIMP® APLICADO AO TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE LATICÍNIO EM REATOR AERÓBIO, COM
DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GORDURA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2015

VICTOR MARQUES FREDERICE

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ENZILIMP® APLICADO AO TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE LATICÍNIO EM REATOR AERÓBIO, COM
DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GORDURA**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ajadir Fazolo

LONDRINA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Efeito da adição de Enzilimp® aplicado ao tratamento de efluente de laticínio em reator aeróbio, com diferentes concentrações de gordura

por

Victor Marques Frederice

Monografia apresentada no dia 15 de junho de 2015 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira
(UTFPR)

Profa. Dra. Joseane Débora Peruço Theodoro
(UTFPR)

Prof. Dr. Ajadir Fazolo
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Ligia Flávia Antunes Batista
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

“A folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a DEUS pela oportunidade que me proporciona a cada novo dia.

Agradeço minha mãe, Maria de Lurdes Marques Frederice, pelo apoio constante, pelos conselhos, pelos sacrifícios, que sei que não foram poucos, por sempre me lembrar que eu poderia dar um passo a mais e que você estaria ali por mim. Agradeço meu pai, Domingos Frederice Júnior, pelas sábias palavras, pela confiança e apoio nas decisões por mim tomadas. Eu amo vocês.

Agradeço minha irmã, Ana Eliza Frederice Desidério, pelas palavras de incentivo, por me dar a oportunidade de ser tio, e entender minha ausência em casa. Agradeço também ao meu cunhado, João Augusto Desidério, pelos momentos de descontração e pelas idas e vindas à rodoviária nas madrugadas.

Agradeço minha irmã Aline Frederice por me ajudar nos momentos de aperto, pelas palavras de incentivo e por me mostrar vários possíveis caminhos na área profissional.

Agradeço a minha namorada, Giovana Maria Navarro de Mendonça, pela ajuda, paciência, compreensão, pelas palavras de incentivo, pela companhia nas madrugadas, e por sempre estar ao meu lado quando precisei. Amor, você é muito importante para mim.

Gostaria também de deixar aqui meu agradecimento ao Guilherme Carvalho de Andrade, um grande amigo, por sempre ajudar ao longo desta graduação, bem como na realização deste trabalho.

Agradeço o meu orientador, Professor Dr. Ajadir Fazolo pelos incentivos, por todo o aprendizado adquirido e o mais importante, pela confiança em mim depositada.

Agradeço também as professoras Edilaine Regina Pereira e Joseane Debora Peruco Theodoro pela leitura e avaliação deste trabalho.

A todas as pessoas que me ajudaram nesta etapa, o meu muito obrigado.

RESUMO

FREDERICE, Victor M. **Efeito da adição de Enzilimp® aplicado ao tratamento de efluente de laticínio em reator aeróbio, com diferentes concentrações de gordura.** 2015. 54 f. TCC (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

O presente trabalho visa contribuir como alternativa para o pré-tratamento de efluentes da indústria de laticínios, por meio de ação de enzimas (Enzilimp®), atuando na redução da concentração de lipídeos contidos nestes efluentes. Diante disso, os objetivos desta pesquisa contemplam a análise do desempenho de um reator aeróbio de leito fixo, com retenção de biomassa, determinado pela influência de diferentes concentrações de gordura e vazões de ar, juntamente com a determinação dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa ar-líquido (K_{La}) e velocidade de consumo de oxigênio pelos microorganismos (R_{obs}). Com a fixação de microorganismos no meio suporte, 12 ensaios com variadas diluições (83 a 250 mL_{leite}/5L) e vazões de ar (1,0 a 5,0 Lmin⁻¹), foram realizados segundo o método DCCR, todos eles com a adição de 0,53 g de Enzilimp® na montagem do efluente sintético. Para a ausência de biomassa (água e efluente sintético) a obtenção dos valores de K_{La} foram feitos a uma diluição de 167 mL_{leite}/5L e vazões de ar de (1,0), (3,0) e (5,0)Lmin⁻¹. Para os ensaios com biomassa aeróbia foi feito um ensaio aplicando-se diluição de 167 mL_{leite}/5L, vazão de ar constante de 5,0 Lmin⁻¹, adição de 0,53 g de Enzilimp® e 10 espumas de poliuretano retiradas após os doze ensaios realizados, a fim de calcular os coeficientes K_{La} e R_{obs} . Os valores de nitrogênio amoniacal apresentaram aumento em todos os ensaios, com a menor variação no segundo ensaio, de 5 para 7 mgL⁻¹ e a maior no terceiro ensaio, de 12 para 105 mgL⁻¹. Os dois primeiros ensaios foram os que obtiveram melhor eficiência de remoção da DQO_{total} com 53 e 85%, respectivamente. Os ensaios 3 e 4 sofreram com o processo de acidificação o que possivelmente causou a inativação e até mesmo a morte de microrganismos, conseqüentemente, houve uma queda nas eficiências de remoção da DQO_{total} nos ensaios seguintes. Os valores de K_{La} obtidos para a vazão de 5,0 Lmin⁻¹ foram: 30,7 h⁻¹ (água), 14,8 h⁻¹ (efluente) e 11,4 h⁻¹ (efluente com biomassa aeróbia), indicando que a gordura presente no efluente interferiu negativamente na velocidade de transferência do oxigênio do ar para a água possivelmente pela formação de filme na interface gás-líquido.

Palavras-chave: Pré-tratamento. Efluente sintético. Enzilimp®. K_{La} . R_{obs} .

ABSTRACT

FREDERICE, Victor M. **Effect of addition of Enzilimp® applied to the treatment of dairy wastewater in aerobic reactor with different concentrations of fat.** 2015. 54 f. TCC (Degree in Environmental Engineering), Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2015.

This research intends to contribute as an alternative to effluent pretreatment of dairy industry, through the action of enzymes (Enzilimp®), in reducing of lipid concentrations contained in these effluents. Thus, the aim of this study includes analysis of the performance of an aerobic fixed bed reactor, with biomass retention, determined by the influence of different fat concentrations and air flow, such as the overall volumetric mass transfer air-liquid coefficients (K_{La}) and oxygen consumption rate by microorganisms (R_{obs}). With microorganisms fixing in the support medium, 12 tests with various dilutions (83-250 mL_{milk}/5L) and air flow (1.0 to 5.0 Lmin⁻¹) were done according to the method DCCR, all adding 0.53 g Enzilimp® in the preparation of synthetic effluent. In the absence of biomass (water and synthetic effluent) the values of K_{La} were obtained at a dilution of 167 mL_{milk}/5L and air flow (1.0), (3.0) and (5.0) Lmin⁻¹. For aerobic biomass was made a test with a dilution of 167 mL_{milk}/5L, constant air flow of 5.0 Lmin⁻¹, addition of 0.53 g Enzilimp® and 10 polyurethane foams removed after the twelve tests to calculate the R_{obs} and K_{La} coefficients. The ammoniacal nitrogen values showed an increase in all tests, with the lowest variation in the second test, from 5 to 7 mgL⁻¹ and the largest variation in the third test, from 12 to 105 mgL⁻¹. The first and the second test had better removal efficiency of DQO_{total}, with 53% and 85%, respectively. The third and fourth test suffered by the acidification process, which possibly caused inactivation and even the death of microorganisms, therefore, there was a decrease in the removal efficiency of DQO_{total} in the following tests. The K_{La} values obtained for the flow 5.0 Lmin⁻¹ were: 30.7 h⁻¹ (water), 14.8 h⁻¹ (effluent) and 11.4 h⁻¹ (effluent with aerobic biomass), indicating that the fat present in the effluent was prejudicial to the air oxygen transfer rate to the water, possibly by the formation of a film in the gas-liquid interface.

Keywords: Pretreatment. Synthetic Effluent. Enzilimp®. K_{La} . R_{obs} .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Abordagem geral do sistema de produção de laticínios.....	16
Figura 2 - Hidrólise e esterificação catalisadas por lipases	20
Figura 3 - Esquema do sistema de operação do reator: (1) compressor de ar; (2) medidor da vazão de ar; (3) revestimento de espuma de poliuretano; (4) pedra difusora de ar; (5) medidor de OD; (6) medidor de pH e condutividade elétrica; (7) descarga do efluente	23
Figura 4 - Fotografia das instalações experimentais	24
Figura 5 - Espumas de poliuretano acondicionada em tubo plástico perfurado	24
Figura 6 - Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (R_{obs}) e do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_La) pelo método dinâmico.....	29
Figura 7 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no primeiro ensaio (108 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 1,6 Lmin ⁻¹)	31
Figura 8 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no segundo ensaio (108 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 4,4 Lmin ⁻¹)	32
Figura 9 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no terceiro ensaio (227 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 1,6 Lmin ⁻¹)	33
Figura 10 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no quarto ensaio (227 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 4,4 Lmin ⁻¹)	33
Figura 11 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no quinto ensaio (167 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 1,0 Lmin ⁻¹)	34
Figura 12 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no sexto ensaio (167 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 5,0 Lmin ⁻¹)	35
Figura 13 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no sétimo ensaio (83 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin ⁻¹)	35
Figura 14 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no oitavo ensaio (250 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin ⁻¹)	36
Figura 15 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no nono ensaio (167 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin ⁻¹).....	37

Figura 16 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no décimo ensaio (167 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin ⁻¹)	37
Figura 17 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no décimo primeiro ensaio (167 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin ⁻¹)	38
Figura 18 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no décimo segundo ensaio (167 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin ⁻¹)	38
Figura 19 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no terceiro ensaio refeito (227 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 1,6 Lmin ⁻¹)	39
Figura 20 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no quarto ensaio refeito (227 mL _{leite} /5L e vazão de ar igual a 4,4 Lmin ⁻¹)	39
Figura 21 - Monitoramento do sistema de reaeração da água nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) Lmin ⁻¹ e ausência de biomassa	42
Figura 22 - Monitoramento do sistema de reaeração do efluente sintético com diluição de 167 mL _{leite} /5L nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) Lmin ⁻¹ e ausência de biomassa	43
Figura 23 - Coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio (K _{La}), para os sistemas com ausência de biomassa nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) Lmin ⁻¹	44
Figura 24 – Valores do fator de correção β	45
Figura 25 - Valores do fator de correção α	46
Figura 26 - Sistema realizado com a presença de biomassa aeróbia, diluição de 167 mL de leite e vazão de ar de 5 Lmin ⁻¹ , para o cálculo dos coeficientes R _{obs} e K _{La}	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas de variação dos parâmetros para efluentes brutos de indústrias de laticínios	15
Tabela 2 - Padrões para o lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores	18
Tabela 3 - Composição das águas residuárias utilizadas	25
Tabela 4 - Ensaio realizado no reator	26
Tabela 5 - Resultados das análises de DQO e nitrogênio amoniacal	40
Tabela 6 - Valores de C_F , C_0 , K_{La} e dos fatores R^2 obtidos para os sistemas com ausência de biomassa, nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) $L\text{min}^{-1}$	43
Tabela 7 - Valores de $C_{F\text{ efluente}}$ e K_{La} corrigidos pelos coeficientes β e α	46
Tabela 8: Valores de C_0 , R_{obs} e dos fatores R^2 obtidos para o sistema com presença de biomassa e vazão de ar igual a 5 $L\text{min}^{-1}$	48
Tabela 9 - Valor de C_F , C_0 , K_{La} e do fator R^2 obtido para o sistema com presença de biomassa e vazão de ar igual a 5 $L\text{min}^{-1}$	48

LISTA DE ABREVIATURAS

C.E – Condutividade elétrica

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DBO₅ - Demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias

DCCR - Delineamento composto central rotacional

DQO - Demanda química de oxigênio

K_{La} - Coeficiente volumétrico de transferência de massa ar-líquido

O&G – Óleos e graxas

OD – Oxigênio dissolvido

R_{obs} - Velocidade aparente de respiração dos microrganismos aeróbios

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 EFLUENTES DE LATICÍNIOS	14
3.1.1 Tratamento de Efluentes de Laticínios	16
3.1.1.1 Problemas gerados por óleos e graxas em sistemas biológicos de tratamento .	17
3.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	18
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES COM A UTILIZAÇÃO DE ENZIMAS	19
3.4 LIPASES	20
3.4.1 Produção de Lipases.....	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO	23
4.2 REATOR AERÓBIO DE LEITO FIXO.....	23
4.3 MATERIAL SUPORTE	24
4.4 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA.....	25
4.5 INOCULAÇÃO DO REATOR	25
4.6 OPERAÇÃO DO REATOR.....	26
4.7 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS.....	27
4.8 PARÂMETROS CALCULADOS	27
4.9 TRANSFERÊNCIA GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO (K_La)	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 ANÁLISES LABORATORIAIS	31
5.1.1 Oxigênio Dissolvido, pH e Condutividade Elétrica.....	31
5.1.2 DQO e Nitrogênio Amoniacal	40
5.1.3 Transferência Global de Transferência de Oxigênio (K_La)	42
5.1.3.1 Ausência de biomassa	42
5.1.3.2 Presença de Biomassa Aeróbia	46
6 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Com a expansão das indústrias e aumento da geração de efluentes, os órgãos ambientais responsáveis pela definição dos padrões de lançamento de águas residuárias vêm estabelecendo maior rigor relacionado à melhoria da qualidade desses efluentes. Esse fato tem motivado novos estudos, com o intuito de reduzir os impactos ambientais, especialmente sobre os efluentes de laticínios que possuem elevados teores de lipídeos. No Brasil as indústrias de leite vêm expandindo sua produção, em 2013, a produção leiteira foi de aproximadamente 34,26 bilhões de litros, volume aproximadamente 54% superior à produção de 2003 (SEAB, 2014).

Os efluentes gerados pelos laticínios possuem alta concentração de carga orgânica, necessitando assim de um tratamento eficiente para a sua adequação aos padrões de lançamento. Nos sistemas de tratamento biológico aeróbio a elevada concentração de lipídios gera uma camada de gordura na interface efluente-ar, reduzindo a transferência de oxigênio, interferindo negativamente na degradação da matéria orgânica, podendo causar a morte dos microorganismos presentes (CAMMAROTA; FREIRE, 2006). Devido a esses problemas, processos de pré-tratamento vêm sendo estudados e utilizados na redução da concentração de lipídeos contidos nesses efluentes por meio de microrganismos produtores de enzimas, particularmente lipases.

As lipases têm como principal característica a promoção da hidrólise da gordura. A aplicação do produto comercial Enzilimp[®], vem como alternativa de um pré-tratamento para os efluentes de laticínios. As bactérias presentes neste produto encontram-se em concentrações elevadas proporcionando aceleração dos processos de degradação dos compostos poluentes.

Desta forma, através deste trabalho de pesquisa utilizou-se o produto Enzilimp[®] para tratar o efluente sintético de laticínio, por meio do uso de um reator aeróbio de leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de um reator aeróbio de leito fixo, com retenção de biomassa, alimentado com água residuária sintética simulando efluente de laticínios.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinar a influência de diferentes concentrações de gordura e vazões de ar no desempenho do tratamento;
- Determinar a influência da gordura nos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa ar-líquido (K_{La});
- Determinar a velocidade de consumo de oxigênio no reator aeróbio;
- Relacionar os parâmetros medidos (pH, condutividade elétrica, OD, DQO e nitrogênio amoniacal) e as condições operacionais no desempenho do sistema.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 EFLUENTES DE LATICÍNIOS

Na composição das águas residuárias de laticínios estão inseridos os efluentes líquidos gerados pelos processos de produção, esgotos sanitários e águas de lavagem. O efluente a ser tratado normalmente é a mistura dos efluentes líquidos gerados pelo processo produtivo e o esgoto sanitário (MACHADO et al., 2002), e têm como principais características a elevada concentração de matéria orgânica, na forma de lactose, gorduras, proteínas originárias do leite, sólidos suspensos, nitrogênio, fósforo e determinados poluentes inorgânicos (BRITZ; LAMPRECHT; SIGGE, 2008).

O leite de vaca possui em média 3,6% de proteínas, 3,6% de gordura, 4,5% de lactose, 0,8% de sais minerais (cinzas) e 87,5% de água. Tem-se alta variação da composição do leite, sendo a gordura a que mais varia (BEHMER, 1999). O valor industrial do leite aumenta com o maior teor de gordura e proteína, melhorando o rendimento da indústria na fabricação dos derivados lácteos. Entre os fatores que podem provocar mudanças na produção e composição do leite estão: a mastite, o estágio de lactação, a raça, a saúde da vaca, a herança genética entre outros (SENAR, 2012).

Alguns processos na produção do leite elevam o potencial de poluição como, por exemplo: lavagem de pisos, lavagem e desinfecção de equipamentos, quebra de embalagens contendo o leite, recipientes de armazenagem e caminhões, e perdas nas máquinas (SEBRAE/MG, 1997). A degradação das gorduras do efluente é mais lenta, atuando como um fator limitante nos tratamentos biológicos.

As perdas de leite nas etapas de produção contribuem significativamente com a carga poluidora, pois um litro de leite integral possui aproximadamente uma DBO_5 de 110.000 mgL^{-1} e uma DQO de 210.000 mgL^{-1} . Com o lançamento dos efluentes de laticínios de altas concentrações de matéria orgânica nos corpos receptores, alterações nos processos naturais podem ocorrer devido à alta

concentração de nutrientes disponíveis, além de possível proliferação de alguns organismos aquáticos. Com isso, o consumo de oxigênio para o metabolismo aumenta, diminuindo sua concentração no meio (CETESB, 2008).

A geração de efluentes nas indústrias de laticínios é intermitente, com variação das características e vazões entre as indústrias, dependendo do processo e dos métodos de operação (VIDAL et al., 2000). Na Tabela 1 encontram-se as faixas de variação dos parâmetros para efluentes brutos de indústrias de laticínios.

Tabela 1 - Faixas de variação dos parâmetros para efluentes brutos de indústrias de laticínios

Parâmetro	Faixa de variação	
	(1)	(2)
Sólidos suspensos (mgL ⁻¹)	24-5700	100-1000
Sólidos suspensos dissolvidos (mgL ⁻¹)	135-8500	100-2000
DQO (mgL ⁻¹)	500-4500	6000
DBO ₅ (mgL ⁻¹)	450-4790	4000
Proteína (mgL ⁻¹)	210-560	ND
Gordura/ Óleos e graxas (mgL ⁻¹)	35-500	95-550
Carboidratos (mgL ⁻¹)	252-931	ND
Amônia - N (mgL ⁻¹)	10-100	ND
Nitrogênio (mgL ⁻¹)	15-180	116
Fósforo (mgL ⁻¹)	20-250	0,1-46
Sódio (mgL ⁻¹)	60-807	ND
Cloretos (mgL ⁻¹)	48-469	ND
Cálcio (mgL ⁻¹)	57-112	ND
Magnésio (mgL ⁻¹)	22-49	ND
Potássio (mgL ⁻¹)	11-160	ND
pH	5,3 a 9,4	1 a 12
Temperatura	12-40°C	20-30°C

(1) Environment Agency of England and Wales, 2000 - European Commission – IPPC (2006), (2) ABIQ.

Fonte: adaptado CETESB (2008).

As faixas de variação dos parâmetros são bastante amplas, uma vez que dependem dos produtos produzidos, processos industriais e das práticas de gestão aplicadas em cada indústria.

3.1.1 Tratamento de Efluentes de Laticínios

A Figura 1 nos traz um fluxograma (CETESB, 2008) que aborda, de maneira geral, o sistema de produção de laticínios. Observa-se que a geração de efluentes líquidos é feita através de lavagens, limpeza, derramamento e soro do leite.

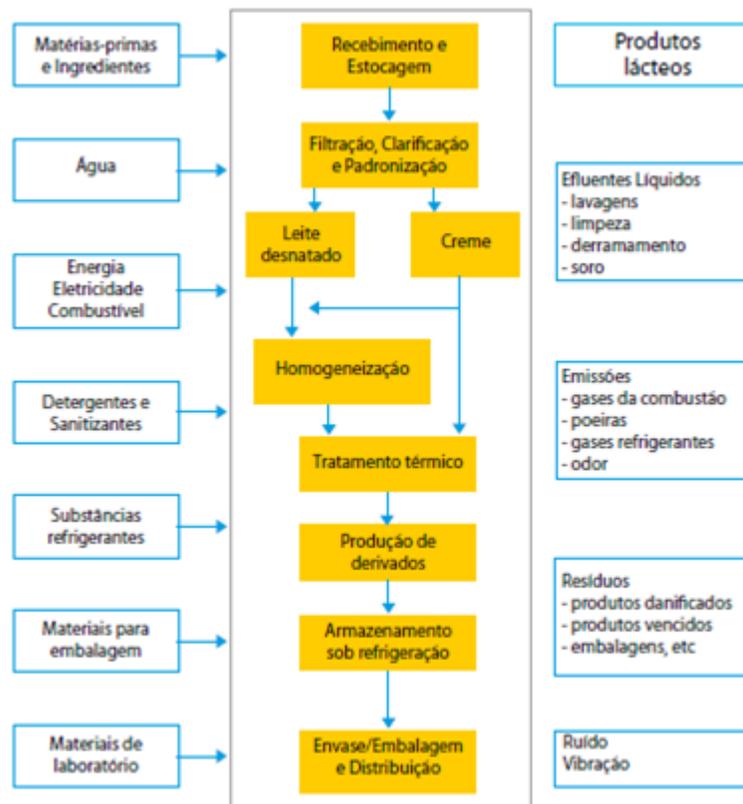


Figura 1 - Abordagem geral do sistema de produção de laticínios
Fonte: CETESB (2008).

São utilizados para a remoção preliminar de óleos e graxas (O&G), caixas de gordura, sistemas de flotação com a injeção de ar induzido ou dissolvido, separadores de placas paralelas e processos físico-químicos antes da etapa biológica. Apesar de serem eficientes na remoção de gorduras insolúveis, apresenta baixa eficiência na remoção de O&G dissolvidos, responsáveis por gerar lodos com elevados teores de gordura difíceis de tratar e destinar corretamente (VIDAL et al., 2000).

Os microrganismos que fazem parte do processo são de catálises autoreplicantes, ou seja, quando o desenvolvimento da massa de microrganismos é desenvolvido nos biorreatores, mantendo as condições favoráveis para a atividade, esta massa fica disponível por um longo período.

A principal indústria de laticínio da região de Londrina trata seus efluentes seguindo três etapas: tratamento preliminar, primário e secundário. Em seu tratamento preliminar e primário são utilizados os sistemas de gradeamento, tanque de equalização enclausurado, biofiltro para tratamento de gases e flotor físico-químico. No tratamento secundário, esta indústria utiliza um sistema de lodos ativados e duas lagoas facultativas, onde os microrganismos consomem a matéria orgânica convertendo-a em gás carbônico e água.

3.1.1.1 Problemas gerados por óleos e graxas em sistemas biológicos de tratamento

Nos sistemas de tratamento biológico aeróbio, a alta concentração de lipídios gera uma camada de gordura na interface efluente-ar, reduzindo a transferência de oxigênio, interferindo negativamente no processo de degradação da matéria orgânica, podendo causar a morte dos microrganismos presentes (CAMMAROTA; FREIRE, 2006). Com a redução do OD ocorre a elevação da DBO e da DQO, fazendo com que estes efluentes ao serem despejados causem impactos significativos nos corpos hídricos receptores.

Na gestão dos processos de tratamento, O&G são responsáveis por gerarem graves problemas operacionais, se não forem retidos nos sistemas de pré-tratamento e entrarem nos sistemas de tratamento biológico (MASSÉ; KENNEDY; CHOU, 2001). Óleos e graxas em processos anaeróbios podem entupir a tubulação, formar caminhos de escoamento no leito de lodo e produzir odores desagradáveis quando se solidificam a baixas temperaturas (GRULOIS et al., 1993; VIDAL et al., 2000).

Em um experimento, Petruy e Lettinga (1997) evidenciaram que 70% dos lipídios eram adsorvidos pelo lodo granular em aproximadamente 1 dia, enquanto que o

restante dos lipídios eram convertidos em metano, lentamente. Isso evidencia que muitos sistemas acabam atuando simplesmente como separadores de sólidos, operando de maneira limitada.

3.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No âmbito nacional temos a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) que dispõe em seus termos sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357 (CONAMA, 2005).

Já no âmbito estadual, o Estado do Paraná conta com a Resolução Estadual CEMA nº 070/2009 (CEMA, 2009) definindo em seu anexo 7 as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais, onde um padrão de lançamento específico para os efluentes de laticínio é descrito. A Tabela 2 a seguir, nos traz alguns padrões para o lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores, descritos pela CONAMA e CEMA.

Tabela 2 - Padrões para o lançamento de efluentes líquidos em corpos receptores

Parâmetros	Valores máximos
pH	5,0 a 9,0
Sólidos dissolvidos totais	500 mgL ⁻¹
Demanda química de oxigênio (DQO) ⁽¹⁾	200 mgL ⁻¹
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅) ⁽¹⁾	50 mgL ⁻¹

Fonte: CONAMA 357/2005; CEMA 070/2009⁽¹⁾.

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES COM A UTILIZAÇÃO DE ENZIMAS

As enzimas possuem várias vantagens potenciais quando utilizadas nos tratamentos de efluentes, dentre elas a facilidade no controle do processo, a biomassa não precisa passar por período de aclimatação, podendo ser aplicadas em processos extremos como a baixa ou alta concentração de poluentes, operando em amplas faixas de pH e temperatura. A introdução de novos poluentes orgânicos vem aumentando, o que diminui as chances de um tratamento convencional de natureza química ou biológica ser eficiente. Com isso, estudos vêm mostrando a capacidade das enzimas em degradarem poluentes específicos, ao passo que a biotecnologia permite a produção de enzimas economicamente viáveis (KARAM; NICELL, 1997).

O tratamento de efluentes através da utilização de enzimas como complementação aos sistemas de tratamentos convencionais vem ganhando maior enfoque e seus estudos mais avançados. Para que o tratamento de efluentes de laticínios através de lodos ativados tenha maior eficiência, enzimas hidrolíticas podem ser utilizadas como catalisadores da biodegradação, complementando os tratamentos convencionais. Estas enzimas aumentam a atividade hidrolítica sobre ácidos graxos de cadeia média e longa presentes da gordura do leite, transformando as gorduras em glicerol e ácidos graxos simples, o que facilita uma ação posterior dos microrganismos dos processos posteriores (JUNG; CAMMAROTA; FREIRE, 2002).

Para a geração de enzimas hidrolíticas por fermentação no estado sólido (FES), o microrganismo produtor mais favorável é o fungo filamentoso *Penicillium restrictum*. As enzimas aplicadas aos tratamentos trazem facilidade no controle dos processos, facilidade de manuseio e disponibilidade, não requerem um sistema de aclimatação, são aplicadas tanto em processos com baixa quanto alta concentração de poluentes, operando em largas faixas de pH, temperatura e salinidade (DURÁN; ESPOSITO, 2000).

Segundo Aitken et al. (1994), antes da aplicação de um tratamento enzimático certos critérios devem ser analisados, dentre eles: a enzima precisa mostrar-se capaz de realizar a catálise, degradando o composto definido como alvo; apresentar

atividade e estabilidade mesmo que com possíveis alterações nos parâmetros como o pH e temperatura; toxicidade dos produtos da reação enzimática, devendo ser degradados ou removidos nas etapas posteriores; os biorreatores utilizados nos processos enzimáticos devem ser simples e as enzimas obtidas de maneira economicamente viável.

3.4 LIPASES

As lipases (triacilglicerol acilhidrolases EC 3.1.1.3) são enzimas que catalisam a hidrólise de ligações éster em triglicerídeos, produzindo diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerol e ácidos graxos. Nos ambientes em que a água é restrita pode ocorrer à reação de síntese reversa, permitindo que além da hidrólise, reações como as esterificações aconteçam (Figura 2). Estes diferentes tipos de reações conferem as enzimas uma grande potencialidade no setor biotecnológico (ABDEL-FATTAH e GABALLA, 2008; FREIRE; CASTILHO, 2000).

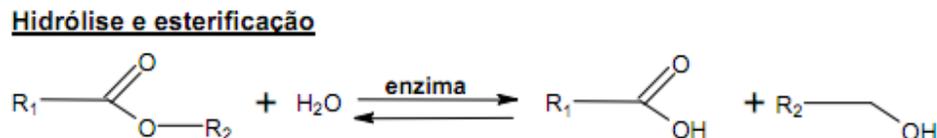


Figura 2 - Hidrólise e esterificação catalisadas por lipases
 Fonte: Adaptado de ROSA, 2008.

Com a utilização das lipases e promoção da reação em condições ideais de temperatura e pressão é possível obter produtos com baixo custo energético (CASTRO et al., 2004). Atualmente, a utilização de lipases na biocatálise ambiental está relacionada com a forte tendência dos governos de serem mais restritivos quanto aos padrões de qualidade do efluente lançado. Estas técnicas com o uso de enzimas têm chamado atenção devido a padrões ambientais mais rigorosos, e por ser considerada tecnologia limpa (JUNG; CAMMAROTA; FREIRE, 2002).

Grande parte dessas enzimas possui seu campo de atuação na interface óleo/água, tanto que suas atividades catalíticas na ausência desta interface são muito baixas ou nulas. As lipases apresentam maior atividade metabólica em substratos insolúveis, frequentemente triglicerídeos compostos de ácidos graxos de cadeia longa, que em sua estrutura estão presentes mais de 10 átomos de carbonos (SHARMA; CHISTI; BANERJEE, 2001; PANDEY et al., 1999). Para Mendes et al. (2005), o custo elevado da aplicação destas enzimas ainda é um empecilho para a expansão da utilização de lipases em processos industriais e de saneamento ambiental.

Em sua pesquisa, Alberton (2009) fez uso da atividade catalítica das enzimas e obteve com a ação sinérgica das lipases do sólido fermentado atuando juntamente com a microbiota no efluente de laticínio uma remoção de 80% de O&G no tempo de 72 h, enquanto que a microbiota isolada no mesmo tempo de tratamento removeu 38% de O&G.

Estudos mostram que a utilização de lipase no pré-tratamento de efluentes de laticínios reduz a concentração de matéria orgânica em termos de DQO após ser realizada a biodigestão anaeróbia. Constatou-se em um desses trabalhos, através da biodegradação de águas residuárias de laticínios previamente tratadas por lipases uma redução da DQO em 45,0% para o efluente bruto e 80,9% para o efluente hidrolisado (MENDES; PEREIRA; CASTRO, 2006).

3.4.1 Produção de Lipases

Muitos são os organismos capazes de sintetizar enzimas, geralmente mais de um tipo, resultando no consumo de vários tipos de substratos pelo microrganismo. As lipases são originadas a partir de fontes animais (lipases gástricas, pancreáticas e hepáticas), microbianas e também pelos vegetais. Lipases são produzidas por muitos microrganismos, dentre eles as bactérias, leveduras, fungos e actinomicetos (SHARMA; CHISTI; BANERJEE, 2001).

A triagem de cepas selvagens hiperprodutoras continua sendo importante mesmo com os avanços da biologia molecular e da genética, onde os sistemas de tratamento de efluentes, por motivos de biosegurança o uso de microrganismos geneticamente modificados não é recomendado (JUNG; CAMMAROTA; FREIRE, 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Hidráulica e Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, localizado à latitude 23°18'25,7"S e longitude 51°06'57,6"O. As amostras foram mantidas em refrigeração a 4°C como recomendado por APHA (2012), a fim de não comprometer os resultados do trabalho.

4.2 REATOR AERÓBIO DE LEITO FIXO

O reator em batelada seqüencial (Figura 3), com células imobilizadas, em escala de bancada, foi construído em aço inox com capacidade total de 5 litros. A alimentação e a descarga foram executadas manualmente.

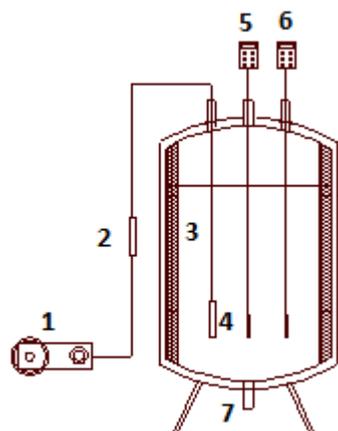


Figura 3 - Esquema do sistema de operação do reator: (1) compressor de ar; (2) medidor da vazão de ar; (3) revestimento de espuma de poliuretano; (4) pedra difusora de ar; (5) medidor de OD; (6) medidor de pH e condutividade elétrica; (7) descarga do efluente
Fonte: adaptado CICILIATO (2012).

O sistema utilizado está representado na Figura 4.



Figura 4 - Fotografia das instalações experimentais
Fonte: CICILIATO (2012).

4.3 MATERIAL SUPORTE

A biomassa foi imobilizada em espumas de poliuretano (6 x 2,5 x 1cm) acondicionada em tubos plásticos perfurados, segundo mostra a Figura 5.

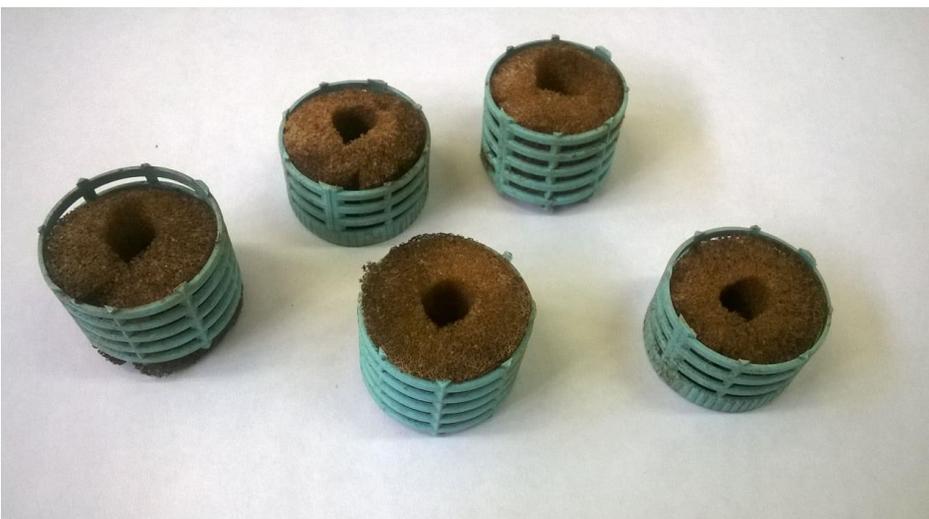


Figura 5 - Espumas de poliuretano acondicionada em tubo plástico perfurado

4.4 ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA

A água residuária sintética foi preparada com variados teores de gordura, diluindo-se leite integral UHT, que é composto por 3% de gorduras totais, em água. O reator utilizado possui 5 litros de capacidade, com isso as diferentes quantidades de leite integral UHT presentes em 5 litros estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição das águas residuárias utilizadas

Teor de gorduras estimado (%)	Leite UHT (mL)
0,05	83
0,065	108
0,1	167
0,136	227
0,15	250

Nos ensaios realizados foram variados os teores de gorduras e vazões de ar (item 4.6). A cada ensaio foram introduzidas 0,53 gramas do produto Enzilimp® e antes do mesmo ser aplicado na água residuária, o produto foi colocado de molho em água com temperatura de 20 a 30°C por 30 minutos, agitando algumas vezes, conforme recomendação do fabricante.

4.5 INOCULAÇÃO DO REATOR

Visando acelerar o início do processo de degradação, foram coletados da saída do decantador secundário, 20 litros de lodo ativado produzidos no processo de tratamento de uma grande indústria de laticínio da região de Londrina. Esse lodo ativado possui microrganismos adaptados ao efluente de laticínio, cuja característica é similar ao representado neste trabalho. Antes da etapa de aplicação e análise dos efluentes sintéticos foi feita a inoculação do lodo ativado no reator, durante 6 dias para

que os microorganismos aderissem nas espumas de poliuretano acondicionadas em tubos plásticos perfurados.

4.6 OPERAÇÃO DO REATOR

Para a determinação do tempo de ciclo no reator, foram feitos ensaios, com 12 e 24 horas de duração. No início e ao final de cada ensaio foram coletadas amostras e analisada a DQO, determinando o tempo em que os ensaios começaram a apresentar uma degradação estável. Com o tempo de 12 horas a eficiência de remoção de ensaios com a mesma diluição de leite, porém com variação das vazões de ar apresentaram diferenças significativas, fato que com o tempo de 24 horas não ocorria.

Com o tempo de 12 horas estabelecido, cada ensaio foi executado coletando-se amostras no tempo zero e ao final do tratamento. Os ensaios variando as concentrações de leite e vazões de ar, utilizando o método de delineamento composto central rotacional (DCCR), estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Ensaios realizados no reator

Ensaio	Vazão de ar (Lmin ⁻¹)	Diluição	Vazão de ar (Lmin ⁻¹)	Diluição ⁽¹⁾
1	-1	-1	1,6	108
2	1	-1	4,4	108
3	-1	1	1,6	227
4	1	1	4,4	227
5	-1,4	0	1,0	167
6	1,4	0	5,0	167
7	0	-1,4	3,0	83
8	0	1,4	3,0	250
9	0	0	3,0	167
10	0	0	3,0	167
11	0	0	3,0	167
12	0	0	3,0	167

⁽¹⁾ (mL leite/5L).

4.7 MONITORAMENTO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Foram monitoradas em cada ensaio as seguintes variáveis: OD, pH, condutividade elétrica, DQO (total e centrifugada) e nitrogênio amoniacal. Essas análises seguiram os métodos descritos pelo Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), apresentados no Quadro 1.

Parâmetro	Equipamento (s)	Metodologia
Oxigênio dissolvido	Thermo Scientific Orion 5-Star Plus	4500-O G
pH	Thermo Scientific Orion 5-Star Plus	4500 H ⁺ - B
Condutividade elétrica	Thermo Scientific Orion 5-Star Plus	2510 A
Nitrogênio Amoniacal	Destilador de nitrogênio MA-036	4500-NH ₃ C
DQO _{total}	Bloco digestor DL481, Espectrofotômetro HACH DR5000	5220 D

Quadro 1 - Parâmetros analisados

Nas análises de DQO_{centrifugada}, as amostras foram diluídas de acordo com suas características e acondicionadas em tubos Falcon. Os tubos foram centrifugados (Centrífuga para tubos Q222T) a uma rotação de 3400 rpm, por um período de 10 minutos. Depois de centrifugadas, 2,5 mL foram retirados da camada intermediária de cada amostra e adicionados aos reagentes. Para o processo de digestão até a obtenção dos dados, bem como o emprego dos reagentes, seguiu-se a mesma metodologia utilizada para a DQO_{total}.

4.8 PARÂMETROS CALCULADOS

Os dados de OD, pH e condutividade elétrica foram capturados no tempo zero e a cada 15 minutos até o final de cada ensaio. Já as análises de DQO e nitrogênio amoniacal, foram feitas através de amostras coletadas no tempo zero e ao final de cada ensaio (12h).

A eficiência de remoção da DQO foi estimada pela eq.(1).

$$\text{Eficiência na redução de DQO} = \frac{(\text{DQO inicial} - \text{DQO final})}{\text{DQO inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Para o nitrogênio amoniacal foi calculada sua taxa de amonificação.

4.9 TRANSFERÊNCIA GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO (K_La)

Os ensaios para a determinação dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ar-líquido (K_La) foram realizados no reator aeróbio sob duas condições distintas: i) na ausência de biomassa e, ii) com a presença de biomassa aeróbia.

No primeiro caso (i), foram realizados três ensaios com água (5L) e outros três com a diluição de leite (167 mL_{leite}/5L), aplicando-se vazões de ar constantes de (1,0), (3,0) e (5,0)Lmin⁻¹. Inicialmente, adicionou-se uma solução de sulfito de sódio (Na₂SO₃) para a remoção do oxigênio da fase líquida, até ser registrada a concentração próxima de 0,50 mgL⁻¹. Em seguida, injetou-se uma vazão de ar constante, até que a concentração de OD se estabilizasse. Os valores de K_La foram obtidos através da eq. (3).

Na presença de biomassa (ii), foi estimada a velocidade aparente de respiração dos microrganismos aeróbios (R_{obs}) e avaliou-se a transferência de oxigênio do gás para o líquido, com a obtenção do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_La). Este ensaio foi realizado aplicando-se: diluição de 167 mL_{leite}/5L; vazão de ar constante de 5,0 Lmin⁻¹; adição de 0,53 g de Enzilimp®; e 10 espumas de poliuretano retiradas após os ensaios descritos na Tabela 4.

Esses parâmetros foram obtidos empregando-se método dinâmico, apresentado por Atkinson e Mavituna (1991). A velocidade de consumo de oxigênio (R_{obs}) é dada pela inclinação da curva de decaimento, eq.(2), conforme Figura 6. O valor da velocidade pode ser considerado constante, se a concentração mínima de OD

for maior que o valor crítico, e a concentração de microrganismos permanecerem praticamente constante durante a realização do ensaio.

$$C = C_L - R_{obs} \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

C = concentração de oxigênio no tempo t ;

C_L = concentração de oxigênio no instante que a aeração é interrompida;

R_{obs} = velocidade observada de respiração;

t = tempo.

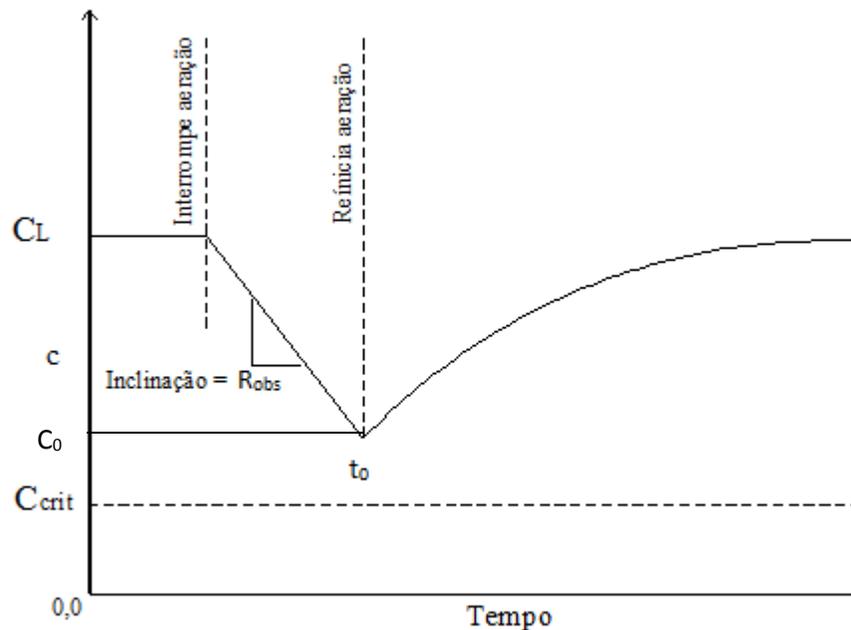


Figura 6 - Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (R_{obs}) e do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_La) pelo método dinâmico
Fonte: Atkinson E Mavituna (1991).

Após, a retomada da aeração acompanha-se o aumento da concentração de OD com o tempo. Conforme demonstrado na Figura 6, o valor do K_La pode ser obtido pela representação gráfica da eq.(3):

$$C = C_F - (C_F - C_0) \cdot e^{-K_{La} \cdot (t-t_0)} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

C = concentração de oxigênio no tempo t ;

C_F = concentração de equilíbrio do oxigênio no meio líquido;

C_0 = concentração em que se reinicia a aeração;

K_{La} = coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio;

t = tempo;

t_0 = tempo em que se reinicia a aeração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES LABORATORIAIS

5.1.1 Oxigênio Dissolvido, pH e Condutividade Elétrica

Os dois primeiros ensaios foram realizados com a diluição de 108 mL de leite, porém, utilizando vazões de ar de 1,6 e 4,4 $L\text{min}^{-1}$, para os ensaios 1 e 2, respectivamente. Os parâmetros de condutividade elétrica (C.E), oxigênio dissolvido (OD) e pH para o ensaio 1 e 2 estão descritos nas Figuras 7 e 8, respectivamente. A vazão de ar fornecida no primeiro ensaio mostrou-se incapaz de suprir a demanda de OD imposta pelos microorganismos, com a concentração de OD chegando à zero em pouco mais de três horas, e permanecendo assim até o final do ensaio.

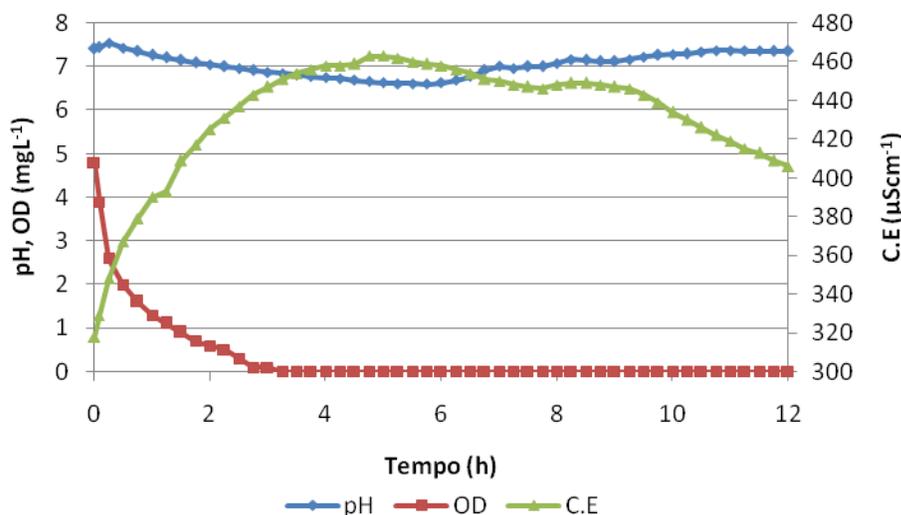


Figura 7 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no primeiro ensaio (108 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 1,6 $L\text{min}^{-1}$)

Já no segundo ensaio (Figura 8), com maior aeração, o nível de OD mínimo presente no sistema foi de 1,5 mgL^{-1} , com a ocorrência de um alto consumo de oxigênio

do início até pouco mais de cinco horas de tratamento, onde o consumo passou a ser estável. Ao final do segundo ensaio houve um ligeiro aumento no nível de OD presente no efluente sintético em tratamento, indicando uma possível diminuição de matéria orgânica disponível para a degradação através da atividade microbiana. O ensaio 2 foi o que obteve maior eficiência na remoção da DQO total e da DQO centrifugada, parâmetros estes que serão apresentados no item 5.1.2.

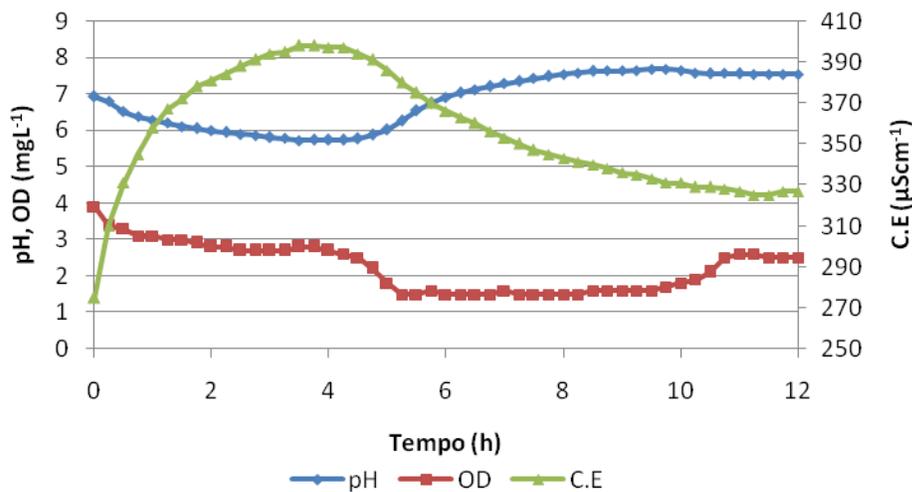


Figura 8 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no segundo ensaio (108 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 4,4 Lmin⁻¹)

No que diz respeito ao pH, os dois ensaio apresentaram valores próximos a neutralidade, com pouca variação entre ácido e básico. Nas primeiras horas do processo de tratamento ocorreu a diminuição do pH acompanhado do aumento da condutividade elétrica, e após cerca de cinco a seis horas o pH passou a ter um aumento juntamente com a diminuição dos valores da condutividade elétrica.

Nos ensaios 3 e 4, foi utilizada a mesma diluição de 227 mL de leite, porém, utilizando vazões de ar de 1,6 e 4,4 Lmin⁻¹, respectivamente. Nos dois ensaios houve uma alta queda do pH acompanhado do aumento da condutividade elétrica. A queda do pH a níveis próximos a 4 (ácido), provavelmente propiciaram aos microorganismos um ambiente desfavorável a sua atividade de degradação. Como hipótese, esta queda de pH pode ter provocado a inativação e até mesmo a morte de microorganismos, caso este refletido nas eficiências de remoção da DQO total dos ensaios seguintes. Os

microorganismos fixados segundo o item 4.5 foram os que mais sofreram esse impacto, sendo que o Enzilimp® é adicionado a cada novo ensaio, podendo se adaptar mais facilmente.

Com o pH ácido, o consumo de OD mostrou-se baixo, indicando uma queda na atividade microbiana, valores estes demonstrados nas Figuras 9 e 10. Conforme indicado pelo próprio fabricante do produto Enzilimp®, a sua faixa de atuação é próxima ao neutro (6,5 a 8,5) e quanto mais distante dessa faixa a atividade microbiana do produto é muito lenta e pode até paralisar. Por esses problemas, que ocasionaram um impacto físico nos processos, os ensaios 3 e 4 foram refeitos ao final dos doze ensaios, controlando-se o pH.

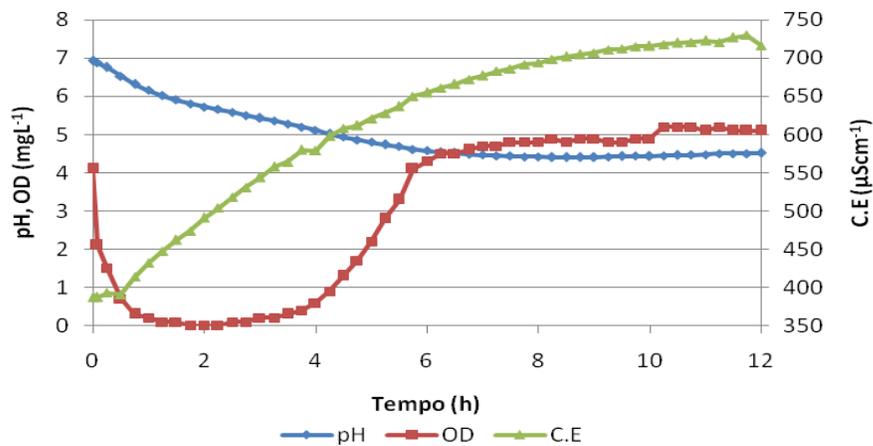


Figura 9 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no terceiro ensaio (227 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 1,6 Lmin⁻¹)

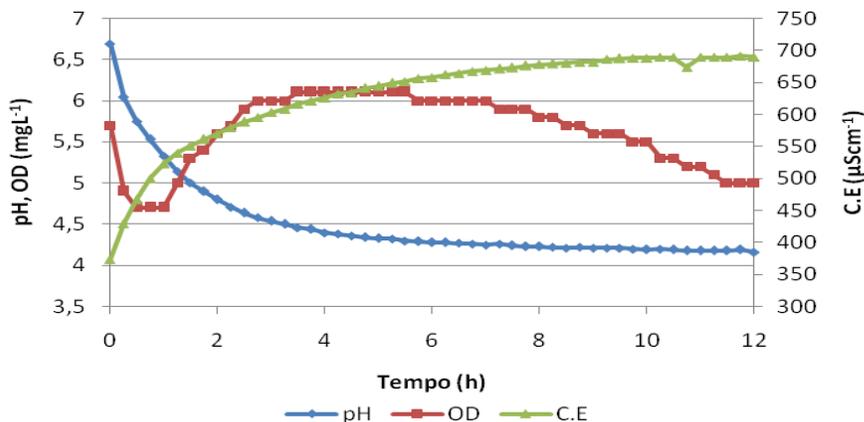


Figura 10 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no quarto ensaio (227 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 4,4 Lmin⁻¹)

Os ensaios 5 e 6 representados nas Figuras 11 e 12, foram realizados com a diluição intermediária de 167 mL de leite, porém, utilizando vazões de ar de 1 e 5 Lmin⁻¹, respectivamente. Com a acidificação dos ensaios anteriores, fez-se necessário a correção do pH através da aplicação de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) nos ensaios seguintes. No quinto ensaio foram ministradas dosagens ao longo do tempo a fim de se obter uma quantidade padrão de NaHCO₃ a ser aplicada para que o pH fosse enquadrado na faixa com melhor atividade microbiana. A aplicação fica evidente, através da Figura 11, que mostra picos de pH e condutividade elétrica. Neste ensaio foi definida a quantidade padrão de NaHCO₃ (12,7 gramas) a ser aplicada aos ensaios seguintes.

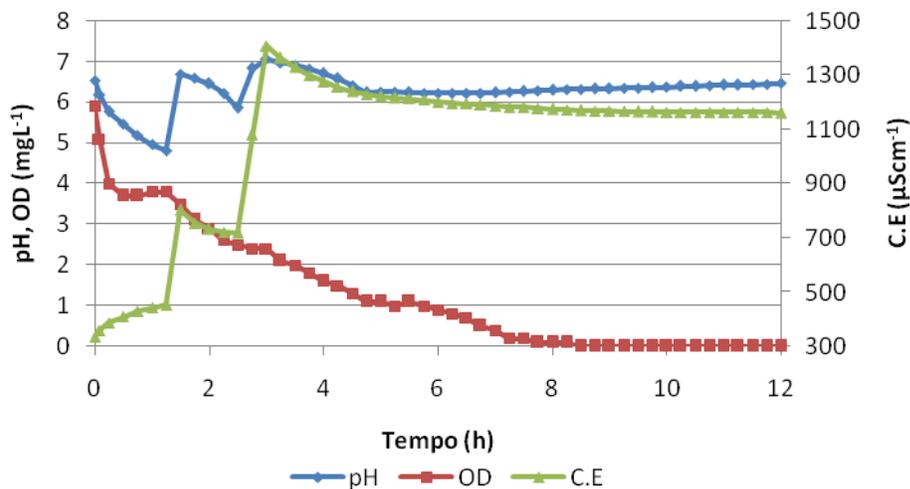


Figura 11 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no quinto ensaio (167 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 1,0 Lmin⁻¹)

O consumo de OD nos dois ensaios foi mais lento (Figuras 11 e 12), possivelmente porque os microorganismos estavam passando pelo processo inicial de readaptação ao meio.

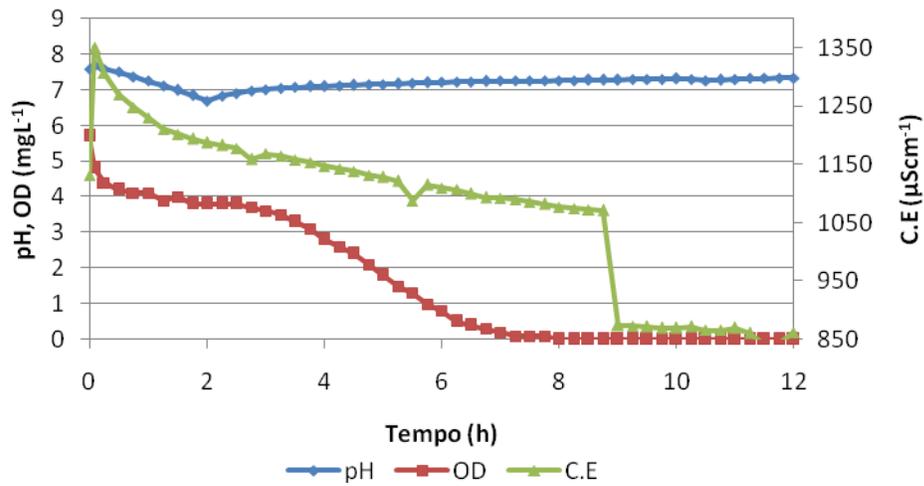


Figura 12 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no sexto ensaio (167 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 5,0 Lmin⁻¹)

Nos dois ensaios subsequentes foram analisados, o efluente mais diluído (ensaio 7) e o mais concentrado (ensaio 8), com 83 e 250 mL de leite, respectivamente, ambos com uma vazão de ar igual a 3 Lmin⁻¹. No sétimo ensaio, devido a problemas no aerador antes do início do processo, o efluente sintético ficou em repouso e com isso a concentração inicial de OD apresentada na Figura 13 está significativamente abaixo dos demais ensaios. Neste ensaio o pH ficou na faixa de 7 a 8 e a condutividade elétrica variou de 914 a 1003 μScm^{-1} .

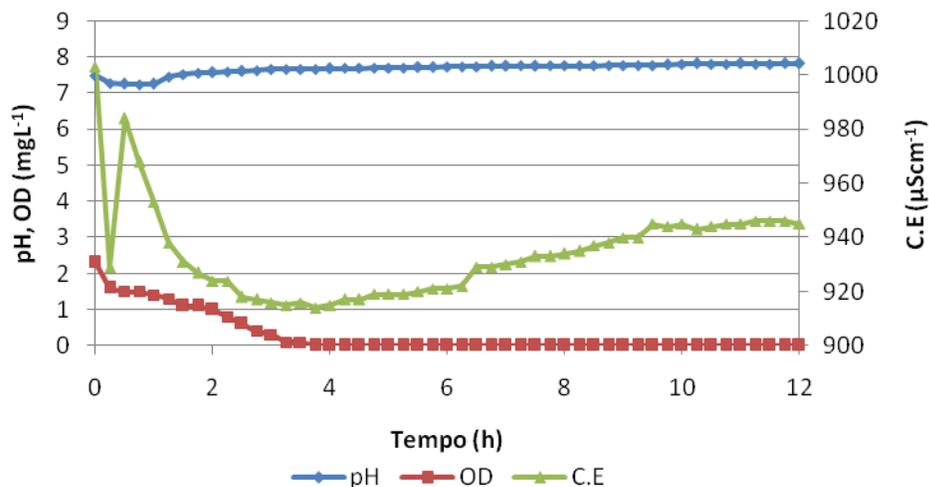


Figura 13 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no sétimo ensaio (83 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin⁻¹)

Através da análise da Figura 14, podemos observar a influência da adição de bicarbonato de sódio nos parâmetros de pH e condutividade elétrica. No oitavo ensaio, a adição da quantidade padrão de NaHCO_3 acarretou em uma variação de 320 a 930 μScm^{-1} , nos 15 primeiros minutos. A concentração de OD teve gradual declínio, chegando à zero apenas seis horas após o início do tratamento.

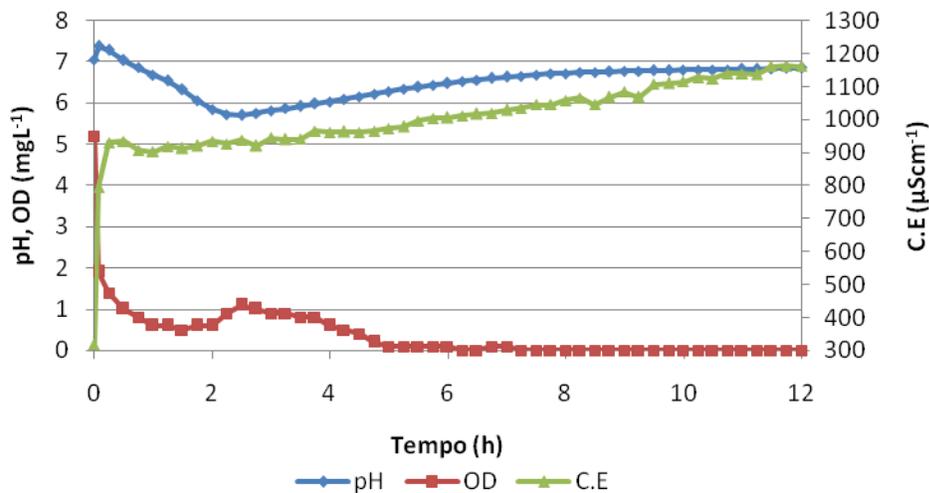


Figura 14 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no oitavo ensaio (250 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin⁻¹)

Nas quatro repetições com a diluição de 167 mL de leite e vazão de ar constante igual a 3 Lmin⁻¹ (ensaios 9, 10, 11 e 12), os parâmetros de condutividade elétrica, pH e OD, abordados nas Figuras 15, 16, 17 e 18, apresentaram comportamento muito semelhante. O pH dos ensaios esteve próximo da neutralidade, pouco alcalino. Com a aplicação da vazão de ar intermediária de 3 Lmin⁻¹, a concentração de OD chegou a zero em menos de duas horas após o início do tratamento, em todos os quatro ensaios.

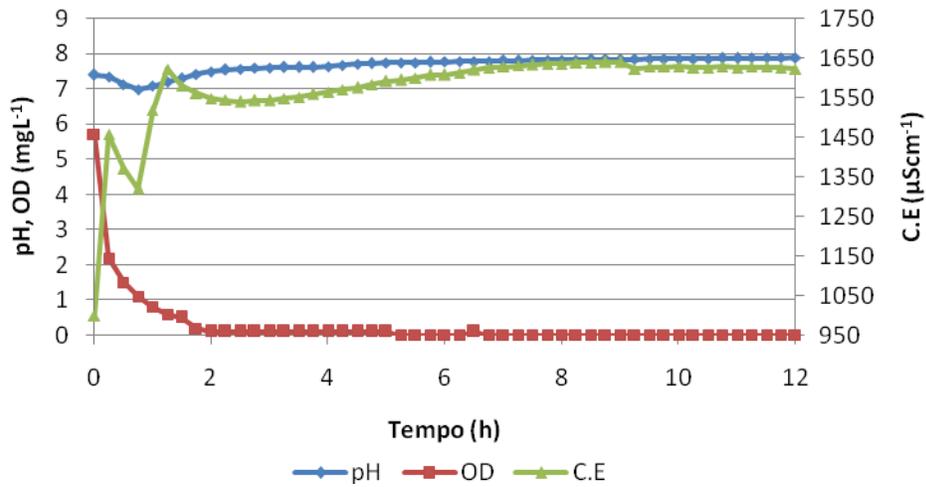


Figura 15 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no nono ensaio (167 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin⁻¹)

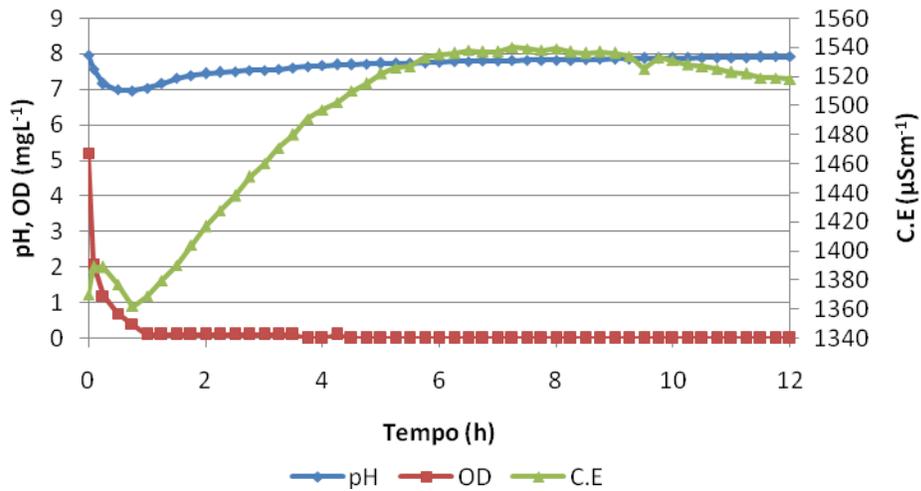


Figura 16 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no décimo ensaio (167 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin⁻¹)

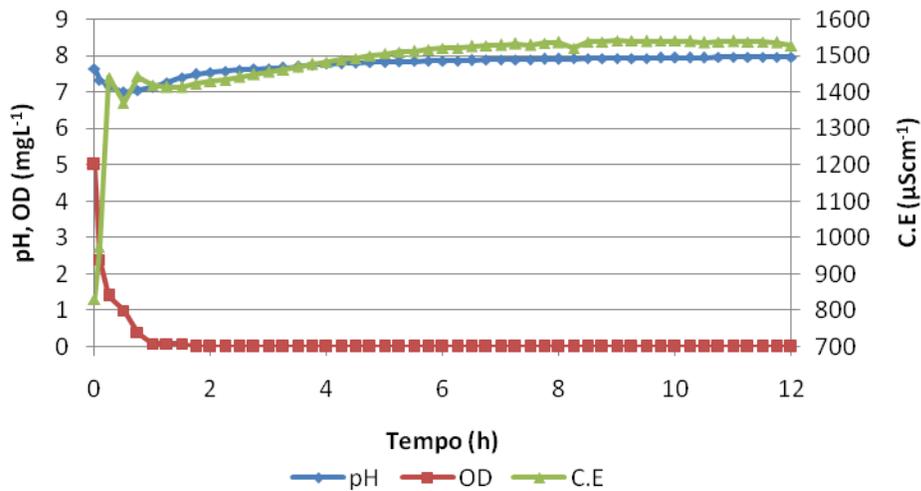


Figura 17 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no décimo primeiro ensaio (167 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin⁻¹)

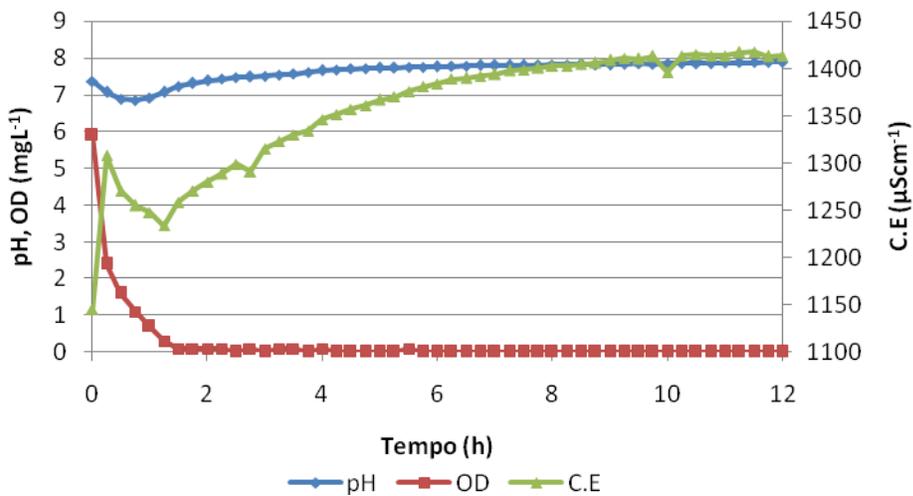


Figura 18 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no décimo segundo ensaio (167 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 3,0 Lmin⁻¹)

Segundo as Figuras 19 e 20, os ensaios 3 e 4 refeitos apresentaram valores de pH entre 6 e 8, já a condutividade elétrica esteve acima de 1500 μScm⁻¹ grande parte do tratamento. Com uma vazão de ar igual a 1,6 Lmin⁻¹ e intensa atividade microbiana, o terceiro ensaio chegou à concentração de OD igual a zero em duas horas de tratamento. O quarto ensaio, com uma vazão de ar igual a 4,4 Lmin⁻¹, teve sua concentração de OD chegando à zero, seis horas após o início do tratamento.

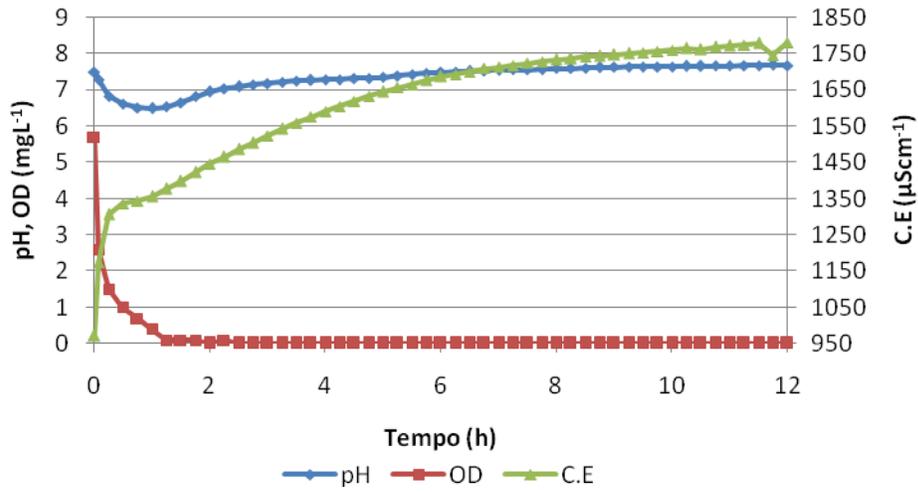


Figura 19 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no terceiro ensaio refeito (227 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 1,6 Lmin⁻¹)

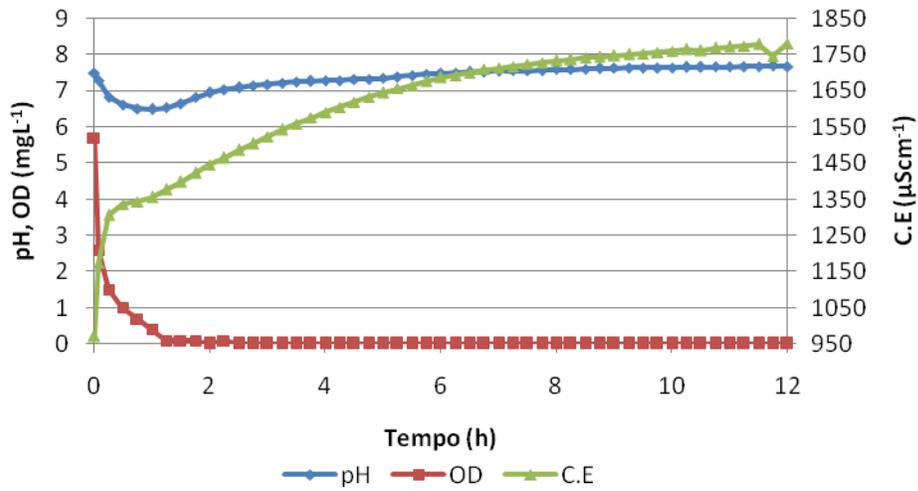


Figura 20 - Monitoramento do pH, OD e condutividade elétrica realizado no quarto ensaio refeito (227 mL_{leite}/5L e vazão de ar igual a 4,4 Lmin⁻¹)

5.1.2 DQO e Nitrogênio Amoniacal

Inicialmente, o lodo coletado numa estação de tratamento de efluentes de um laticínio da região de Londrina passou por uma etapa de adaptação ao efluente sintético, proporcionando a fixação dos microorganismos presentes no lodo ao material suporte. Esta fase de adaptação teve duração de 6 dias. Ao final da adaptação dos microorganismos, os ensaios foram realizados e as eficiências de remoção de DQO_{total} ficaram entre 11 e 85%. Todas as eficiências de remoção da DQO (total e centrifugada) e as taxas de amonificação estão apresentadas na Tabela 5, onde foram classificadas de acordo com seu ensaio correspondente e as variáveis envolvidas no tratamento.

Tabela 5 - Resultados das análises de DQO e nitrogênio amoniacal

Ensaio	Variável codificada / Real				Eficiência de remoção (%)		N-Amoniacal (mgL ⁻¹)	
	Vazão de ar (Lmin ⁻¹)		Diluição ⁽¹⁾		DQO_{total}	$DQO_{centrifugada}$	Início	Fim
1	-1	1,6	-1	108	53	55	17	52
2	1	4,4	-1	108	85	89	5	7
3	-1	1,6	1	227	40	-11	12	105
4	1	4,4	1	227	52	2	10	94
5	-1,4	1,0	0	167	11	-56	7	49
6	1,4	5,0	0	167	11	7	10	54
7	0	3,0	-1,4	83	20	19	19	40
8	0	3,0	1,4	250	46	-2	6	81
9	0	3,0	0	167	35	-5	14	85
10	0	3,0	0	167	40	40	26	70
11	0	3,0	0	167	44	39	16	63
12	0	3,0	0	167	51	50	13	64

⁽¹⁾ (mL leite/5L).

A análise estatística do DCCR (Tabela 5) pelo teste t não foi significativo no intervalo de confiança de 90%.

Os dois primeiros ensaios foram os que obtiveram melhor eficiência de remoção da DQO_{total} com 53 e 85%, respectivamente. Os ensaio 3 e 4, sofreram com o processo de acidificação do meio, chegando a valores de pH próximos a 4. Com essa

faixa de pH os microorganismos do lodo que foram fixados antes do início dos processos, provavelmente sofreram com o processo de inativação e até mesmo a morte, fator que pode ter interferido nas eficiências de remoção a seguir.

Dosagens de bicarbonato de sódio foram ministradas nos ensaios seguintes visando o controle do pH, com valores permanecendo próximos a neutralidade, faixa em que a atividade microbiana utilizada é mais intensa. Os ensaios 3 e 4 foram refeitos logo após o término do décimo segundo ensaio, e por meio deles foram feitas as análises de DQO e nitrogênio amoniacal, com seus valores descritos na Tabela 5.

O possível impacto sofrido pelos microorganismos nos dois ensaios anteriores, atuaram no quinto e sexto ensaios como a causa mais provável da obtenção das menores eficiências de remoção da DQO_{total} (11%) dentre todos os ensaios. Conforme a realização dos ensaios seguintes, houve uma melhoria na eficiência de remoção da DQO_{total} , fato este possivelmente relacionado com o processo de reativação dos microorganismos do meio suporte.

Apesar das mesmas condições, os ensaios 9, 10, 11 e 12 apresentaram crescimento na eficiência de remoção da DQO total (35, 40, 44 e 51%). Como hipótese para esse crescimento esta a possível readaptação dos microorganismos ao longo do tempo, após os problemas ocorridos nos ensaios 3 e 4.

A respeito da $DQO_{centrifugada}$, esta apresentou alta taxa de remoção nos dois primeiros ensaios (55 e 89%, respectivamente), e após o problema de acidificação do meio apresentou instabilidade, chegando algumas vezes a valores negativos de eficiência. Como hipótese, pode ser que a DQO tenha sido solubilizada. Embora a DQO_{total} não mude, a ação dos microorganismos reduz o tamanho das partículas.

Não foi medido o NTK (nitrogênio total que engloba o amoniacal + o orgânico), onde o leite contém proteínas (N-orgânico) e o que foi medido foi só o N-amoniacoal. Os valores de nitrogênio amoniacal apresentaram aumento em todos os ensaios, na comparação entre o início e fim do tratamento, onde a menor variação ocorreu no segundo ensaio, de 5 para 7 mgL^{-1} e a maior foi obtida no terceiro ensaio, de 12 para 105 mgL^{-1} . No segundo ensaio, pode não ter ocorrido amonificação ou, se ocorreu foi consumido. No terceiro ensaio ocorreu amonificação (n-orgânico para N-amoniacoal).

5.1.3 Transferência Global de Transferência de Oxigênio ($K_L a$)

5.1.3.1 Ausência de biomassa

A Figura 21 ilustra o comportamento de reaeração da água sob as vazões de ar igual a 1, 3 e 5 $L\text{min}^{-1}$, com dados capturados a cada 5 segundos. Como esperado, a vazão de 5 $L\text{min}^{-1}$ obteve maior eficiência, alcançando altas concentrações de OD em poucos minutos. Já a vazão de 1 $L\text{min}^{-1}$ se mostrou pouco eficiente, e com uma demanda elevada de oxigênio pelos microorganismos não é recomendada.

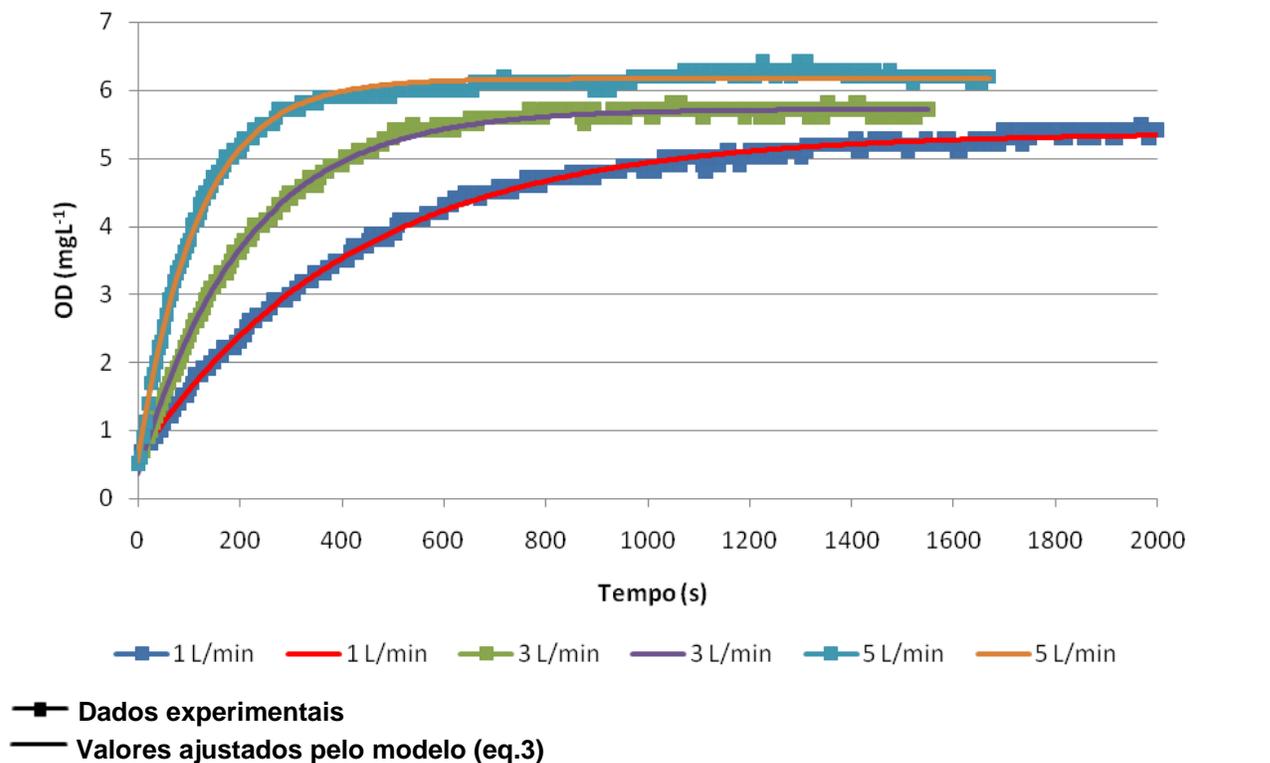
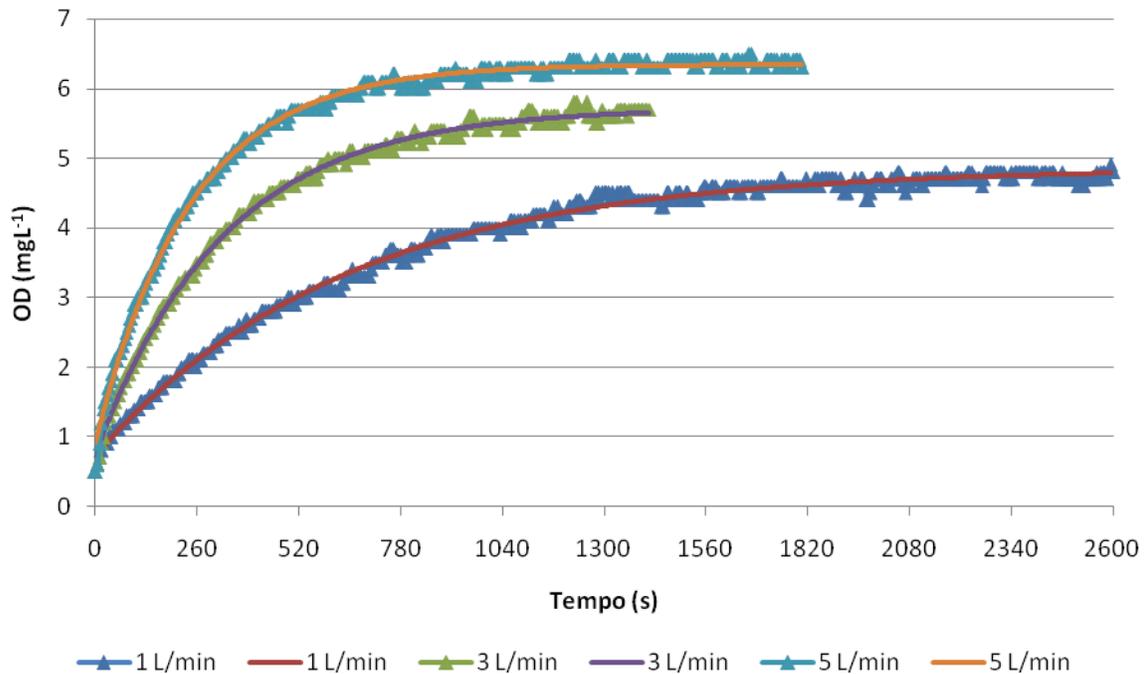


Figura 21 - Monitoramento do sistema de reaeração da água nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) $L\text{min}^{-1}$ e ausência de biomassa

Com os resultados apresentados na Figura 22, prova-se que o efluente sintético em estudo ($167\text{ mL}_{\text{leite}}/5\text{L}$) atua dificultando a transferência de oxigênio da massa ar-líquido. Nos ensaios com vazões de ar iguais a 3 e 5 $L\text{min}^{-1}$, tanto para a

água quanto para o efluente, as concentrações de OD alcançadas foram bastante similares, porém com um tempo desprendido maior nos ensaios com o efluente sintético.



▲ Dados experimentais

— Valores ajustados pelo modelo (eq.3)

Figura 22 - Monitoramento do sistema de reaeração do efluente sintético com diluição de 167 mL_{leite}/5L nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) Lmin⁻¹ e ausência de biomassa

A partir das análises dos dados de reaeração obtidos, os valores das concentrações de equilíbrio do oxigênio no meio líquido (C_F), concentrações em que se reinicia a aeração (C_0), coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio (K_{La}) e dos fatores R^2 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de C_F , C_0 , K_{La} e dos fatores R^2 obtidos para os sistemas com ausência de biomassa, nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) Lmin⁻¹

Q_{ar} (Lmin ⁻¹)	Água				Efluente			
	C_F (mgL ⁻¹)	C_0 (mgL ⁻¹)	K_{La} (h ⁻¹)	R^2	C_F (mgL ⁻¹)	C_0 (mgL ⁻¹)	K_{La} (h ⁻¹)	R^2
1	5,37	0,57	8,6	0,99686	4,86	0,74	5,6	0,99553
3	5,72	0,36	17,4	0,99756	5,72	0,76	11,0	0,99704
5	6,17	0,56	30,7	0,99204	6,34	0,94	14,8	0,9964

Através da Figura 23 podemos observar que o K_{La} obtido tanto para a água quanto para o efluente sintético, na vazão de 1 Lmin^{-1} , foram muito próximos. Entretanto com o aumento da vazão de ar nota-se uma maior variação do K_{La} . Na vazão de ar igual a 5 Lmin^{-1} o valor do K_{La} do efluente foi de $14,8 \text{ h}^{-1}$, enquanto que o K_{La} da água foi de $30,7 \text{ h}^{-1}$. O aumento da transferência com a elevação da vazão é esperado pela maior área de contato ar-líquido.

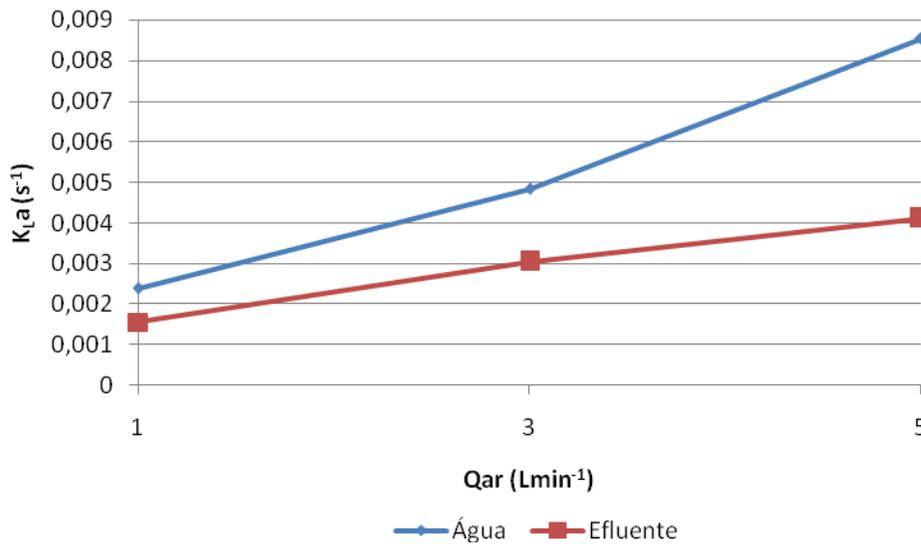


Figura 23 - Coeficientes volumétricos globais de transferência de oxigênio (K_{La}), para os sistemas com ausência de biomassa nas vazões de ar (1,0), (3,0) e (5,0) Lmin^{-1}

É importante ser capaz de quantificar os fatores que influenciam a taxa de transferência de oxigênio, permitindo estimar a taxa de transferência em condições reais de funcionamento.

As características específicas de águas residuais a serem tratadas e da configuração do reator, também exercem uma influência sobre a taxa de transferência real no campo. Esta influência ocorre de duas formas: influência sobre a concentração de equilíbrio do oxigênio no meio líquido ($C_{F \text{ efluente}}$) e influência sobre o coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}).

A influência sobre $C_{F \text{ efluente}}$ se dá pela presença de sais, partículas em suspensão e detergentes que afetam a concentração de saturação do líquido no reator. Essa influência pode ser quantificada através do fator de correção β , segundo a eq.(4):

$$\beta = C_{F \text{ efluente}} / C_{F \text{ água}}$$

Equação 4

Os valores de beta estão representados na Figura 24. O fator β varia de 0,70 a 0,98, mas o valor de 0,95 é freqüentemente adotado (Metcalf & Eddy, 1991).

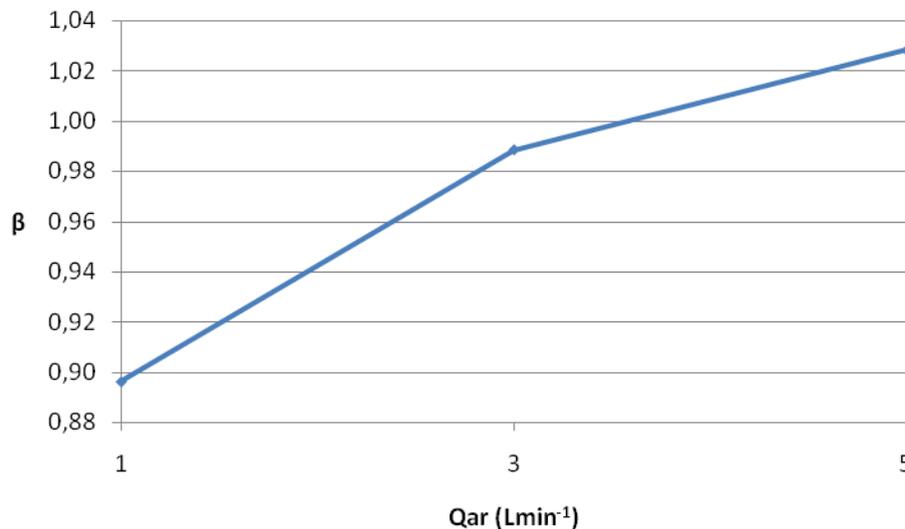


Figura 24 – Valores do fator de correção β

O coeficiente de transferência de oxigênio (K_{La}) é influenciado pelas características das águas residuais bem como a geometria do reator e o nível de mistura. O fator de correção é representado segundo a eq. (5):

$$\alpha = K_{La} \text{ (efluente)} / K_{La} \text{ (água)}$$

Equação 5

Os valores de alfa obtidos estão representados na Figura 25. Os valores típicos variam de 0,6 a 1,2 para aeração mecânica e de 0,4 a 0,8 para aeração por ar difuso. (Metcalf & Eddy, 1991).

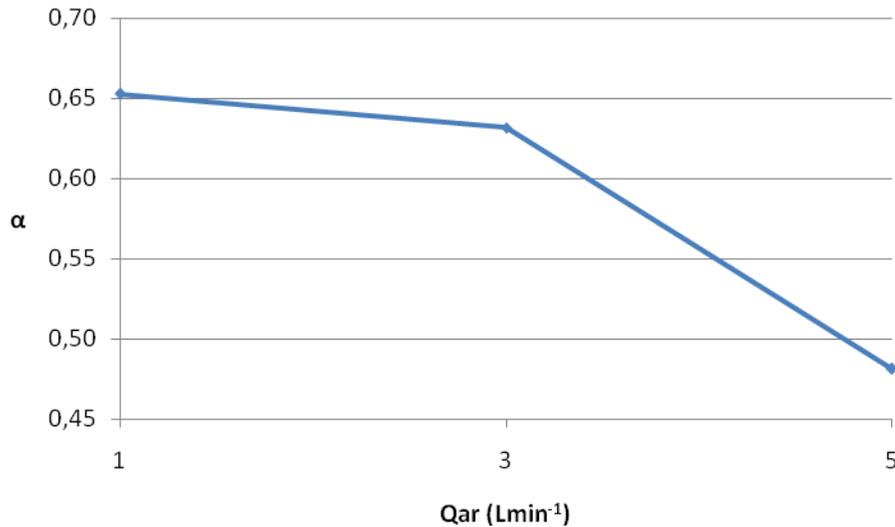


Figura 25 - Valores do fator de correção α

Os valores indicam que a gordura presente no efluente interferiu negativamente na velocidade de transferência do oxigênio do ar para a água possivelmente pela formação de filme na interface gás-líquido.

A Tabela 7 a seguir nos traz os valores de $C_{F \text{ efluente}}$ e K_{La} corrigidos de acordo com os fatores de correção β e α , respectivamente.

Tabela 7 - Valores de $C_{F \text{ efluente}}$ e K_{La} corrigidos pelos coeficientes β e α

Qar (Lmin ⁻¹)	Fator de correção		Efluente	
	β	α	CF (mgL ⁻¹)	K_{La} (h ⁻¹)
1	0,896	0,653	4,29	3,7
3	0,988	0,631	5,59	6,9
5	1,028	0,481	6,52	7,1

5.1.3.2 Presença de Biomassa Aeróbia

A Figura 26 ilustra em um primeiro momento, o consumo de OD pelos microorganismos devido a interrupção da aeração (1º e 2º trecho) e depois o processo de reaeração (3º trecho) do efluente sintético com a presença de biomassa aeróbia fixada em 10 espumas de poliuretano acondicionada em tubos plásticos perfurados,

sob a vazão de ar igual a 5 Lmin^{-1} em uma diluição com $167 \text{ mL}_{\text{leite}}/5\text{L}$, dados capturados a cada 5 segundos. Essa biomassa foi retirada do reator ao final dos 12 ensaios realizados, a fim de se obter a velocidade observada de respiração (R_{obs}) e o coeficiente global de transferência de oxigênio (K_{La}), conforme descrito no item 4.9.

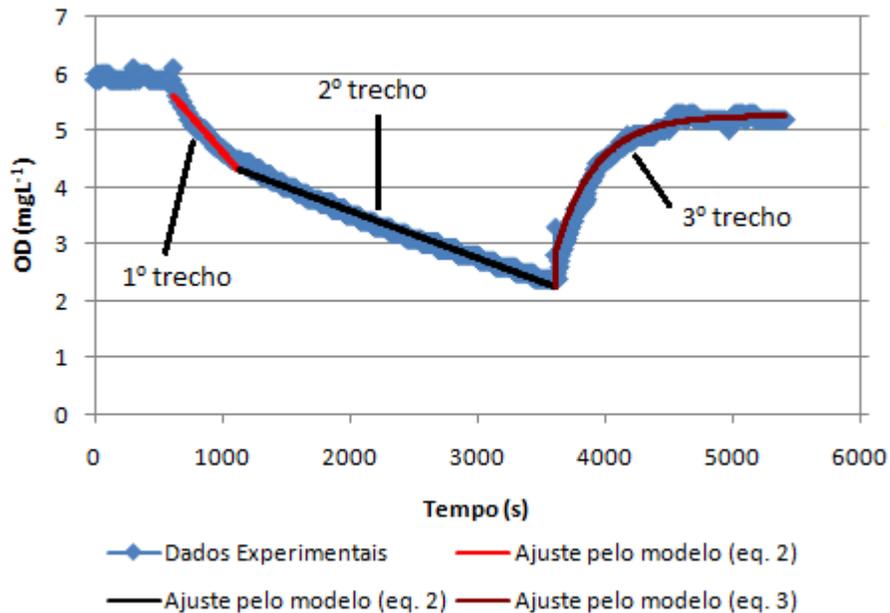


Figura 26 - Sistema realizado com a presença de biomassa aeróbia, diluição de 167 mL de leite e vazão de ar de 5 Lmin^{-1} , para o cálculo dos coeficientes R_{obs} e K_{La}

O consumo de OD no sistema não representou uma reta. A reta acontece quando todos os organismos respiram com a mesma taxa. Neste ensaio, possivelmente, alguns microorganismos só conseguem respirar em elevadas concentrações (acima de $4,3 \text{ mgL}^{-1}$), ou seja, o oxigênio pode ter sido limitante para parte dos microorganismos.

A partir das análises dos dados obtidos de consumo OD pelos microorganismos (1º e 2º trecho), os valores das concentrações de oxigênio nos instantes que a aeração é interrompida (C_0), velocidades observadas de respiração (R_{obs}) e dos fatores R^2 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de C_0 , R_{obs} e dos fatores R^2 obtidos para o sistema com presença de biomassa e vazão de ar igual a 5 Lmin^{-1}

$Q_{ar} (\text{Lmin}^{-1})$	1º trecho			2º trecho		
	$C_0 (\text{mgL}^{-1})$	$R_{obs} (\text{mgL}^{-1}\text{h}^{-1})$	R^2	$C_0 (\text{mgL}^{-1})$	$R_{obs} (\text{mgL}^{-1}\text{h}^{-1})$	R^2
5	5,6	9,2	0,98036	4,31	3,0	0,99246

Através das análises dos dados de reaeração obtidos, o valor da concentração de equilíbrio do oxigênio no meio líquido (C_F), concentração em que se reinicia a aeração (C_0), coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio (K_{La}) e dos fatores R^2 , para uma vazão de 5 Lmin^{-1} , estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valor de C_F , C_0 , K_{La} e do fator R^2 obtido para o sistema com presença de biomassa e vazão de ar igual a 5 Lmin^{-1}

$Q_{ar} (\text{Lmin}^{-1})$	3º trecho			
	$C_F (\text{mgL}^{-1})$	$C_0 (\text{mgL}^{-1})$	$K_{La} (\text{h}^{-1})$	R^2
5	5,26	2,4	11,4	0,98429

Para o efluente sintético com biomassa aeróbia, notamos um menor coeficiente global de transferência de oxigênio ($11,4 \text{ h}^{-1}$) comparado com o ensaio com o efluente sintético sem a presença de biomassa ($14,8 \text{ h}^{-1}$), na mesma vazão de ar ($5,0 \text{ Lmin}^{-1}$). Essa diferença deve-se ao consumo de OD pelos microorganismos presentes neste ensaio com biomassa aeróbia.

6 CONCLUSÕES

O pré-tratamento de efluentes de laticínios por meio da ação de enzimas mostrou-se uma boa alternativa, auxiliar as etapas posteriores de tratamento.

Nos ensaios em que a DQO_{total} teve eficiência mínima de remoção igual a 35%, excetuando-se o segundo ensaio, os valores de OD chegaram a níveis inferiores a concentração crítica ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$), permanecendo assim a maior parte do tempo de ciclo (12h). Este fato mostra a incapacidade das vazões de ar aplicadas suprirem o consumo de oxigênio do meio.

Do segundo para o quinto ensaio houve uma queda na eficiência de remoção da DQO_{total} de 85 para 11%, indicando que a acidificação sofrida nos ensaios três e quatro, comprometeu a eficiência do processo de tratamento, possivelmente pela inativação ou até mesmo a morte de microorganismos.

A utilização de bicarbonato de sódio a partir do quinto ensaio, foi necessária para manter o pH em uma faixa de melhor atividade microbiana. Com o passar dos ensaios, os microorganismos podem ter passado pelo processo de readaptação ao meio, refletindo no aumento das eficiências de remoção.

Nos ensaios de reaeração, houve o aumento da transferência com a elevação da vazão devido a maior área de contato ar-líquido. Na ausência de biomassa e vazões de ar iguais a 3 e 5 Lmin^{-1} , tanto para a água quanto para o efluente, as concentrações de OD alcançadas foram bastante similares, porém o tempo desprendido foi maior nos ensaios com o efluente sintético. Com isso, prova-se que o efluente sintético em estudo ($167 \text{ mL}_{leite}/5\text{L}$) atua dificultando a transferência de oxigênio da massa ar-líquido.

Os valores de K_{La} obtidos para a vazão de $5,0 \text{ Lmin}^{-1}$ foram: $30,7 \text{ h}^{-1}$ (água), $14,8 \text{ h}^{-1}$ (efluente) e $11,4 \text{ h}^{-1}$ (efluente com biomassa aeróbia), indicando que a gordura presente no efluente interferiu negativamente na velocidade de transferência do oxigênio do ar para a água residuária, possivelmente pela formação de filme na interface gás-líquido.

O consumo de OD pelos microorganismos no ensaio com presença de biomassa, não apresentou uma taxa constante. Provavelmente alguns microorganismos só conseguem respirar em elevadas concentrações (acima de $4,3 \text{ mgL}^{-1}$), ou seja, o oxigênio pode ter sido limitante para parte dos microorganismos. Em um primeiro momento a velocidade observada de respiração (R_{obs}) foi de $9,2 \text{ mgL}^{-1}\text{h}^{-1}$ passando para a velocidade de $3,0 \text{ mgL}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Recomenda-se para uma melhor eficiência deste processo de pré-tratamento, o controle do pH, mantendo-o em uma faixa próxima a neutralidade. Com esse controle espera-se uma melhor ação de degradação dos microorganismos fixados no meu suporte juntamente com os microorganismos presentes no produto Enzilimp®.

REFERÊNCIAS

ABDEL-FATTAH, Y.R.; GABALLA, A.A. Identification and over-expression of a thermostable lipase from *Geobacillus thermoleovorans* Toshki in *Escherichia coli*. **Microbiological Research**. v. 163, p.13-20, 2008.

AITKEN, M.D. et al. Characterization of reaction products from the enzyme catalyzed oxidation of phenolic pollutants. **Water Research**. v. 28, p. 1879-1889, 1994.

ALBERTON, Dayane. **Produção de lipases por fermentação no estado sólido visando à aplicação no tratamento de efluente de laticínios**. Tese (Doutorado) - Ciências: Bioquímica, Setor de Ciências Biológicas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22ed. Washington: **American Public Health Association**, 2012. 1193p.

ATKINSON, B.; MAVITUNA, F. **Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook**, 2 ed, Stockton Press, New York, 1991.

BEHMER, M. L. A. **Tecnologia do leite**: queijo, manteiga, caseína, iogurte, sorvetes e instalações: produção, industrialização, análise. 13. ed. São Paulo: Nobel, 1999.

BRITZ, T. J.; LAMPRECHT, C.; SIGGE, G. O. **Dealing with environmental issues. Advanced dairy science and technology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, cap. 2, p. 35-75, 2008.

CAMMAROTA, M.C; FREIRE D.M.G. A review on hydrolytic enzymes in the treatment of wastewater with high oil and grease content. **Bioresource Technology**, 2006.

CASTRO, H.F. et al. Modification of oils and fats by biotransformation. **Química Nova**, v. 27, p. 145-156, 2004.

CICILIATO, R. C. Influência da temperatura, do pH e da aeração no acúmulo de nitrito em RBS aplicado ao tratamento água residuária sintética de abate de suínos. **Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica - SICITE**, Curitiba, 2012.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DE PRODUTOS LÁCTEOS - SÉRIE P+L**. São Paulo, 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 10 de abr. 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 de abr. 2014.

DURÁN, N.; ESPOSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 28, p. 83-99, 2000.

FREIRE, D.M.G.; CASTILHO, L.R. Lipases produzidas por fermentação submersa e em meio sólido. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 81, p. 48-56, 2000.

GRULOIS, P. et al. The elimination of 130 fats by aerobic biological treatment. **Technology Scientific Methods**. v. 5, p. 247-251, 1993.

JUNG, F.; CAMMAROTA, M.C.; FREIRE, D.M.G.; **Impact of enzymatic pre-hydrolysis on batch activated sludge systems dealing with oily wastewaters**, *Biotechnol. Letters*, v. 24, p. 1797-1802, 2002.

KARAM, J.; NICELL, J.A. Potential application of enzymes in waste treatment, **Journal Chemistry Technology Biotechnology**, v. 69, p. 141-153, 1997.

MACHADO, R. M. G. et al. **Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios**. 1 ed. Belo Horizonte: Segrac, p. 223, 2002.

MASSÉ, L.; KENNEDY, K.J.; CHOU, S. Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for oil particles in slaughterhouse wastewater. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 145-155, 2001.

MENDES, Adriano A. et al. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 296-305. 2005.

MENDES, Adriano A.; PEREIRA, Ernandes B.; CASTRO, Heizer F. de. **Biodegradação de águas residuárias de laticínios previamente tratadas por lipases**. In: Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v.16, n.2, p. 143-149, abr./jun. 2006.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. Inc. 3. ed, p. 1334, 1991.

PANDEY, A. et al. The realm of microbial lipases in biotechnology, **Biotechnology Applied Biochemistry**. v. 29, p.119-131, 1999.

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual do Meio Ambiente – CEMA. Resolução 70/2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Curitiba, PR, 11 de agosto de 2009. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RES_OLUCOES/resolucao_cema_70_2009.pdf>. Acesso em: 10 de abr. 2015.

PETRUY, R.; LETTINGA, G. Digestion of milk-fat emulsion. **Bioresource Technology**. v. 61, p. 141-149, 1997.

ROSA, Daniela R. **Avaliação da dinâmica populacional e desempenho de sistemas de tratamento anaeróbio de efluentes com alto teor de gordura submetidos a pré-tratamento enzimático em biorreatores de biomassa suspensa, granular e imobilizada**. Tese (Doutorado) - Curso de Bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SEAB. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Análise da conjuntura agropecuária – Leite, 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/bovinocultura_leite_14_15.pdf>. Acesso em: 25 out. 2014.

SEBRAE/MG. PROJETO LEITE – DIAGNÓSTICO DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Sistema agroindustrial do leite, Belo Horizonte, 1997.

SENAR. Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Produção de leite conforme Instrução Normativa nº 62**. Brasília, 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/CRC/SENAR%20-%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20leite%20conforme%20IN%2062.pdf>. Acesso em: 25 out. 2014.

SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U.C. Production, purification, characterization, and application of lipases. **Biotechnology Adv.** v. 19, p. 627-662, 2001.

VIDAL, G. et al. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. **Bioresource Technology.** v. 74, p. 231-239, 2000.