

EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DE LODO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DE BIODEGRADABILIDADE DA FRAÇÃO ORGÂNICA

Kely Dayane Silva do Ó¹
Catarina Simone Andrade do Canto²
Wanderson Barbosa da Silva Feitosa³
Pedro Ivo Soares e Silva⁴
José Tavares de Sousa⁵

Resumo

Esta revisão bibliográfica tem como objetivo apresentar trabalhos que avaliam o efeito do pré-tratamento alcalino do lodo de excesso sobre as características de biodegradabilidade da fração orgânica remanescente, visando à utilização do lodo solubilizado como substrato para a remoção de nutrientes de esgoto doméstico, bem como o reúso do efluente final para fins não-nobres. Para tal, foi considerado o banco de dados SciELO com publicações dos últimos 10 anos. Pôde-se observar que o tratamento alcalino proporcionou a elevação da biodegradabilidade de material intraflocular do lodo, com o incremento de fósforo variando entre 40 e 98% nos diferentes trabalhos que utilizaram NaOH como álcali. Assim, conclui-se que o pré-tratamento alcalino de lodo é uma alternativa satisfatória e viável para o tratamento de efluentes domésticos, podendo resultar em elevadas eficiências de remoção de fósforo em sistemas de tratamento.

Palavras-chave: Solubilização alcalina, Remoção de fósforo, Biodegradabilidade.

¹ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Paraíba - UEPB; kely.dayane@hotmail.com

² Pós-Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Paraíba - UEPB; csacanto@hotmail.com

³ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Paraíba - UEPB; wandersonfeitosa@gmail.com

⁴ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Paraíba - UEPB; pedroivosoares@hotmail.com

⁵ Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual de Paraíba - UEPB; tavaresuepb@gmail.com (Orientador)

1. INTRODUÇÃO

Um grande problema mundialmente enfrentado é o aumento na geração do lodo oriundo de sistemas de tratamento de esgotos. Este subproduto, tal como o esgoto, precisa ser tratado e gerenciado de forma ambientalmente correta. Se o lodo fosse descartado diretamente no mar ou em aterros, a lixiviação de fósforo e nitrogênio levaria a sérios problemas de poluição (KORBOULEWSKY *et al.*, 2002). O tratamento e disposição final, tanto da fase líquida quanto da sólida, devem estar em acordo com a legislação vigente. No Brasil, tais resíduos são gerenciados segundo a Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.

Vale ressaltar que este tipo de problema acontece, normalmente, nas estações de tratamento de esgotos (ETE's). O lodo de excesso é um resíduo indesejado e natural em sistemas que operam sob condições de aerobiose. A elevada produção de lodo é atualmente uma grave desvantagem do processo de lodos ativados, mesmo que o lodo gerado corresponda a menos de 2% do volume de esgoto tratado. No entanto, essa reduzida fração é de difícil biodegradabilidade e seu manuseio e descarte representam 50% dos custos totais de operação das ETE's (METCALF; EDDY, 2003).

Segundo Andreoli *et al.* (2007), perspectivas futuras indicam crescimento no volume do esgoto a ser tratado; conseqüentemente, maior volume do lodo será produzido nas estações de tratamento. O Atlas Esgotos (ANA, 2017) relata que atualmente o Brasil trata menos da metade (43,45%) dos esgotos gerados pela população urbana. Deste percentual, apenas 61,65% chegam a ser coletados. Na região Nordeste esta realidade é ainda mais crítica: cerca de 32,25% recebem algum tipo de tratamento e apenas 43,36% do total chega a ser coletado.

Diante do exposto, é notória a necessidade de se otimizar o sistema de tratamento, tanto na remoção biológica de material carbonáceo e nutrientes, quanto no processo de tratamento do lodo de excesso, com o objetivo de se adequar à legislação específica a destinação final do lodo residual.

Vale ressaltar que, apesar do lodo de excesso ser um resíduo oneroso e de difícil biodegradabilidade, o mesmo é rico em matéria orgânica. Aproximadamente, 50 a 60% do carbono orgânico são incorporados à biomassa microbiana (METCALF; EDDY, 2003; GONZALEZ *et al.*, 2018), e apresentam-se como fonte de subprodutos renováveis. Portanto, a recuperação desses subprodutos é uma interessante alternativa econômica e sustentável e que agrega valor econômico aos resíduos.

Ademais, o material carbonáceo pode ser destinado à remoção biológica de nutrientes, já que grande parte do fósforo e do nitrogênio presentes no afluente são transferidos para o lodo (BALMER, 2004). Como consequência, tais nutrientes passam a representar de 4% a 9% da matéria seca do lodo e, portanto, os subprodutos gerados no processo podem ser reaproveitados na agricultura como fertilizantes e em atividades menos nobres na área urbana (água de reúso).

No entanto, a recuperação dos subprodutos é limitada devido ao fato destes compostos estarem combinados em uma estrutura organizada de agregados microbianos que, no caso do lodo, encontra-se na forma de flocos (agregados microbianos). Os agregados microbianos, com alto teor de material polimérico e densidade elevada, dificultam o aproveitamento dos recursos renováveis desejados. Esses agregados microbianos são mantidos estruturados por substâncias poliméricas extracelulares (SPE), que tornam as comunidades microbianas fortes e a sua biodegradabilidade reduzida. Essa predominância da fração dos flocos, que é de difícil biodegradabilidade, caracteriza-se como maior parte dos seus constituintes recalcitrantes (SOUSA, 2019). Nesse caso, diferentes estratégias de redução ou de solubilização visando aumentar biodisponibilidade destes materiais estão em constante desenvolvimento.

Vários métodos físicos e químicos têm sido usado para desintegrar o lodo, como hidrólise térmica (APPELS *et al.*, 2010), solubilização ácida e alcalina (CHEN *et al.*, 2007), ultrassônica (YAN *et al.*, 2010) e irradiação por microondas (MW) (PARK *et al.*, 2004).

Em comparação com outros métodos, a solubilização alcalina tem as vantagens de fácil operação e alta eficiência. O álcali utilizado, na maioria dos casos, é o hidróxido de sódio (NaOH) que é referido por produzir maior eficiência de solubilização do que o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), por exemplo (TORRES e LLORENS, 2008).

Nesses termos, o presente trabalho buscou discutir o processo de solubilização alcalina de lodo quanto ao aumento da quantidade do material biodegradável gerado. Para isso, avaliou-se a aplicação da solubilização alcalina em alguns trabalhos visando ao maior incremento de material carbonáceo e nutrientes provenientes do efeito da solubilização.

2. METODOLOGIA

Trata-se de um de revisão bibliográfica envolvendo a produção científica relativa ao tema “Efeito do pré-tratamento alcalino de lodo sobre as características de biodegradabilidade da fração orgânica”. Foi considerado o banco de dados SciELO (Scientific Eletronic Library Online), o qual foi acessado no período de setembro a outubro de 2019 buscando pesquisas publicadas nos últimos 10 anos. Nestes termos, foram avaliados a composição do lodo, o pré-tratamento e o efeito da solubilização alcalina no tocante ao aumento de material carbonáceo e de nutrientes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição do lodo

O lodo de esgoto pode ser definido como um resíduo formado por diferentes substâncias resultantes dos vários processos de tratamento de esgotos sanitários (BRASIL, 2006). Dentre essas substâncias, encontram-se os microrganismos patogênicos e os elementos tóxicos, além de nutrientes e matéria orgânica e inorgânica. Por isso, o lodo de esgoto deve ter sua disposição ou tratamento realizado de forma adequada, gerando, se possível, subprodutos com alto valor agregado (LOPES, 2019).

Segundo Wang *et al.* (2014), o lodo resultante do tratamento biológico das águas residuárias também é formado por duas estruturas dinâmicas que se dividem em: produto microbiano solúvel (PMS) e substância polimérica extracelular (SPE).

O PMS é a fração solúvel, liberada em grandes quantidades para o meio líquido. Ademais, compreende um conjunto de compostos orgânicos que estão fracamente ligados às células ou dissolvidos em solução e podem incluir ácidos húmicos, polissacarídeos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos, enzimas extracelulares, componentes estruturais de células e produtos do metabolismo microbiano.

A SPE consiste em uma vasta estrutura de macromoléculas orgânicas abundantes em água. Essas substâncias desempenham papéis importantes na agregação celular, adsorção de nutrientes, formação de biofilmes e ligações com metais (SHENG *et al.*, 2010). Uma vez que a

matriz do SPE é fortemente interligada, sua ruptura requer a aplicação de recursos para sua solubilização.

Segundo Sheng *et al.* (2010), existem dois tipos de SPE: o que está firmemente ligado às células (géis condensados, bainhas, polímeros capsulares) e o solúvel, que está fracamente ligado às células ou dissolvido. Dentre os dois, o primeiro é o de maior interesse nas pesquisas. Vale ressaltar que o SPE funciona como uma barreira protetora contra influências abióticas e bióticas do meio ambiente. Desta forma, os microrganismos formam um agregado estável à ação de diferentes células (LOPES, 2019).

De acordo com Feng *et al.* (2009), o SPE é constituído por aproximadamente 40% de proteínas, 7% de carboidratos, 0,4% de lipídios e 52,6% de componentes desconhecidos. Assim, este tipo de substância tem grande importância no processo de tratamento de águas residuárias e o seu aproveitamento como subproduto vem sendo estudado através de diversos tratamentos físicos ou químicos, ou combinação de ambos. Neste sentido, destacam-se em termos de eficiência os métodos químicos, como o tratamento alcalino que permite, de maneira substancial, o rompimento das ligações estruturais da SPE (SHENG *et al.*, 2010).

3.2 Pré-Tratamentos do lodo através da solubilização alcalina

O pré-tratamento alcalino consiste no aumento do pH do lodo utilizando-se uma solução alcalina, como NaOH ou Ca(OH)₂. Uma vez que as propriedades físico-químicas da SPE dependem do fato de seus grupos funcionais serem desprotonados e/ou protonados, esta tem suas propriedades de superfície e cargas eletrostáticas, bem como sua estrutura, modificadas por consequência da variação do pH (WANG *et al.*, 2012).

Segundo Sousa (2019), a solubilização da matéria orgânica tem sido relatada como baixa em pH inferior à 10. Por outro lado, solubilizações mais efetivas foram identificadas como sendo diretamente proporcionais ao aumento do pH (XIAO *et al.*, 2015). No entanto, o pH 13 pode ser classificado como “pH limite”, devido a uma melhora inexpressiva do processo de solubilização quando comparado à solubilização decorrente de um processo realizado a pH 12, por exemplo (CHANG *et al.*, 2011).

Autores atestam que o pH adotado, bem como a espécie alcalina utilizada para atingi-lo, são fatores intervenientes na desidratabilidade e solubilização do lodo em termos de DQO (LI *et al.*, 2008). O estudo de Kim *et al.* (2003) ratifica essa ideia. Segundo os autores, trabalhando-se

em pH (12) controlado com NaOH, KOH, Mg(OH)₂ e Ca(OH)₂, as percentagens de solubilização encontradas, em termos de DQO, foram 39,8%, 36,6%, 10,8% e 15,3%, respectivamente.

No que refere-se à ruptura celular, trabalhando na faixa de pH de 8,0-12,5, Xiao *et al.*, 2015, reportaram que a maioria dos danos à parede celular ocorre em pH 10-12,5, enquanto que os danos à membrana celular ocorrem em pH 9-12,5. Quanto aos custos deste tipo de sistema de pré-tratamento, o agravante é os custos com soluções básicas e ácidas para efetivamente solubilizar o lodo e neutralizá-lo em seguida (SOUSA, 2019).

3.3 Efeitos do pré-tratamento químico (alcalino) na solubilização do lodo

A Tabela 1 apresenta diferentes trabalhos que utilizaram o lodo solubilizado como fonte de carbono para remoção de fósforo. Todos indicam efeitos positivos, mostrando que o pré-tratamento de lodo pode ser uma boa alternativa viável para remoção de fósforo.

Tabela 1. Trabalhos utilizando lodo solubilizado em processos de remoção de fósforo

Pré-tratamento	Resultados	Referência
Solubilização enzimática e alcalina	Incremento de 51% de fósforo decorrentes da solubilização enzimática, e 87% da alcalina	Sousa, 2019
Solubilização alcalina	Liberação de 41,96% de PO ₄ ³⁻ e 7,78% de NH ₄ ⁺	Bi <i>et al.</i> , 2014
Solubilização alcalina	Remoção de 74,7 a 91,3% do fósforo liberado	Xu <i>et al.</i> , 2018
Solubilização alcalina	Remoção de cerca de 98% de fósforo	Tong & Chen, 2007

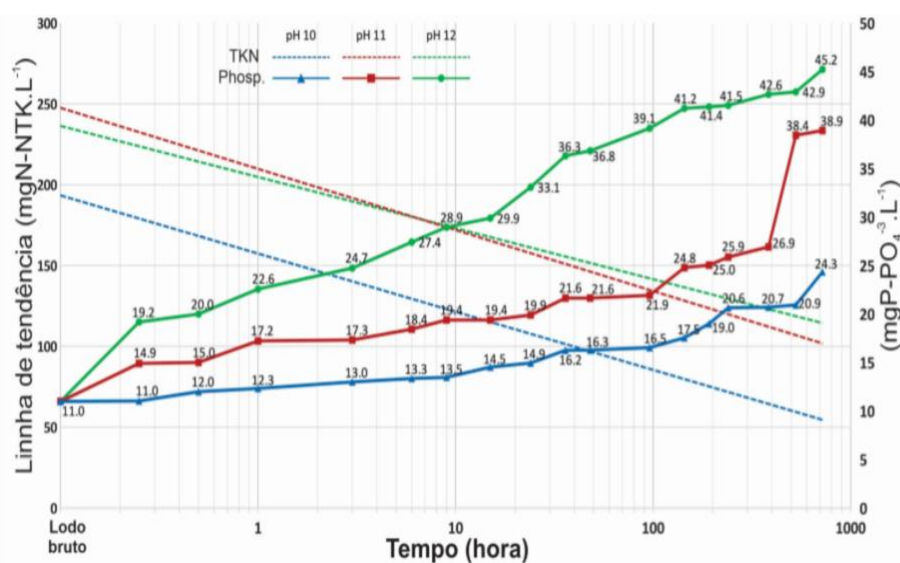
Sousa (2019) verificou um incremento de 87% de fósforo no lodo solubilizado em pH 12, utilizando NaOH como espécie alcalinizante, quando comparado ao conteúdo disponível no lodo bruto. O autor ainda enfatiza que a eficiência da solubilização alcalina foi 456% e 858% para a DQO filtrada (DQOf) e DQO utilizada (DQOu), respectivamente. Já para o pré-tratamento enzimático, que também foi avaliado, as eficiências encontradas foram 174% (DQOf) e 874% (DQOu). Ademais, o aumento da fração solúvel recalcitrante foi registrado

em todos os casos. No entanto, o aumento da concentração de proteínas na fração solúvel proporcionou uma eficiência de 3991% e 75% para as solubilizações alcalina e enzimática, respectivamente.

Bi *et al.* (2014) e Xu *et al.* (2018) também afirmam que o pH elevado possibilita uma maior recuperação e liberação de fósforo e, conseqüentemente, uma maior liberação do material intraflocular com aumento na fração solúvel. Nestes termos, Bi *et al.* (2014) conseguiram uma eficiência de liberação de fósforo de aproximadamente 42%; já Xu *et al.* (2018) conseguiram uma liberação de fósforo de 74,7 a 91,3%. Tong e Chen (2007) examinaram a viabilidade da solubilização alcalina de ácidos graxos com o intuito de utilizar o material solubilizado como fonte de carbono no processo de remoção biológica de fósforo. Neste caso, a eficiência de remoção de fósforo foi de 98%. De um modo geral, os resultados apresentados enfatizam a eficiência do tratamento e, conseqüentemente, dos processos nos quais o lodo solubilizado é utilizado.

A Figura 1 apresenta as concentrações de fósforo e NTK antes e após o processo de solubilização alcalina (pH 10, 11 e 12). Pode-se observar que o pH 12 foi mais eficiente no incremento de fósforo, justamente por romper os flocos de lodo e liberar o material orgânico intraflocular para a fração dissolvida.

Figura 1. Concentração total de fósforo e linha de tendência de NTK, antes e depois da adição de álcali, e seu comportamento ao longo do tempo.



Fonte: SOUSA (2019).

Verifica-se também que a concentração de fósforo, na forma de ortofosfato, aumentou rapidamente (0,25 h) quando o processo foi conduzido em pH 12. No entanto, em pH 10 o processo foi mais lento e, em pH 11, resultados satisfatórios só apareceram após 528 h. Estes resultados ratificam que a liberação de fósforo em pH elevado possibilita uma maior recuperação deste nutriente (BI *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018; SOUSA, 2019).

4. CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou o efeito da adição de álcali na solubilização eficaz do lodo. Observou-se que quanto mais elevado for o pH, maiores serão a taxa de solubilização do lodo e a eficiência do processo de despolimerização em função da destruição das camadas mais internas dos flocos de lodo.

A aplicação de testes biológicos demonstram um aumento significativo na taxa de solubilização, o que endossa o argumento de que o pré-tatamento alcalino de lodo pode ser uma alternativa satisfatória e viável para o posterior uso do lodo solubilizado como substrato no tratamento de efluentes líquidos, que visam à remoção biológica de fósforo em sistema de tratamento.

5. REFERÊNCIAS

- APPELS, L., DEGREVE, J., van der BRUGGEN, B., van IMPE, J., DEWIL, R., 2010. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. **Bioresour. Technol.** 101 (15), 5743–5748
- ANDREOLI, C. V.; von SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Sludge treatment and disposal**. 1. ed. Londres: IWA Publishing, v. 6, p. 244, 2007.
- BI, W.; LI, Y.; HU, Y. Recovery of phosphorus and nitrogen from alkaline hydrolysis supernatant of excess sludge by magnesium ammonium phosphate. **Bioresource Technology**. v. 166, p. 1-8, 2014.
- BALMER, P., 2004. Phosphorus recovery – an overview of potentials and possibilities. **Water Sci. Technol.** 49 (10), 185–190
- BRASIL. Resolução CONAMA 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. Brasília, DF, 2005.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº. 430, de 13 e maio de 2011. Dispõe sobre as 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. Brasília, DF, 2011.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Atlas esgotos: despoluição de 64 bacias hidrográficas / Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Brasília, Atlas de saneamento, p. 92, 2017.
- CHANG, C. J.; TYAGI, V. K.; LO, S. L. Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion. **Bioresour. Technol.** v. 102, p. 7633–7640, 2011.
- CHEN, Y. G.; JIANG, S.; YUAN, H. Y.; ZHOU, Q.; GU, G. W. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. **Water Research**. v. 41, p. 683–689, 2007.
- FENG, L.; WANG, H.; CHEN, Y.; WANG, Q. Effect of solids retention time and temperature on waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under alkaline conditions in continuous-flow reactors. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 44-49, 2009.
- GONZALEZ, A.; HENDRIKS, A. T. W. M.; VAN LIER, J. B.; DE KREUK, M. Pretreatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: elucidating the rate limiting step. **Biotechnology Advances**. v. 36, p. 1434-1469, 2018.
- KIM, J.; PARK, C.; KIM, T.; LEE, M.; KIM, S.; LEE, J. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. **J. Biosci. Bioeng.** v. 95, p. 271–275, 2003.

KORBOULEWSKY, N., Dupouyet, S., Bonin, G., 2002. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. **J. Environ. Qual.** 31 (5), 1522–1527.

LI, H.; JIN, Y. Y.; MAHAR, R.; WANG, Z. Y.; NIE, Y. F. Effects and model of alkaline waste activated sludge treatment. **Bioresource Technology.** v. 99, p. 5140–5144, 2008.

LOPES, W. S. Caracterização, Solubilização e Tratamento de Lodos de Esgotos com Recuperação de Subprodutos. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Campina Grande - UEPB. 2019.

METCALF; EDDY. (Org.: George Tchobanoglous, Franklin Louis Burton, H. David Stensel). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw Hill, 4th edition, 1819 p. 2003.

SOUSA, T. A. T. Solubilização de material carbonáceo e nutrientes de lodo aeróbio através do pré- tratamento químico. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual da Paraíba - UEPB. Campina Grande - UEPB. 2019.

SHENG, G. P.; YU, H. Q.; LI, X. Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. **Biotechnology Advances.** v. 28, p. 882-894, 2010.

PARK, B., AHN, J. H., KIM, J., HWANG, S., 2004. Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge. **Water Sci. Technol.** 50 (9), 17–23.

TONG, J., CHEN, Y. Enhanced Biological Phosphorus Removal Driven by Short-Chain Fatty Acids Produced from Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, n. 20, 2007.

TORRES, M. L., LLORENS, M. D. E., 2008. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. **Waste Manage.** 28 (11), 2229–2234.

XU, D.; ZHONG, C.; YIN, K.; PENG, S.; ZHU, T.; CHENG, G. Alkaline solubilization of excess mixed sludge and the recovery of released phosphorus as magnesium ammonium phosphate. **Bioresource Technology.** v. 249, p. 783-790, 2018.

XU, G.; CHEN, S.; SHI, J.; WANG, S.; ZHU, G. Combination treatment of ultrasound and ozone for improving solubilization and anaerobic biodegradability of waste activated sludge. **J. Hazard. Mater.** v. 180, p. 340–346, 2010.

WANG, Q.; JIANG, G.; YE, L.; YUAN, Z. Enhancing methane production from waste activated sludge using combined free nitrous acid and heat pre-treatment. **Water Res.** v. 63, p. 71–80, 2014.

XIAO, B.; LIU, C.; LIU, J.; GUO, X. Evaluation of the microbial cell structure damages in alkaline pretreatment of waste activated sludge. **Bioresour. Technol.** v. 196, p. 109–115, 2015.

YAN, Y. Y., FENG, L. Y., ZHANG, C. J., WISNIEWSKI, C., ZHOU, Q., 2010. Ultrasonic enhancement of waste activated sludge hydrolysis and volatile fatty acids accumulation at pH 10.0. **Water Res.** 44 (11), 3329–3336.