



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Tratamento Biológico de Efluente Contendo Óleo Diesel e Gasolina

Rafael Bruno Vieira

Uberlândia-MG  
2012





UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Tratamento Biológico de Efluente Contendo Óleo Diesel e Gasolina

Rafael Bruno Vieira

Orientadora: Profa. Dr<sup>a</sup>. Vicelma Luiz Cardoso  
Co-orientador: Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Uberlândia como  
parte dos requisitos necessários à obtenção  
do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia-MG  
2012



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

---

V658t Vieira, Rafael Bruno, 1981-  
2012 Tratamento biológico de efluente contendo óleo diesel e gasolina  
/ Rafael Bruno Vieira. - 2012.  
144 f. : il.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.  
Coorientador: Eloízio Júlio Ribeiro.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Hidrocarbonetos - Biodegradação -  
Teses. 3. Petróleo - Biodegradação - Teses. I. Cardoso, Vicelma Luiz. II.  
Ribeiro, Eloízio Júlio, 1957- III. Universidade Federal de Uberlândia.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

---

CDU: 66.0



# Tratamento Biológico de Efluente Contendo Óleo Diesel e Gasolina

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química em 07/11/2012.

## BANCA EXAMINADORA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vicelma Luiz Cardoso  
Orientador - PPG-EQ/UFU

Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro  
Co-Orientador - PPG-EQ/UFU

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Miriam Maria Resende  
PPG-EQ/UFU

Dr<sup>a</sup>. Helisângela Almeida da Silva  
PNPD/UFU

Prof. Dr. André Luiz de Oliveira  
Engenharia Civil-UFU

Prof. Dr. Marlei Barboza Pasotto  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Fernando Jorge Santos de Oliveira  
(Petrobrás)



---

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus que me propiciou tudo que tenho.

Um agradecimento especial aos meus pais, João Batista e Santina, e aos meus irmãos Patrícia e Frederico pelo incentivo e palavras de conforto ao longo da minha vida.

Agradeço a Thamayne por me fazer a cada dia mais feliz, e por me dar tanto amor e carinho.

À Profa. Vicelma Luiz Cardoso pela orientação, pela total dedicação e oportunidade depositada, que se originou desde o começo da minha graduação.

Ao Prof. Eloízio Júlio Ribeiro pela ajuda e amizade construída durante todos estes anos.

À Profa. Miriam Maria de Resende pela cooperação e amizade.

Aos professores da FEQUI que contribuíram para a minha formação acadêmica, e pela convivência do dia a dia.

Aos meus colegas de laboratório pelo companheirismo nos bons e maus momentos e agradável convívio que me proporcionaram a amizade compartilhada, que nunca serão esquecidos.

Ao Engenheiro Édio José Alves pelo auxílio e colaboração na parte informática.

Aos funcionários da FEQUI: Roberta, Cléo, Silvino e Cecília, sempre dispostos a ajudar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida.

À CAPES e a FAPEMIG pela oportunidade a mim concedida de fazer parte do programa de pós-graduação e pelo apoio financeiro, sem o qual este projeto não poderia ser realizado.

Enfim, a todos que colaboraram para o bom desenvolvimento deste trabalho.



---

# SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>Simbologia</b>	<b>xix</b>
<b>Resumo</b>	<b>xxi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>7</b>
2.1 Vazamentos em Postos de Combustíveis . . . . .	7
2.2 Gasolina . . . . .	9
2.3 Óleo Diesel . . . . .	11
2.4 Biodegradabilidade das Frações BTEX . . . . .	12
2.5 Micro-organismos Capazes de Biodegradar Hidrocarbonetos . . . . .	14
2.6 Efeito de Fatores Físicos e Químicos na Biodegradação . . . . .	16
2.7 Limitações Metabólicas . . . . .	21
2.8 Coagulação e Floculação . . . . .	23
2.8.1 Mecanismos de Coagulação . . . . .	26

2.9	Cloreto Férrico . . . . .	27
2.10	Polieletrólito . . . . .	28
2.11	<i>Moringa oleifera</i> . . . . .	29
2.12	Quitosana . . . . .	30
2.13	Reator Batelada Sequencial . . . . .	33
2.14	Reator Contínuo . . . . .	35
2.14.1	Hidrodinâmica do Reator . . . . .	36
2.14.2	Parametros dos lodos ativados . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>41</b>
3.1	Matéria-Prima: Efluente Contaminado . . . . .	41
3.2	Fonte dos Micro-organismos Empregados . . . . .	42
3.3	Coagulantes . . . . .	43
3.3.1	Não-naturais . . . . .	43
3.3.2	Naturais . . . . .	43
3.3.2.1	Sementes de <i>Moringa oleifera</i> . . . . .	43
3.3.2.2	Preparação da Quitosana com HCl . . . . .	43
3.3.2.3	Preparação da Quitosana com Ácido Acético . . . . .	44
3.4	Adaptação das Culturas ao Efluente <i>in natura</i> . . . . .	44
3.5	Padronização dos Inóculos Utilizados nos Reatores . . . . .	44
3.6	Reator Batelada e Equipamento de <i>Jar Test</i> . . . . .	45
3.6.1	Reator Batelada . . . . .	45
3.6.2	Equipamento de <i>jar test</i> . . . . .	46
3.7	Testes Preliminares . . . . .	46
3.7.1	Quitosana em ácido acético . . . . .	46
3.8	Planejamento composto central . . . . .	47
3.8.1	1º Planejamento: Cloreto férrico e poliacrilamida . . . . .	48
3.8.2	2º Planejamento: <i>Moringa oleifera</i> . . . . .	50
3.8.3	3º Planejamento: Quitosana . . . . .	52

---

3.8.4 4º Planejamento: <i>Moringa oleifera</i> e Polieletrólito . . . . .	54
3.9 Operação do Reator Batelada Seqüencial (RBS) . . . . .	56
3.10 Reator Contínuo . . . . .	57
3.10.1 Reator e sedimentador . . . . .	57
3.10.2 Unidade Experimental . . . . .	57
3.10.3 Experimentos em sistema contínuo . . . . .	59
3.10.4 Paramêtros operacionais dos processos de lodo ativado . . . . .	60
3.10.5 Determinação do tempo de residência do reator . . . . .	61
3.11 Análises Quantitativas . . . . .	62
3.11.1 Análise de Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos . . . . .	62
3.11.2 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT) . . . . .	63
3.11.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) . . . . .	63
3.11.4 Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo(TPH) . . . . .	63
3.11.5 Quantificação do Crescimento de Biomassa . . . . .	64
3.11.6 Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR) . . . . .	64
3.11.7 Análises de turbidez . . . . .	65
3.11.8 Índice Volumétrico de Lodo (IVL) . . . . .	65
3.11.9 Quantificação celular . . . . .	66
<b>4 Resultados e Discussões</b> . . . . .	<b>67</b>
4.1 Cloreto Férrico e Polieletrólito . . . . .	67
4.1.1 Planejamento Composto Central Cloreto Férrico e Polieletrólito . . . . .	67
4.1.1.1 Análises dos resultados de IVL . . . . .	68
4.1.1.2 Analises dos resultados de remoção de turbidez . . . . .	71
4.1.1.3 Análises dos resultados de SOUR . . . . .	74
4.1.1.4 Análise Conjunta das Respostas . . . . .	77
4.1.2 Reator Batelada Sequencial (RBS) empregando cloreto férrico e poliacrilamida . . . . .	78
4.2 <i>Moringa oleifera</i> . . . . .	80
4.2.1 Planejamento Composto Central para a <i>Moringa Oleifera</i> . . . . .	80

4.2.1.1	Análises dos resultados de IVL . . . . .	81
4.2.1.2	Analises dos resutados de remoção de turbidez . . . . .	85
4.2.1.3	Analises dos resutados de SOUR . . . . .	89
4.2.1.4	Ánalise conjunta das variáveis . . . . .	92
4.2.2	Planejamento composto central <i>Moringa Oleifera</i> e Polieletrólito . .	94
4.2.2.1	Análises dos resutados de IVL . . . . .	94
4.2.2.2	Analises dos resutados de remoção de turbidez . . . . .	97
4.2.3	Reator Batelada Seqüencial Empregando <i>Moringa Oleifera</i> . . . . .	100
4.3	Quitosana . . . . .	102
4.3.1	Testes preliminares com Quitosana em Ácido Acético . . . . .	102
4.3.2	Planejamento Composto Central para a quitosana em HCl . . . . .	103
4.3.2.1	Análises dos resutados de IVL . . . . .	104
4.3.2.2	Análises dos resutados de Remoção de Turbidez . . . . .	106
4.3.2.3	Análises dos resutados de SOUR . . . . .	109
4.3.2.4	Análise conjunta das variáveis . . . . .	112
4.3.3	Reator Batelada Seqüencial Empregando Quitosana solubilizada em HCl . . . . .	114
4.3.4	Reator Batelada Seqüencial Empregando Quitosana solubilizada em Ácido Acético . . . . .	116
4.4	Reator contínuo . . . . .	118
4.4.1	Determinção do tempo de residênciа do reator . . . . .	118
4.4.2	Resultados do sistema contínuo . . . . .	119
4.4.2.1	Resultados do SSV . . . . .	119
4.4.2.2	Resultado de Remoção de TPH . . . . .	121
4.4.2.3	Resultado da Remoção de turbidez . . . . .	124
4.4.2.4	Resultados de pH . . . . .	126
4.4.2.5	Resumo dos valores obtidos e determinação dos parâmetros operacionais . . . . .	128

5.1	Conclusões . . . . .	131
5.2	Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	132
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>141</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>143</b>
	Curva de calibração para quantificação da DQO . . . . .	143



---

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Bases de distribuição. Fonte:(SINDICOM, 2012) . . . . .	2
2.1	Distribuição das áreas contaminadas cadastradas quanto a classificação de dezembro de 2011 (postos de combustíveis). Fonte: (CETESB, 2011) . . . . .	8
2.2	Constatações de técnicas de remediações implantadas-Dezembro 2011. Fonte: (CETESB, 2011) . . . . .	8
2.3	Constatações de técnicas de remediações implantadas-Dezembro 2011. Fonte: Cetesb . . . . .	12
2.4	Esquema da degradação de uma substância orgânica por um micro-organismo. Fonte: Mello, (2007). . . . .	21
2.5	Arvore e sementes da <i>Moringa oleifera</i> . . . . .	29
2.6	Estruturas da celulose, quitina e quitosana. . . . .	30
2.7	Estrutura da quitosana (DA: grau de deacilização). Fonte: (GUIBAL; ROUSSY, 2007). . . . .	31
2.8	Esquema da deacilização. . . . .	32
2.9	Distribuição do tempo de residência. . . . .	37
2.10	O processo de lodo ativado. . . . .	37
3.1	Lagoa mostrando a canaleta e o bocal de descarga do esfluente na mesma. . . . .	42
3.2	Localização das lagoas de esfluente da distribuidora de combustível na Fazenda Rio das Pedras, de onde foram obtidas as amostras dos solos. . . . .	43
3.3	Reator esquemático para o PCC e RBS . . . . .	45

3.4	rotâmetro . . . . .	46
3.5	Equipamento de <i>jar test</i> . . . . .	46
3.6	Etapas simplificadas das análises . . . . .	47
3.7	Reator Contínuo . . . . .	58
3.8	Sedimentador . . . . .	58
3.9	Esquema do sistema contínuo. . . . .	59
3.10	O processo de lodo ativado. . . . .	61
3.11	Distribuição do Tempo de Residência para um reator de mistura. . . . .	62
4.1	Distribuição dos resíduos em função dos preditos para o IVL, tendo como variáveis CF e CP. . . . .	70
4.2	Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis CF e CP. . . . .	70
4.3	Superfície de Reposta e curva de contorno para a resposta IVL como função da concentração de cloreto ferroso e poliacrilamida . . . . .	71
4.4	Distribuição dos resíduos em função dos preditos para a remoção de turbidez, tendo como variáveis CF e CP. . . . .	73
4.5	Valores preditos em função dos observados para a remoção de turbidez tendo como variáveis CF e CP. . . . .	73
4.6	Superfície de Reposta e curva de contorno para a resposta remoção de turbidez como função da concentração de cloreto ferroso e poliacrilamida . .	74
4.7	Distribuição dos resíduos em função dos preditos para o SOUR, tendo como variáveis CF e CP. . . . .	76
4.8	Valores preditos em função dos observados para o SOUR, tendo como variáveis CF e CP. . . . .	76
4.9	Superfície de Reposta e curva de contorno para a resposta SOUR como função da concentração de cloreto ferroso e poliacrilamida . . . . .	77
4.10	Curva de contorno para as respostas IVL, turbidez e SOUR como função da concentração de cloreto ferroso e poliacrilamida. . . . .	78
4.11	Concentração de SSV e remoção de TPH como função nos ciclos do RBS para as variáveis CF e CP . . . . .	79
4.12	Distribuição dos em função dos valores preditos para o IVL, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo. . . . .	83
4.13	Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo. . . . .	83

4.14 Resposta do IVL em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e tempo de secagem ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C. . . . .	84
4.15 Resposta do IVL em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e temperatura de ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos. . . . .	84
4.16 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para a remoção de turbidez, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo. . . . .	86
4.17 Valores preditos em função dos observados para a remoção de turbidez, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo. . . . .	87
4.18 Resposta da RT em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e tempo ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C. . . . .	88
4.19 Resposta da RT em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos. . . . .	88
4.20 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o SOUR, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo. . . . .	90
4.21 Valores preditos em função dos observados para o SOUR, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo. . . . .	90
4.22 Resposta do SOUR em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e tempo ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C. . . . .	91
4.23 Resposta do SOUR em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos. . . . .	91
4.24 Resposta do IVL, RT e SOUR em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e tempo de secagem ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C. . . . .	93
4.25 Resposta do IVL, RT e SOUR em função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos. . . . .	93
4.26 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o IVL, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> e de polieletrólico. . . . .	96
4.27 Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> e de polieletrólico. . . . .	96
4.28 Superfície de Reposta e curva de contorno para a resposta IVL como função da concentração de <i>Moringa oleifera</i> e polieletrólico . . . . .	97
4.29 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para a turbidez, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> e de polieletrólico. . . . .	99
4.30 Valores preditos em função dos observados para a turbidez, tendo como variáveis concentração de <i>Moringa oleifera</i> e de polieletrólico. . . . .	99
4.31 Remoção de turbidez em função de CM e CP. . . . .	100

4.32 Remoções de COT e concentração de SSV como função dos ciclos no RBS para a concentração de <i>Moringa oleifera</i> de 6 g/L sem secagem. . . . .	101
4.33 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o IVL, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl. . . . .	105
4.34 Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl. . . . .	105
4.35 Resposta do IVL em função da concentração de Quitosana e HCl. . . . .	106
4.36 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para a RT, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl. . . . .	108
4.37 Valores preditos em função dos observados para a RT, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl. . . . .	108
4.38 Resposta do RT em função da concentração de Quitosana e HCl. . . . .	109
4.39 Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o SOUR, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl. . . . .	111
4.40 Valores preditos em função dos observados para o SOUR, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl. . . . .	111
4.41 Resposta do SOUR em função da concentração de Quitosana e HCl. . . . .	112
4.42 Curva de contorno para as respostas IVL, RT e SOUR como função da concentração de quitosana e HCl. . . . .	113
4.43 Remoções de COT e concentração de SSV como função dos ciclos no RBS na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em HCl 0,25 mol/L. . . . .	115
4.44 Remoções de COT e concentração de SSV como função dos ciclos no RBS na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em ácido acético 5%. . . . .	117
4.45 distribuição F(t) versus tempo. . . . .	119
4.46 Resultados de SSV para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	120
4.47 Resultados de SSV para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	120
4.48 Resultados de SSV para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	121
4.49 Resultados de remoção de TPH para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	122
4.50 Resultados de remoção de TPH para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	122

---

4.51 Resultados de remoção de TPH para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	123
4.52 Resultados de remoção de turbidez para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	124
4.53 Resultados de remoção de turbidez para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	125
4.54 Resultados de remoção de turbidez para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	125
4.55 Resultados de pH para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	126
4.56 Resultados de pH para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	127
4.57 Resultados de pH para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b). . . . .	127
A.1 Calibração da DQO . . . . .	144



---

## LISTA DE TABELAS

2.1	Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina . . . . .	10
2.2	Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos. . . . .	11
2.3	Padrões de descarga dos compostos BTEX . . . . .	14
2.4	Propriedades do Cloreto Férrico. . . . .	27
2.5	Principais propriedades da quitosana em relação ao seu uso em aplicações de tratamentos de águas e efluentes. . . . .	31
3.1	Composição do meio inorgânico . . . . .	41
3.2	Caracterização do efluente antes e após a correção nas concentrações de nutrientes. . . . .	42
3.3	Valores reais e níveis codificados para a concentração de cloreto férrico e poliacrilamida no Planejamento composto central. . . . .	49
3.4	Valores reais e codificados do 1º Planejamento Composto Central. . . . .	50
3.5	Valores reais e seus respectivos níveis codificados para a concentração de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo de secagem. . . . .	51
3.6	Valores reais e codificados do 2º Planejamento composto central. . . . .	52
3.7	Variáveis reais e seus respectivos níveis para a concentração de quitosana e HCl. . . . .	53
3.8	Valores reais e codificados do 3º Planejamento composto central. . . . .	54
3.9	Variáveis reais e seus respectivos níveis codificados para a concentração de <i>Moringa oleifera</i> e polieletrólico. . . . .	55

3.10	Valores reais e codificados do 4º Planejamento composto central. . . . .	56
3.11	Etapas dos experimentos do sistema contínuo. . . . .	60
4.1	Resultados de IVL, remoção de turbidez e SOUR em diferentes condições experimentais de concentrações de cloreto férrego e poliacrilamida aniónica, de acordo com a matriz do PCC. . . . .	68
4.2	Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 1º Planejamento. .	69
4.3	Resultados da regressão múltipla para a remoção de turbidez, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 1º Planejamento. . . . .	72
4.4	Resultados da regressão múltipla para o SOUR, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 1º Planejamento.	75
4.5	Valores de SOUR no fim de cada ciclo do RBS. . . . .	80
4.6	Resultados de IVL, RT e SOUR em diferentes condições experimentais de concentrações de <i>Moringa oleifera</i> , temperatura e tempo de secagem, de acordo com a matriz do PCC. . . . .	81
4.7	Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 2º planejamento. .	82
4.8	Resultados da regressão múltipla para a RT, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 2º planejamento. .	85
4.9	Resultados da regressão múltipla para o SOUR, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 2º planejamento.	89
4.10	Resultados de IVL e RT em diferentes condições experimentais de concentrações de <i>Moringa oleifera</i> e polieltrólito, de acordo com a matriz do 4º PCC. . . . .	94
4.11	Resultados da regressão múltipla para o IVL, com as variáveis significativas e seus respectivos parâmetros e níveis de significância. . . . .	95
4.12	Resultados da regressão múltipla para a turbidez, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância. . . . .	98
4.13	Contagem celular em cada ciclo de operação (no início e fim) e valores de SOUR no fim de cada ciclo no RBS. . . . .	102
4.14	Resultados de IVL, Remoção de Turbidez e valores de DQO em diferentes condições experimentais de concentrações de quitosana, de acordo com os testes preliminares. . . . .	102
4.15	Resultados de IVL e SOUR em diferentes condições experimentais de concentrações de quitosan e HCl, de acordo com a matriz do PCC. . . . .	103

4.16 Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância. . . . .	104
4.17 Resultados da regressão múltipla para a RT, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância. . . . .	107
4.18 Resultados da regressão múltipla para o SOUR, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância. . . . .	110
4.19 Contagem celular em cada ciclo de operação (no início e fim) e valores de SOUR no fim de cada ciclo no RBS, na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em HCl 0,25 mol/L. . . . .	116
4.20 Contagem celular em cada ciclo de operação (no início e fim) e valores de SOUR no fim de cada ciclo no RBS, na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em ácido acético 5%. . . . .	117
4.21 Resultados finais para o sistema contínuo no tempo de residência de 2, 3 e 4 dias. . . . .	129



---

## SIMBOLOGIA

Os principais símbolos utilizados neste trabalho foram:

<i>CF</i>	- Concentração de Cloreto Férrico	$M^1L^{-3}T^0$
<i>CHCl</i>	- Concentração de Ácido Clorídrico	$M^1L^{-3}T^0$
<i>CMO</i>	- Concentração de <i>M. oleifera</i>	$M^1L^{-3}T^0$
<i>COT</i>	- Carbono Orgânico Total	$M^1L^{-3}T^0$
<i>CP</i>	- Concentração de Polieletrólito	$M^1L^{-3}T^0$
<i>CQ</i>	- Concentração de Quitosana	$M^1L^{-3}T^0$
<i>DQO</i>	- Demanda Química de Oxigênio	$M^1L^3T^0$
<i>IVL</i>	- Índice Volumétrico de lodo	$M^{-1}L^{-3}T^0$
<i>NTU</i>	- nephelometric turbidity unit	$M^0L^0T^0$
<i>PCC</i>	- Planejamento Composto Central	$M^0L^0T^0$
<i>RBS</i>	- Reator Batelada Sequencial	$M^0L^0T^0$
<i>RT</i>	- Remoção de Turbidez	$M^0L^0T^0$
<i>SOUR</i>	- Taxa Específica de Consumo de Oxigênio	$M^0L^0T^{-1}$
<i>SSV</i>	- Sólidos Suspensos Voláteis	$M^1L^{-3}T^0$
<i>TES</i>	- Temperatura de Secagem	$M^0L^0T^0\Theta^1$
<i>TIS</i>	- Tempo de Secagem	$M^0L^0T^1$
<i>TPH</i>	- Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	$M^1L^{-1}T^0$
<i>TRH</i>	- Tempo de Residência Hidráulica	$M^0L^0T^1$
<i>TR</i>	- Tempo de Residência	$M^0L^0T^1$
<i>UFC</i>	- Unidade Formadora de Colônias	$M^0L^0T^0$



---

## RESUMO

As indústrias petrolíferas lidam diariamente com problemas referentes à contaminação por derivados de petróleo. Com uma elaborada logística de distribuição de combustíveis líquidos para o mercado consumidor, as indústrias petrolíferas lidam com problemas relacionados ao carregamento dos caminhões, nesta etapa eventualmente podem ocorrer derrames dos combustíveis, que acarreta na geração de resíduos (efluentes). O efluente gerado nestes locais geralmente apresenta uma elevada carga orgânica, pelo fato de apresentarem hidrocarbonetos constituintes da gasolina e do óleo diesel, promovendo contaminação dos sistemas (água e/ou solo). Uma das alternativas de tratamento desse efluente é a utilização de culturas mistas, pois estes micro-organismos são capazes de proporcionar a eliminação ou diminuição significativa da carga poluidora que possa estar presente em solo ou em meio líquido. Entretanto, a utilização de cultura mista no processo, apresenta dificuldades na formação de flocos, comprometendo a sua sedimentabilidade. Como uma alternativa a este problema, esta pesquisa estudou a utilização de cloreto férreo em combinação com um polieletrólico aniónico e de coagulantes naturais (*Moringa oleifera* e quitosana), na sedimentação dessa cultura na biodegradação de hidrocarbonetos presentes em efluente contaminado por óleo diesel e gasolina, assim como, a biodegradação de efluente contaminado com hidrocarbonetos em processo contínuo. Foram realizados 4 planejamentos compostos centrais (PCC), tendo como variáveis do primeiro PCC, concentração de cloreto férreo e concentração de polieletrólico, o segundo variou a concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e o tempo de secagem das sementes. O terceiro variou a concentração de *Moringa oleifera* e de polieletrólico e, o quarto, variou a concentração de quitosana e a concentração do ácido clorídrico. As respostas monitoradas foram índice volumétrico de lodo (IVL), remoção de turbidez (RT) e taxa específica de consumo de oxigênio (SOUR). Foram realizados reatores batelada sequenciais (RBS) para verificar a biodegradação com as melhores condições obtidas em cada um dos PCCs. Os resultados indicaram que o melhor coagulante foi a quitosana na concentração de 50 mg/L solubilizada em HCl 0,25N. Verificou-se que após 5 ciclos no RBS, utilizando quitosana como coagulante, os resultados indicaram que a remoção de carbono orgânico total (TOC) aumentou de 77% para 82%, enquanto os sólidos suspensos voláteis (SSV) aumentou de 1,4 g/L para 2,25 g/L, a remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) aumentou de 75% para 81% e não foi verificado redução na quantidade de células vivas, como ocorreu com a *Moringa oleifera*, mostrando que a quitosana foi um coagulante eficiente. Com a

concentração otimizada de quitosana (50 mg/L) solubilizada em HCl 0,25 mol/L foi realizado os experimentos em processo contínuo, foram monitorados o tempo de residência de 2, 3 e 4 dias em regimes com e sem aeração. Os melhores resultados obtidos foram no tempo de residência de 4 dias com aeração, apresentando remoções de turbidez de 95%, remoções de TPH de 75% no reator e de 94% no clarificado e um SSV no reator em 30 dias de operação de 1,8 g/L. Estes resultados foram interessantes, pois torna o processo de tratamento de efluente contaminado com hidrocarbonetos aplicável, sustentável e ambientalmente correto.

**Palavras chaves:** Biodegradação, *Moringa oleifera*, quitosana, reator contínuo.

---

## ABSTRACT

The oil industry deal daily with issues related to contamination by petroleum products. With an elaborate logistics distribution of liquid fuels to the consumer market, the oil companies deal with problems related to truck loading, this step can occur any spills of fuels, which results in the generation of waste (effluent). The effluent generated at these sites generally has a high organic load, because they had hydrocarbon constituents of gasoline and diesel oil, promoting contamination of the systems (water and or soil). An alternative treatment of this effluent is the use of mixed cultures, since these microorganisms are capable of providing the elimination or significant reduction of the pollution load which may be present in soil or in a liquid medium. However, the use of mixed cultures in the process presents difficulties in forming flakes, compromising its settleability. As an alternative to this problem, this study investigated the use of ferric chloride in combination with an anionic polyelectrolyte and coagulant natural (*Moringa oleifera* and chitosan) in the settling of a mixed culture, which was used for the biodegradation of hydrocarbons present in effluent contaminated with diesel oil and gasoline, as well as the biodegradation of hydrocarbon contaminated effluent in a continuous process. Biodegradation was evaluated in four central composite designs (CCD), having as variables the first CCD: ferric chloride and polyelectrolyte concentrations, the second ranged concentration of *Moringa oleifera*, temperature and the drying time of seed. The third *Moringa oleifera* and polyelectrolyte concentrations and the fourth, varying the chitosan and hydrochloric acid concentrations. The responses monitored in CCD experiments included the sludge volume index (SVI), turbidity, and specific rate of oxygen uptake (SOUR). Subsequently, biodegradation was monitored in a sequencing batch reactor (SBR) to determine the biodegradability under the best conditions obtained in each of the CCDs. The results indicated that the better coagulant was chitosan in concentration of 50 mg/L solubilized in HCl 0.25 N. The results indicated that within five cycles, total organic carbon (TOC) removal increased from 77% to 82%, while the volatile suspended solids (VSS) increased from 1.4 to 2.25 g/L, total petroleum hydrocarbon (TPH) removal increased from 75% to 81% and has not been verified reduction in the amount of living cells, as occurred with the *Moringa oleifera*, showing that chitosan was an effective coagulant. With the optimized chitosan concentration (50 mg/L) solubilized in 0.25 mol/L of HCl, was conducted experiments on continuous process were monitored residence time of 2, 3 and 4 days in schemes with and without aeration. The best results were obtained at residence time of 4 days with

aeration, with turbidity removal of 95% and TPH removal 75% in the reactor and 94% in the clarified and SSV in the reactor within 30 days of operation was 1.8 g/L. These results were interesting because it makes the process of treating wastewater contaminated with hydrocarbons applicable, sustainable and environmentally friendly.

**Key words:** Biodegradation, *Moringa oleifera*, quitosana, contínuos reactor.

---

---

# CAPÍTULO 1

---

## Introdução

As indústrias petrolíferas lidam diariamente com problemas referentes a vazamentos, derrames e acidentes durante as etapas do processo: exploração, refino, transporte, e operações de armazenamento de petróleo e seus derivados, que têm como consequência a contaminação do meio ambiente. No Brasil, o transporte de combustíveis líquidos para o mercado consumidor inicia-se quando estes deixam as refinarias em direção as bases primárias das distribuidoras através de dutos e destas é transferido por via ferroviária para as bases secundárias que atendem às regiões mais distantes dos grandes centros.

Uma base de distribuição é a instalação com facilidades necessárias ao recebimento de combustíveis, ao armazenamento, mistura, embalagem e distribuição, em uma dada área de mercado. As bases de distribuição representam os centros de distribuição de combustíveis, e assumem o papel da armazenagem de produtos das distribuidoras. A distinção entre bases primárias e secundárias está no ponto de origem do produto. Caso a fonte supridora seja uma refinaria ou terminal, a base é classificada como primária. Caso a fonte de suprimento seja uma base primária da distribuidora, a base é classificada como secundária (SOARES et al., 2003).

No transporte das bases para os consumidores são utilizadas rodovias e hidrovias, estas somente em alguns casos especiais como no norte do Brasil.

A localização de uma base primária é normalmente ao lado de uma refinaria, mas, assim como a secundária, podem ser localizada em cidades com um grande mercado regional e que não possuam refinarias (GONCALVES, 2012). A Figura 1.1 mostra as bases

de distribuição de combustíveis operantes no Brasil.

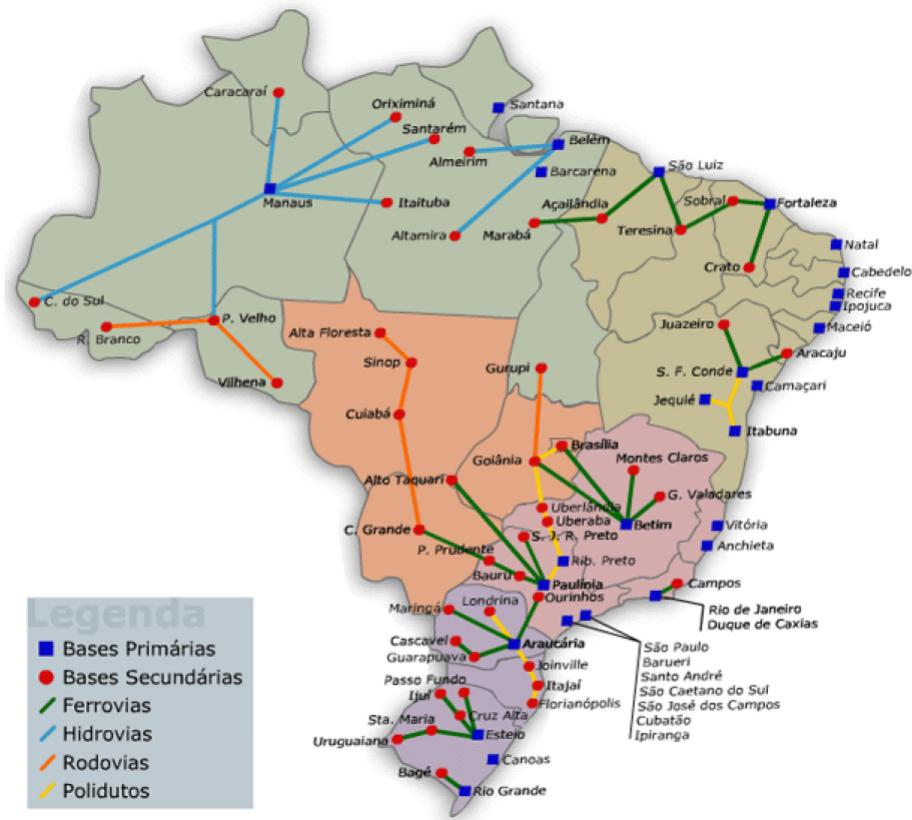


Figura 1.1: Bases de distribuição. Fonte:(SINDICOM, 2012)

Com base nesta logística de distribuição um dos pontos de destaque é o carregamento dos caminhões, nesta etapa eventualmente podem ocorrer derrames dos combustíveis, que acarreta na geração de resíduos (efluentes). O efluente gerado nestes locais geralmente apresenta uma elevada carga orgânica, pelo fato de apresentarem hidrocarbonetos constituintes da gasolina e do óleo diesel, promovendo contaminação dos sistemas (água e/ou solo). Este tipo de efluente também pode ser gerado durante o abastecimento de automóveis em postos de combustíveis.

Dados da Cetesb (2011) destacam os postos de combustíveis como sendo a principal atividade poluidora com 3217 registros (78% do total), seguidos das atividades industriais com 577 (14%), das atividades comerciais com 179 (4%), das instalações para destinação de resíduos com 121 (3%) e dos casos de acidentes, agricultura e fonte de contaminação de origem desconhecida com 37 (1%). Estes dados mostram o problema ambiental que os postos de combustíveis têm gerado.

A utilização de culturas puras (bactérias, leveduras ou fungos filamentosos) e mistas em processos de descontaminação de efluentes contaminados por petróleo e seus derivados vêm sendo uma alternativa tecnológica bastante promissora, já que por muitas vezes estes micro-organismos são capazes de proporcionar a eliminação ou diminuição significativa

da carga poluidora que possa estar presente em solo ou em meio líquido (BIELECKA et al., 2002; LAKHA et al., 2005; TOWNSEND et al., 2004; GOGOI et al., 2003; GRISHCHENKOV et al., 2000; DÍAZ et al., 2000).

Para diversos autores a degradação de vários hidrocarbonetos torna-se possível com a utilização de culturas mistas, sugerindo a cooperação de bactérias e leveduras na degradação (DAVIES; WESTLAKE, 1978). Para estes autores as bactérias executam melhor a degradação de hidrocarbonetos quando se encontram em culturas mistas. Segundo Kataoka (2001) o produto metabólico pode ser degradado por uma outra espécie e o ataque de outros micro-organismos pode levar a uma completa degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um micro-organismo capaz de degradá-lo totalmente. O consórcio proporciona ou promove a degradação e até mesmo a mineralização de substâncias compostas de uma grande variedade de hidrocarbonetos, o que segundo Robinson et al. (1990), não seria possível com a utilização de uma cultura pura. Deste modo, estudos realizados com cultura mista possuem vantagens sobre estudos realizados com cultura pura.

O estudo de efluente contaminado com hidrocarbonetos, neste grupo de pesquisa, iniciou-se com Vieira (2004). Este trabalho iniciou os estudos preliminares de avaliação da biodegradação de efluente sintético contendo óleo diesel e gasolina empregando cultura mista. A cultura mista empregada neste estudo foi isolada de uma lagoa contaminada por derivados de petróleo (óleo diesel e gasolina) denominada de  $C_1$ , e o efluente sintético empregado era composto de meio inorgânico contendo como fonte de carbono óleo diesel e gasolina mantendo a mesma relação 1:1 (v/v) destes combustíveis. Neste primeiro estudo foi realizado uma nova adaptação da cultura, otimização das concentrações ideais de contaminantes (óleo diesel e gasolina - relação 1:1 (v/v) e da concentração de nitrogênio (utilizando uréia para correção do nitrogênio) e também estudou-se a biodegradabilidade da mistura óleo diesel e gasolina em função do tempo com aumento de escala de 1:16.

Posteriormente, Vieira (2008) realizou-se um estudo mais avançado de biotratamento de efluente contaminado por hidrocarbonetos de petróleo empregando durante a sua re-realização efluente *in natura*. Foi utilizada a cultura mista  $C_1$  (oriunda do primeiro estudo em 2004) previamente adaptada ao efluente contendo óleo diesel e gasolina. Isolou-se e identificou-se os micro-organismos mais abundantes presentes nesta cultura mista; avaliou-se o comportamento cinético da biodegradação do efluente de distribuidora de combustíveis, empregando a cultura mista  $C_1$ ; estudou-se a substituição do extrato de levedo (utilizado como suplemento do meio) em efluente por levedura cervejeira autolizada (LCA); estabeleceu-se as melhores condições de concentração de nutrientes (nitrogênio e fósforo) utilizando fertilizantes a base de nitrato de amônia e superfosfato simples e concentração de inóculo utilizando planejamento composto central (PCC), em sistema

batelada empregando reator com 5L de volume útil; otimizou-se o tempo de aeração e o nível de agitação, empregando um planejamento composto central (PCC), em sistema batelada com reatores de 5L de volume útil e comparou-se o desempenho da cultura mista sob condições de aeração contínua, sem aeração e com aeração intermitente, nas condições otimizadas de nutrientes, inóculo e agitação.

Apesar de atualmente, nos processos de tratamento de resíduos com hidrocarbonetos ser predominante as tecnologias aeróbias (embora efetivas, apresentam custos elevados por conta do suprimento de oxigênio) comparativamente com os processos anaeróbios, os resultados obtidos por Vieira et al. (2007) nos estudos de biodegradação de efluentes contaminados com gasolina e óleo diesel empregando a aeração intermitente como uma alternativa ao processo com aeração contínua, mostrou-se como uma opção interessante tanto economicamente como em termos de remoção de hidrocarbonetos. Mas, o observado por este autor foi que a cultura mista  $C_1$  empregada no processo, com aeração intermitente, apresentava dificuldades na formação de flocos, comprometendo a sua sedimentabilidade. Entretanto, apresentou valores na remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) de 76% em 3 dias de operação. Essa dificuldade ocorreu devido à necessidade de agitação vigorosa no processo. A agitação era alta devido a presença de chicanas no reator, pois sem as mesmas, não ocorreria a homogeneização rápida da gasolina e do óleo diesel no efluente, o que dificultava o contato das fases e comprometeria a remoção de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH).

Como uma alternativa a este problema, (VIEIRA, 2009) avaliou a sedimentação da cultura mista ( $C_1$ ), utilizada no tratamento de efluentes contaminados com óleo diesel e gasolina, empregando cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes. Para selecionar o melhor coagulante foi desenvolvido um PCC para realização dos experimentos em equipamento de *jar test*.

Os resultados obtidos mostraram que a melhor relação coagulante foi empregando cloreto férrico. Nesta condição o SOUR apresentou resultados de 58,255 mgO<sub>2</sub>/gSSV.h e o valor do IVL foi de aproximadamente 100 mL/g.

Neste contexto, o objetivo geral desta tese foi avaliar alternativas à utilização de coagulantes inorgânicos empregando coagulantes naturais (quitosana e *Moringa oleifera*), avaliar a biodegradação de efluente contaminado com óleo diesel e gasolina utilizando a cultura mista  $C_1$  em sistemas de reator batelada seqüencial (RBS) e as melhores condições encontradas no RBS foram empregadas no sistema contínuo. Os objetivos específicos foram:

1. Avaliar a sedimentação da cultura mista  $C_1$  com a adição de agentes coagulantes não naturais ( $FeCl_3$  e poliacrilamida aniónica) e coagulantes orgânicos (*Moringa oleifera*

e quitosana), empregando planejamento composto central (PCC), utilizando como resposta o IVL, turbidez e SOUR;

2. Verificar a influência na remoção de TPH após a utilização da cultura mista  $C_1$  em 5 ciclos sucessivos de processo de biodegradação de efluente contaminado com óleo diesel e gasolina, empregando um reator batelada seqüencial (RBS), para os três coagulantes avaliados;
3. Testar o processo de biodegradação em reator contínuo nas condições operacionais otimizadas obtidas no PCC e que apresentaram melhores resultados no RBS.

A partir do estudo de Vieira (2004), quando a cultura mista foi empregada pela primeira vez nos processos de tratamento de efluentes contaminados por derivados de petróleo foram publicados os seguintes artigos.

- Vieira, R.B. ; Vieira, P.A. ; Cardoso, S.L. ; Ribeiro, E.J. ; Cardoso, V.L. . Sedimentation of mixed cultures using natural coagulants for the treatment of effluents generated in terrestrial fuel distribution terminals. *Journal of Hazardous Materials* (Print), v. 231-232, p. 98-104, 2012.
- Vieira, R.B. ; Vieira, P.A. ; Ribeiro, E.J. ; Cardoso, V.L. . The sedimentation of mixed cultures used in the treatment of effluents generated from terrestrial fuel distribution terminals. *Journal of Hazardous Materials* (Print), v. 184, p. 177-183, 2010.
- Vieira, P.A. ; Vieira, R.B. ; Faria, S. ; Ribeiro, E.J. ; Cardoso, V.L. . Biodegradation of diesel oil and gasoline contaminated effluent employing intermittent aeration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1366-1372, 2009.
- Vieira, P. A. ; Faria, S. ; Vieira, Rafael Bruno ; França, F. P. ; Cardoso, V. L. . Statistical analysis and optimization of nitrogen, phosphorus, and inoculum concentrations for the biodegradation of petroleum hydrocarbons by response surface methodology. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 25, p. 427-438, 2009.
- Vieira, P ; Vieira, R ; De França, F ; Cardoso, V . Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 52-59, 2007.



---

---

## CAPÍTULO 2

---

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Vazamentos em Postos de Combustíveis

De acordo com a Cetesb a origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento e/ou desrespeito dos procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos. A Resolução do CONAMA nº 273 considera:

- que toda instalação e sistema de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configura-se como empreendimento potencialmente e parcialmente poluidor e gerador de acidentes ambientais;
- que os vazamentos de derivados de petróleo e outros combustíveis podem causar contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, do solo e do ar, entre outros.

No estado de São Paulo houve um aumento de áreas contaminadas de 255 no ano de 2002 para 4131 no ano de 2012, sendo 3217 (78% do total) decorrentes de postos de combustíveis (CETESB, 2011).

A Figura 2.1 mostra a distribuição das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, com vazamentos originados a partir de postos de combustíveis. Observa-se que do total

## 2.1. Vazamentos em Postos de Combustíveis

das áreas cadastradas 1403 ou 44% do total encontram-se contaminadas, 20% estão em processos de monitoramento para reabilitação, 30% estão contaminadas sob investigação e 6% estão reabilitadas.

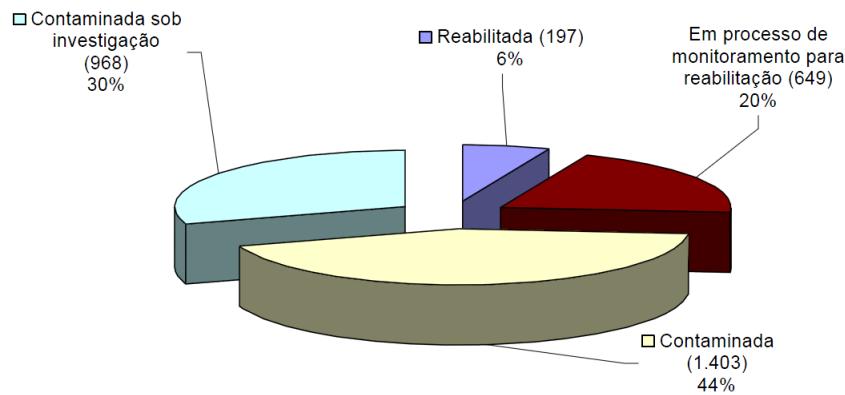


Figura 2.1: Distribuição das áreas contaminadas cadastradas quanto a classificação de dezembro de 2011 (postos de combustíveis). Fonte: (CETESB, 2011)

As técnicas empregadas na remediação estão apresentadas na Figura 2.2. Das 2218 áreas que se encontram em remediação, nas quais mais de uma técnica pode ter sido empregada, nota-se que em apenas 42 áreas foram empregadas a técnica de biorremediação.

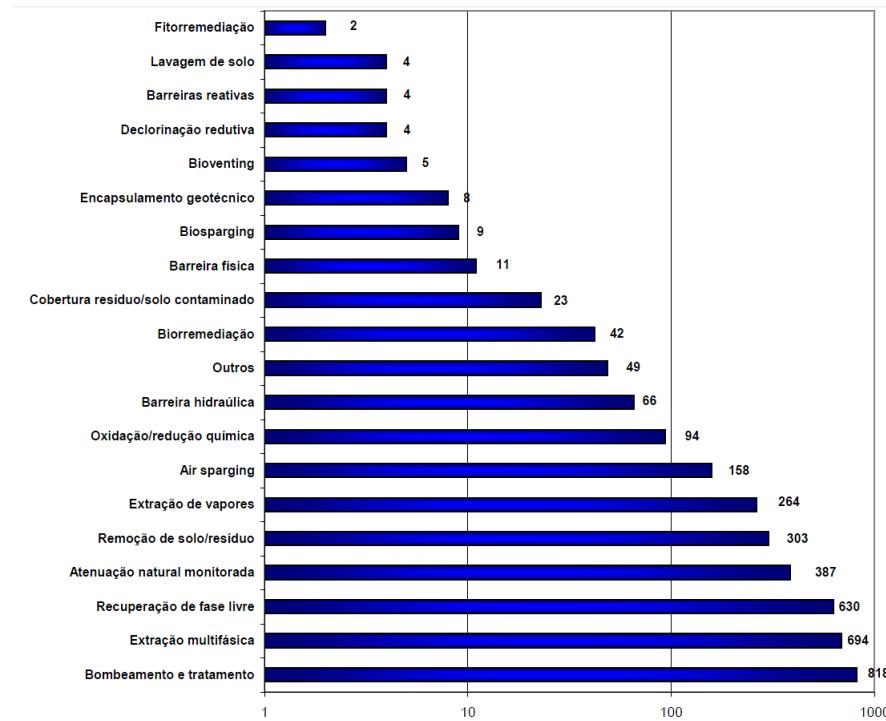


Figura 2.2: Constatações de técnicas de remediações implantadas-Dezembro 2011. Fonte: (CETESB, 2011)

## 2.2 Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais leves do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono).

Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C.

A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butano e olefinas), dentre outros (PETROBRÁS, 2012a). Observa-se na Tabela 2.1 os principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina básica.

Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática, e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados. Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias dotadas de vários processos de refino, são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas desses hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho nos motores.

Uma gasolina para consumo é constituída pela mistura de dois, três ou mais componentes obtidos nesses diferentes processos de refino, podendo ainda receber a adição de outros compostos como o tolueno ou xileno, etanol, além de outros aditivos especiais com finalidades específicas, entre os quais podemos citar antioxidantes, antidentalantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes, etc (IBP, 2012).

Com relação à composição, os compostos aromáticos (BTEX) perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa), enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior, como mostra a Tabela 2.2 (TIBURTIUS et al., 2004).

A fração aromática da gasolina constituída por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xile-

Tabela 2.1: Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina

Constituintes	Processo de Obtenção	Faixa de Ebulação (C°)
Butano	destilação e processos de transformação	zero
Isopentano	destilação, processos de transformação, isomerização	27
Alcoilada	alcoilação	40 - 150
Nafta leve de destilação	destilação	30 - 120
Nafta pesada de destilação	destilação	90 - 220
Hidrocraqueada	hidrocraqueamento	40 - 220
Craqueada	craqueamento	40 - 220
cataliticamente	catalítico	
Polímera	polimerização de olefinas	60 - 220
Craqueada termicamente	coqueamento retardo	30 - 150
Reformada	reforma catalítica	40 - 220

Fonte: (PETROBRÁS, 2012a).

nos (BTEX) é considerada de maior interesse pelas Agências Reguladoras porque esses compostos são relativamente solúveis, tóxicos e comprometem a saúde humana.

O benzeno é considerado carcinogênico e o tolueno e os xilenos são considerados tóxicos sistêmicos. A gasolina brasileira ainda recebe a adição de 20-26% de álcool etílico anidro para aumentar sua octanagem, melhorando suas características antidetonantes. Seu uso reduz em 40% a emissão de CO e hidrocarbonetos no ar, contribuindo desta forma para a redução da poluição atmosférica (CUNHA et al., 2008).

Embora consideráveis progressos tenham sido feitos para compreender muitos fatores hidrogeoquímicos que afetam a migração e biodegradação do BTEX em aquíferos, pouca atenção tem sido dada a como as diferenças na formulação da gasolina afeta os processos

de atenuação natural.

A probabilidade de encontrar etanol em locais contaminados por BTEX está aumentando e uma melhor compreensão dos efeitos do etanol sobre a biodegradação do BTEX é necessário para melhorar as nossas capacidades de avaliação de riscos e remediação (LOVANH et al., 2002).

Tabela 2.2: Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.

Composto	Solubilidade em Água (mg/L)	$\log K_{DW}^a$
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

$K_{DW}^a$ : coeficiente de partição octanol – água. Fonte: (TIBURTIUS et al., 2004).

## 2.3 Óleo Diesel

O óleo diesel é um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (PETROBRÁS, 2012b). O óleo diesel é um combustível de composição complexa, constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, etc. Estes hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono, normalmente, sendo mais pesados do que aqueles que compõem a gasolina. É um líquido volátil, inflamável e de odor característico (PETROBRÁS, 2012b).

A partir do refino do petróleo obtém-se, pelo processo inicial de destilação atmosférica, entre outras, as frações denominadas de óleo diesel leve e pesado, básicas para a produção de óleo diesel. A elas podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querossene e o gasóleo leve de vácuo resultando no produto conhecido como óleo diesel. A incorporação destas frações e de outras obtidas por outros processos de refinação, dependerá da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor. O atual modelo energético brasileiro é apoiado entre outros pontos, no transporte de cargas em motores diesel, por via rodoviária, em detrimento do transporte ferroviário, fluvial ou cabotagem. Isso faz com que o óleo diesel seja o derivado propulsor do refino em nosso país. Para atender o suprimento do mercado nacional de derivados, com qualidade requerida e com

custos competitivos, a Petrobras opera suas refinarias priorizando a produção de diesel (PETROBRÁS, 2012b).

## 2.4 Biodegradabilidade das Frações BTEX

Os hidrocarbonetos são substâncias orgânicas em que as moléculas são compostas por carbono e hidrogênio, sendo classificadas em hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos. Os hidrocarbonetos alifáticos são divididos em cadeias lineares, ramificadas e os cicloalcanos.

Já os hidrocarbonetos aromáticos são aqueles que possuem em sua estrutura um ou mais anéis aromáticos, sendo caracterizados por duplas ligações alternadas. Entre os hidrocarbonetos aromáticos temos os compostos BTEX que é uma classe de hidrocarbonetos monoaromáticos, como apresentado na Figura 2.3.

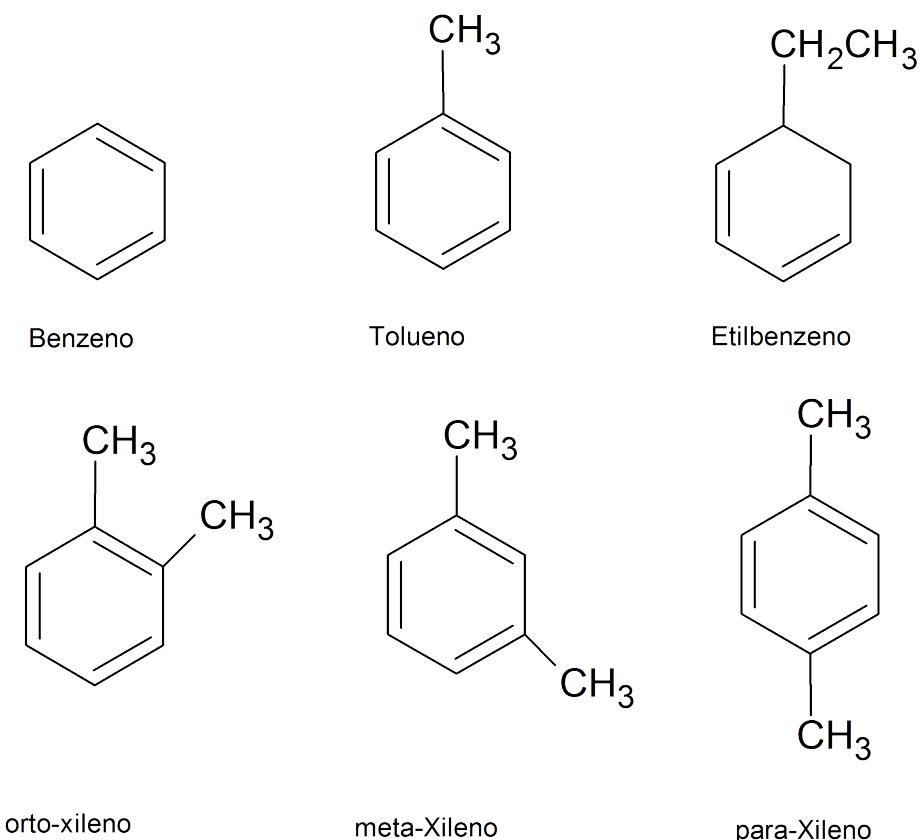


Figura 2.3: Constatações de técnicas de remediações implantadas-Dezembro 2011. Fonte: Cetesb

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três isômeros de xileno (BTEX) são comuns poluentes das águas subterrâneas, geralmente associados com o desprendimento da gasolina

(LOVANH et al., 2002). Todos os seis compostos de BTEX podem causar depressão no sistema nervoso central e exposição crônica ao benzeno pode causar leucemia.

Os BTEX estão presentes em combustíveis como a gasolina e em menor quantidade no óleo diesel. Estes compostos apresentam maior solubilidade em água que os outros constituintes de combustíveis automotivos, portanto, são os contaminantes que estarão em maior quantidade na água subterrânea quando os poluentes atingirem o lençol freático, e devido aos efeitos maléficos à saúde humana causados por esses compostos é de fundamental importância estudar a capacidade de micro-organismos promoverem a sua degradação (MARIANO, 2006).

Muitos autores tem demonstrado que benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) podem ser degradados em bateladas anóxicas contendo efluente contaminado. Usando contaminantes como substrato para energia e crescimento, os micro-organismos convertem os contaminantes em produtos inofensivos, principalmente em  $CO_2$ , massa de células, sais inorgânicos e água. Na ausência de oxigênio, micro-organismos anaeróbicos crescem com aceptores elétricos alternativos como nitrato, sulfato, ferro e  $CO_2$  (BOOPATHY, 2003).

A gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada de outros países pois é misturada com 22% de etanol. Deste modo, as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma (coluna de fluido) do que aquele observado em países que utilizam gasolina pura. Existem três aspectos que podem se modificar com a presença de etanol na gasolina são estes (FERNANDES; CORSEUIL, 1996; SANTOS et al., 1996):

- a possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água;
- a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea;
- a possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTEX aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

Uma vez que o etanol é completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTEX em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina. Como compostos altamente solúveis tem um menor potencial de sorção, o etanol terá uma mobilidade maior que a dos compostos BTEX na água subterrânea. O etanol, quando presente em altas concentrações, pode diminuir o retardo no deslocamento dos BTEX na água subterrânea causado pela sorção no solo. O etanol pode também ser biodegradado em preferência aos BTEX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos. Além disso, o etanol pode ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTEX (CORSEUIL; MARINS, 1997).

O CONAMA (Conselho Nacional do meio ambiente) estabelece critérios para o lançamento de efluentes de fontes poluidoras em corpos de água recebedores, sendo estes padrões de descarga de efluente definidos pela Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Na Tabela 2.3 estão apresentados os padrões de descarga dos compostos BTEX presentes em efluentes líquidos desta Resolução.

Tabela 2.3: Padrões de descarga dos compostos BTEX

Composto	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Fonte: RESOLUÇÃO nº 430, DE 13 de maio de 2011.

## 2.5 Micro-organismos Capazes de Biodegradar Hidrocarbonetos

Nem sempre é possível combinar em um único organismo todas as características necessárias para resolver um determinado problema ambiental. Nestas circunstâncias, uma solução é a adoção de consórcios bacterianos cujas espécies são especializadas em determinadas etapas da via de degradação de certo poluente (DIAZ, 2004).

Há diferentes rotas que tornam as bactérias (ou outros micro-organismos) a serem capazes de degradar certos tipos de compostos ou grupo de compostos. Como exemplo destas rotas, tem-se (ROMANTSCHUK et al., 2000):

1. A flora microbiota nativa que tenha sido exposta ao contaminante xenobiótico por um longo período, bastante para a evolução genética criar uma capacidade para degradar os compostos contaminantes. Este tipo de evolução acontece constantemente, porém, é relativamente lenta. Como consequência, a degradação pode ser ineficiente por causa do baixo número celular ou pelo baixo nível de atividade microbiana inicial;
2. A flora microbiota nativa, que é adaptada às condições locais e exposta aos compostos contaminantes xenobióticos. A bactéria adquire genes e rotas de degradação de células bacterianas imigrantes de outro lugar, porém também são relativamente lentos;

3. Como no ponto 2, entretanto a flora microbiana nativa bem adaptada é artificialmente fornecida com a capacidade necessária de degradação;
4. Uma bactéria que se considera ser competitiva no local contaminado é escolhida. Esta pode ser uma cepa que é conhecida para degradar o composto contaminante, ou um que é geneticamente manipulada para esta finalidade. A cepa deve ser manipulada de modo a ser tão estável quanto possível, impedindo qualquer tipo de interação genética. Portanto, a cepa precisa ser capaz de competir com a flora nativa local da área a ser descontaminada.

Desde 1895 tem sido relatada a degradação microbiana de hidrocarbonetos, quando Miyoshi mostrou que ocorria a assimilação de parafinas por micro-organismos. Em 1905, Shongen e Kaserer detectaram quase simultaneamente, que ocorria o consumo de metano por seres microscópicos (BROWN, 1987; PRINCE; SAMBASIVAM, 1993). Em solo e em água contaminados por hidrocarbonetos são encontrados muitos micro-organismos hábeis na degradação destes compostos, sendo na maioria dos casos, os grandes responsáveis pelo desaparecimento destes sítios contaminados (GRUIZ; KRISTON, 1996; DÍAZ et al., 2000; GRISHCHENKOV et al., 2000; BIELECKA et al., 2002; GOGOI et al., 2003; TOWNSEND et al., 2004; LAKHA et al., 2005).

Apesar das bactérias serem provavelmente as maiores responsáveis pela biodegradação de hidrocarbonetos no ambiente, os fungos filamentosos e as leveduras (OUDOT et al., 1987; MACGILLIVRAY; SHIARIS, 1993), as cianobactérias, as algas e mesmo os protozoários também apresentam capacidade de degradação (CERNIGLIA; GIBSON, 1979).

Venkateswaram e Harayama (1995), pelo enriquecimento de culturas, isolaram uma população bacteriana capaz de degradar petróleo bruto verificando, que 28-51% da fração saturada e 0-18% da fração aromática presentes foram biodegradadas por uma cultura mista. Contudo, quando as culturas foram colocadas puras, nenhuma delas apresentou melhor degradação do que quando estavam consorciadas. As espécies isoladas foram *Acinetobacter sp.*, *Pseudomonas vesicularis*, *Pseudomonas diminuta*, *Moraxella sp.*, *Sphingobacterium sp.* e *Ochrobactrum sp.*.

A fração denominada de BTEX, que é considerada um dos grandes problemas de contaminação advindo da gasolina, é relatada na literatura como compostos capazes de serem consumidos por micro-organismos desde 1908, quando Stormer isolou a bactéria *Bacillus hexabovorum* por sua capacidade de crescimento em condições aeróbias na presença de tolueno e xileno (MOERI et al., 2004).

Lethomaki e Niemela (1975) avaliaram a biodegradação de hidrocarbonetos no solo proveniente de um derramamento acidental, pela ação de bactérias e leveduras, e demons-

traram que as leveduras, em diferentes estágios de atividade, produziram nutrientes para a cometabolização de óleo no solo. Zobell em seu estudo relacionou mais de 100 espécies representativas de 30 gêneros de bactérias, fungos filamentosos e leveduras capazes de degradar hidrocarbonetos de petróleo (ATLAS, 1981).

Segundo Leahy e Colwell (1990), os hidrocarbonetos no ambiente são degradados principalmente pela comunidade de bactérias e fungos. Em ambiente marinho, as bactérias são os micro-organismos de maior capacidade degradativa. Neste ambiente, os fungos são menos abundantes, aumentando sua população em regiões próximas à costa, praias e pântanos. Os fungos são considerados, por vezes, mais eficientes na degradação de hidrocarbonetos, em condições extremas de pH, deficiência de água e limitação de nutrientes, características freqüentemente encontradas em solos.

## **2.6 Efeito de Fatores Físicos e Químicos na Biodegradação**

Para que as condições ambientais favoreçam a atuação dos micro-organismos, deve existir uma boa interação do contaminante com a biomassa e para que possa haver uma maior taxa de degradação destes contaminantes as limitações metabólicas devem ser mínimas. A seguir serão descritos os principais fatores que afetam o processo de biodegradação de hidrocarbonetos em ambientes contaminados.

Para a sobrevivência e crescimento microbiano as condições de processo são de fundamental importância. Se as condições de temperatura, adaptação à fonte de carbono, concentração celular do inóculo, pH, nutrientes, oxigênio e concentração de hidrocarbonetos e solubilidade não são adequadas, o crescimento e a sobrevivência microbiana serão afetados de modo adverso. Consequentemente, a biodegradação pode não ocorrer em taxa ótima.

- Temperatura:

A temperatura tem uma grande influência no crescimento dos micro-organismos, uma vez que todos os processos de crescimento são dependentes de reações químicas que são afetadas pela temperatura. A temperatura no interior da célula de um micro-organismo é determinada pelo ambiente externo, pois estes não possuem meios de controle de temperatura interna (ALEXANDRE, 1996).

Temperaturas baixas reduzem a fluidez e permeabilidade da membrana celular, o que inibe a assimilação de nutrientes e contaminantes. Temperaturas altas estão associadas a

atividades enzimáticas mais altas e a taxas de biodegradação mais rápidas, até um ponto ótimo que é específico de cada espécie (MOERI et al., 2004). Os micro-organismos psicrófilos crescem melhor em temperaturas de 15 a 25 °C, embora possam crescer em temperaturas mais baixas. Os mesófilos, que são a maioria dos micro-organismos, crescem melhor em temperaturas que variam de 25 a 40 °C. Os termófilos crescem a temperaturas em torno de 40 a 85 °C, mas eles crescem melhor entre 50 e 60 °C (PELCZAR et al., 1996).

No caso da gasolina, altas temperaturas provocam primeiramente, eliminação dos componentes mais voláteis por evaporação. Para o óleo a baixas temperaturas, a viscosidade do mesmo aumenta e a volatilização das cadeias curtas de alcanos é reduzida, o que causa retardamento dos processos de biorremediação (ATLAS; BARTHA, 1972). O fato de as taxas de biodegradação diminuírem com o decréscimo da temperatura é também explicado pelo decréscimo das taxas de atividade enzimática. O aumento da temperatura provoca um aumento das taxas de metabolização dos hidrocarbonetos até o máximo de 30-40°C (BOSSELT; BARTHA, 1984).

Acima da temperatura de 41°C as taxas de metabolização de hidrocarbonetos normalmente são diminuídas, o que pode ser causado pela inativação de enzimas envolvidas no processo, além de ocorrer a eliminação dos compostos mais voláteis por evaporação (LAPINSKAS, 1989).

- Adaptação à fonte de carbono

Está bem estabelecido que a etapa de adaptação contribui significativamente na boa performance de comunidades microbianas em degradar hidrocarbonetos, sendo esta etapa extremamente importante nos processos de biodegradação (VIEIRA et al., 2007). Os três mecanismos pelo qual a adaptação pode ocorrer são:

1. indução e/ou repressão de enzimas específicas do processo;
2. alterações genéticas que resultam em novas capacidades metabólicas e;
3. enriquecimento seletivo de micro-organismos com capacidade de transformar os compostos de interesse (SPAIN; VELD, 1983).

- Concentração celular do inóculo

A quantidade de micro-organismos ativos iniciais que participam do processo também é um fator que influencia as taxas de biodegradação. Micro-organismos que são capazes de estocar e consumir rapidamente o substrato, na forma mais balanceada tem

uma forte vantagem competitiva sobre outros micro-organismos, que não apresentam esta capacidade e podem acelerar o processo de biodegradação (LUCAS et al., 2005).

Em processos fermentativos o volume de inóculo introduzido no fermentador de produção está comumente ao redor de 1/3 de sua capacidade útil. No entanto, pode variar de 0,5 a 50%, como assinala Borzani (2001).

- pH

Para maioria dos micro-organismos envolvidos nos processos de biorremediação, a faixa de pH mais favorável para seu crescimento está entre 6,0-8,0 com valor ótimo de 7,0 sendo que os fungos são mais tolerantes às condições ácidas (ATLAS, 1988). Vários trabalhos constataram que houve aumento da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos após a correção do pH, para valores próximos à neutralidade (DELARCO; FRANCA, 1999; LEAHY; COLWELL, 1990).

De acordo com Sohrabi e Mogharei (1999), em ambientes com valores extremos de pH também foi verificado a biodegradação dos contaminantes, mas a faixa ótima mais comum observada para a biodegradação de hidrocarbonetos, principalmente em solos, está entre 5,5 e 8,5.

- Nutrientes

Para crescer, todos os micro-organismos necessitam de uma variedade de elementos químicos como nutrientes. Estes elementos são necessários tanto para a reprodução como para outras funções dos componentes celulares. Eles existem na natureza em uma grande variedade de compostos, que são orgânicos e inorgânicos. Um dos fatores que deve ser observado é o fornecimento de elementos químicos essenciais. Os elementos químicos incluem os macronutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo) e os micronutrientes (enxofre, cálcio, magnésio e outros) (PELCZAR et al., 1996).

Os macronutrientes são utilizados para sintetizar seus componentes celulares, tais como nitrogênio para os aminoácidos e enzimas, fósforo para o ATP (adenosina trifosfato)-que é extremamente importante para o armazenamento e a transferência de energia e o DNA. Os micronutrientes são empregados para o micro-organismo desempenhar certas funções metabólicas, como algumas atividades enzimáticas. Neste caso, o enxofre é utilizado para sintetizar algumas co-enzimas, o cálcio para estabilização da parede celular e o magnésio para a estabilização dos ribossomos (MOERI et al., 2004).

As bactérias são particularmente versáteis na utilização de nitrogênio. Ao contrário das células eucarióticas, algumas bactérias podem utilizar nitrogênio gasoso ou atmosfér-

rico para a síntese celular por meio de um processo chamado fixação de nitrogênio. Outras utilizam compostos nitrogenados inorgânicos tais como nitratos, nitritos ou sais de amônia, enquanto algumas utilizam compostos de nitrogênio orgânico tais como aminoácidos ou peptídeos (PELCZAR et al., 1996).

Em concentrações muito baixas de nutrientes, a biodegradação é efetuada, porém, muito lentamente, provavelmente em consequência da reposição de nutrientes devido ao reciclo natural e formação de nutrientes inorgânicos pela lise celular (ALEXANDER, 1994). Pelo fato dos sistemas contaminados por hidrocarbonetos apresentarem elevada concentração de carbono e baixíssimas concentrações de nitrogênio e fósforo, torna-se necessário a adição destes macronutrientes para favorecer o crescimento microbiano e como consequência a degradação dos contaminantes (LIEBEG; CUTRIGHT, 1999).

Por este motivo, nos processos de biorremediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos é grande a preocupação em relação à proporção carbono: nitrogênio (C:N), pois geralmente quando ocorre um derrame de petróleo e seus derivados altas relações C:N são constatadas. Geralmente, as relações obtidas após tais eventos são inadequadas ao bom andamento da biodegradação de hidrocarbonetos, sendo então requerida a adição de nutrientes.

Segundo Paul e Clark (1989), uma razão de C:N:P de 30:5:1 é geralmente suficiente para assegurar o crescimento microbiano em aquíferos. Os valores ótimos da relação C:N:P tem sido amplamente discutida na literatura. Porém tem-se observado que cada sistema em particular, tem sua própria relação ótima, pois esta depende do tipo, da concentração e da disponibilidade do contaminante e da habilidade dos micro-organismos utilizados em degradá-lo (MARIANO, 2006).

Segundo Jaminson et al. (1975), a adição de nitrogênio e fósforo a amostras de água subterrânea contaminada com gasolina estimulou o crescimento de bactérias. Oliveira (2001) avaliou a relação carbono/nitrogênio em solo arenoso contaminado com óleo árabe e empregou as seguintes relações C:N: 100:01, 100:02, 100:05 e 100:10. A melhor relação C:N estudada foi a 100:10, que promoveu a maior percentagem de remoção da fração de óleo remanescente. Observou-se uma degradação 100% de hidrocarbonetos lineares compreendidos entre 10 e 20 átomos de carbono, e de 94,5 a 98% para os demais hidrocarbonetos compreendidos entre o  $n-C_{21}$  e  $n-C_{30}$ . Em média foi obtido 30% de biodegradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: 1-metil-naftaleno, 2-metil-naftaleno, fluoreno, pireno, criseno, fenantreno, benzo(a) antraceno e benzo(b) fluoretano, presentes no óleo cru.

No trabalho de Sousa et al. (2007) foi estudado o bioprocesso de degradação do óleo diesel em meio líquido sintético, empregando a bactéria da linhagem *Bacillus cereus* em duas

relações C:N de 50:1 e 100:1. As análises cromatográficas revelaram que os maiores percentuais de degradação dos constituintes do óleo diesel pelo *Bacillus cereus* UFPEDA 805 ocorreram para o meio com a relação C:N de 100:1, ocorrendo uma degradação superior a 60% para todos os hidrocarbonetos alifáticos analisados, sendo que os três constituintes mais biodegradados do óleo diesel foram: nonano (100%), decano (94%) e undecano (80%), após 7 dias de processo.

Vieira et al. (2007) em seu estudo de bioprocesso de degradação do querosene em meio líquido sintético, empregando a bactéria da linhagem *Bacillus cereus* em duas relações C:N de 50:1 e 100:1, obtiveram como melhor resultado a relação de 50:1. Esta relação proporcionou degradações de 90% de nonano, 41% de decano e 100% de octano, após 7 dias de processo. Vale salientar, que a presença de nitrogênio e fósforo em concentrações elevadas pode causar efeito inibitório de mineralização de hidrocarbonetos, como demonstrado por Morgan e Watkinson (1990) em tratamento de solo contaminado com gasolina. O aumento na concentração destes nutrientes resultou na redução da taxa de degradação, devido a não adaptação dos micro-organismos à grande quantidade de nutrientes. Pode-se observar, que para se obter maiores degradações dos contaminantes em qualquer meio, sólido ou líquido, deve-se avaliar bem as condições para que o tratamento se torne eficiente.

- Oxigênio

O dióxido de carbono e o oxigênio são os dois gases principais que afetam o crescimento de células microbianas. No processo de biodegradação o oxigênio é um fator que influencia, pois sua presença é fundamental em processos aeróbios e inibitórios nos processos anaeróbios (PELCZAR et al., 1996). Portanto, a escolha do processo de tratamento (aeróbio ou anaeróbio) vai depender do tipo de micro-organismo empregado no tratamento e das condições operacionais.

O oxigênio é usado pelos micro-organismos não somente como acceptor final de elétrons na respiração aeróbia, mas também como um substrato nas reações de biodegradação catalisadas por enzimas denominadas oxigenases. É um parâmetro essencial se a via aeróbia for utilizada para a degradação do contaminante (LEAHY; COLWELL, 1990; BOOPATHY, 2000; ATLAS, 1991).

A Figura 2.4 apresenta o esquema simplificado da degradação aeróbia de uma substância orgânica por micro-organismos.

Os hidrocarbonetos saturados e os hidrocarbonetos aromáticos são compostos que exibem pouca reatividade química e, por muitas décadas, pensava-se que só poderiam ser biodegradados na presença de oxigênio livre. Contudo, durante a última década foi

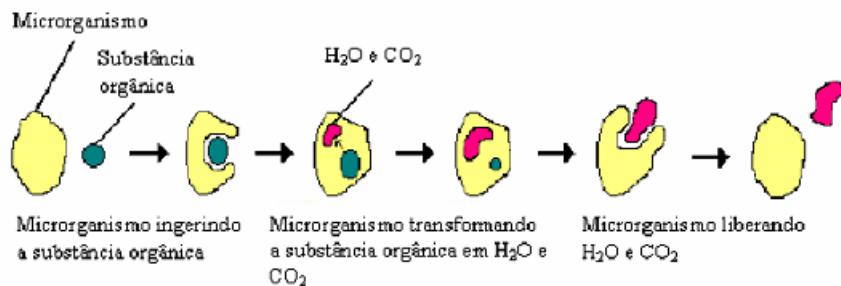


Figura 2.4: Esquema da degradação de uma substância orgânica por um micro-organismo. Fonte: Mello, (2007).

estabelecido que vários micro-organismos são capazes de degradar estes hidrocarbonetos sob condições estritamente anóxicas (WIDDEL; RABUS, 2001).

Ainda hoje, muitas das estratégias de biorremediação de hidrocarbonetos de petróleo são baseadas em processos aeróbios, que embora efetivos, apresentam custos elevados por conta do suprimento de oxigênio comparativamente com os processos anaeróbios. A predominância das tecnologias aeróbias está relacionada a observações históricas de que os primeiros passos da biodegradação de hidrocarbonetos por micro-organismos envolvem a oxidação do substrato por oxigenases e pelo fato do oxigênio ser um fator limitante em muitos ambientes naturais (BOOPATHY, 2004).

## 2.7 Limitações Metabólicas

Várias são as barreiras metabólicas que podem vir a limitar a degradação, desde que assumidas as condições ambientais adequadas e que os contaminantes estejam acessíveis (MOERI et al., 2004). A seguir foram descritas as principais barreiras metabólicas.

- Características estruturais

A inabilidade das enzimas degradativas de metabolizar componentes xenobióticos, devido às características estruturais é uma barreira à biodegradação. Segundo Atlas (1991), a ordem decrescente de susceptibilidade dos hidrocarbonetos ao ataque microbiano é dada por: alifáticos, ramificados, aromáticos de baixo peso molecular, cílicos e poliaromáticos.

- Cometabolismo

De acordo com Boopathy (2000), o cometabolismo tem sido definido como o metabolismo de um composto que não serve como fonte de carbono e energia ou como um

nutriente essencial, ou seja o micro-organismo não deriva nenhum benefício direto deste metabolismo. Segundo Haws et al. (2006), no cometabolismo normalmente se produz meras modificações das moléculas, o que pode resultar numa diminuição ou num aumento da toxicidade e pode ocorrer uma degradação posterior, mediante a ação combinada de diferentes micro-organismos. Embora o cometabolismo aumente a biotransformação de alguns compostos, as taxas de degradação são tipicamente baixas e sujeita a inibição pelo substrato primário. Em adição ao efeito do primeiro substrato sobre a degradação cometabólica, os cometabólitos podem suprimir a taxa de biodegradação do substrato de crescimento por inibição competitiva e aumentar a taxa de decaimento de biomassa, podendo resultar em efeitos tóxicos dos produtos de transformação cometabólica (HAWS et al., 2006).

- Inibição do metabolismo

A presença de petróleo e seus derivados em níveis tóxicos para os micro-organismos é vastamente relatada na literatura (LEAHY; COLWELL, 1990; DAVIS; MADSEN, 1996; BOOPATHY, 2000; DELARCO; FRANCA, 1999). Durante o metabolismo do contaminante pode ocorrer a produção de componentes tóxicos que inibem a degradação. Alguns destes produtos podem ser produtos da degradação parcial que acumulam e se tornam mais tóxicos do que o próprio contaminante. Estes compostos tóxicos podem ser letais tanto para os micro-organismos degradadores como também para outros micro-organismos ((DORN; SALANITRO, 2000)).

Muitos resíduos industriais e locais poluídos contêm misturas de diferentes componentes químicos orgânicos e inorgânicos. Contaminantes diferentes, quando juntos, podem interagir e afetar a biodegradação. A presença de diferentes componentes orgânicos tóxicos em um único meio pode vir a inibir a biodegradação, embora quando individualmente, cada um possa ser degradado (PROVIDENT et al., 1993). Ururahy et al. (1998) no estudo de tratamento de borras de óleo geradas na indústria de petróleo, quando empregada uma concentração de 10% (v/v) de borra de óleo (com micro-organismos nativos - cultura mista) apresentou uma baixa eficiência quando comparada à condição empregada de 5% (v/v) de borra de óleo. Outro fator que afeta o processo de biodegradação e que pode ocasionar a inibição do metabolismo é a presença de múltiplos substratos. Isto geralmente reduz as taxas de biodegradação intrínseca dos componentes individuais. Esta possível inibição resulta de mais moléculas de substrato concorrendo pelos sítios ativos. Para substratos homólogos (compostos com rotas metabólicas similares) a inibição é tipicamente competitiva, isto é, um substrato liga a uma enzima para formar um complexo enzima-substrato, que bloqueia outros substratos impedindo a formação de um complexo com a enzima, mas a inibição não competitiva ou sem competição são também possíveis. A

inibição não competitiva ocorre quando dois compostos independentes ligam-se à mesma enzima, diminuindo a taxa de consumo total. Inibição sem competição é semelhante à não competitiva exceto, que o segundo substrato (o inibidor) pode ligar a uma enzima complexada com o primeiro substrato, mas não em uma enzima livre (COPELAND, 1996; ALVAREZ-COHEN; SPEITEL-JR, 2001; REARDON et al., 2002).

## 2.8 Coagulação e Floculação

No tratamento físico-químico de efluentes, os processos de coagulação/floculação são principalmente usados para remover o material coloidal que causa cor e turbidez na água (SENA, 2005).

Segundo Pavanelli (2001), a história da separação das impurezas em dispersões na água (coagulação) é antiga. No Egito farinhas de favas e amendoim já eram utilizadas na remoção de partículas coloidais. Na Índia, cascas moídas de nozes e, na China, o alumínio, um sulfato duplo de alumínio e potássio, sendo este último (alumínio), um precursor dos coagulantes minerais. Em 1853, na Inglaterra, J. Simpson testou em larga escala o sulfato de alumínio. Mas somente em 1885 registrou-se a primeira patente nas instalações do Departamento de Água Potável nas cidades de Somerville e Ravedan, em Nova Jersey.

A coagulação é definida como uma desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produtos químicos, seguido por agitação com o intuito de homogeneizar a mistura (PAVANELLI, 2001).

A floculação, tem início quase que simultaneamente com a coagulação, visa a eliminação de sólidos suspensos (SS), assim como o máximo de matéria orgânica possível. O processo físico-químico de formação dos flocos é necessário para ser separado da água por flotação, sedimentação ou adsorção, removendo SS e matéria orgânica. Porém, a maioria dos produtos químicos utilizados para formação dos flocos resulta em outros produtos que promovem maior formação de sólidos totais dissolvidos (STD) no efluente (SENA, 2005). O processo de coagulação demonstra uma alta eficiência de remoção de diferentes parâmetros, principalmente demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos (SS) (GUIDA et al., 2007). Os coagulantes mais efetivos, usados em tratamento de água, são: sulfato de alumínio, sulfato férrico, sulfato ferroso, cloreto férrico, aluminato de sódio e polieletrolitos (SENA, 2005).

Quando a coagulação se efetua com sais de ferro ou de alumínio, independente do mecanismo predominante, o pH assume importante papel na prevalência das espécies

hidrolisadas do coagulante. Já a alcalinidade da água bruta, natural ou artificial, indica a sua capacidade tampão, que minimiza a queda acentuada do pH de coagulação. Tal fato adquire maior relevância - para coagulação realizada no mecanismo da varredura - quando o coagulante empregado é o sulfato de alumínio, pois o mesmo apresenta um espectro de variação mais restrito do pH de coagulação para a formação do hidróxido, comparado ao cloreto férrico (LIBANIO et al., 1997).

O pH ótimo para a coagulação é aquele em que este fenômeno ocorre num curto intervalo de tempo, com certa dosagem de coagulante ou, em um tempo maior, com dosagem menor. Quando se usa sulfato de alumínio para a coagulação, o valor do pH ótimo fica, em geral, na faixa de 5 a 6; com coagulantes férricos, esse valor fica na faixa de 4 a 5 e, com sulfato ferroso, na faixa de 7 a 8. Em tratamento de efluentes utiliza-se a coagulação, normalmente, como um pré-tratamento, antes do tratamento químico ou biológico, a fim de remover sólidos suspensos e espumas. Também são largamente usados para a remoção da turbidez, na clarificação de águas, e, também, da matéria orgânica (DQO), tanto em efluentes como em água de abastecimento público.

O uso de polieletrólitos sintéticos como floculantes para a remoção de sólidos suspensos em tratamento de águas residuais tem crescido rapidamente (SARIKA et al., 2005; EBELING et al., 2005). Dentre estes polieletrólitos pode-se citar a acrilamida e a poliacrilamida. Acrilamida é um monômero cristalino e relativamente estável, solúvel em água e em muitos solventes orgânicos. É uma molécula polifuncional que contém uma dupla ligação carbono-carbono vinílico e um grupo amida. O elétron deficiente da dupla ligação da acrilamida é suscetível a uma ampla faixa de reações químicas incluindo adições nucleofílicas, reações de radicais livres e Diels-Alder (GIRMA et al., 2005).

A floculação de partículas suspensas ocorre via ligação dupla. A poliacrilamida (PAM) é um floculante polimérico muito utilizado, pois possibilita a sintetização de poliacrilmidas (PAMs) com varias funcionalidades (cargas positivas, neutras ou negativas). Esta característica da PAM produz um bom desempenho de ajuste a custos relativamente baixos.

A vantagem dos floculantes poliméricos está relacionada a sua habilidade em produzir flóculos largos, densos, compactos e fortes com boas características de ajuste quando comparados aos obtidos por coagulação. Além disto, podem reduzir o volume de lodo, apresentar uma menor dependência em relação ao pH, não ter resíduos ou íons metálicos adicionados como  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  e a alcalinidade é mantida (WONG et al., 2006).

O desempenho da floculação dos floculantes recai principalmente sobre o tipo de floculante e seu peso molecular, o conteúdo e natureza iônica, e sobre o conteúdo em suspensão na água residual e o tipo de água residual (QIAN et al., 2004).

O uso de polímeros floculantes ou polieletrólitos, especialmente aqueles de alto peso molecular, resultou no melhoramento do desempenho industrial de processos de separação (ZHONG et al., 2003; WALKER; KELLEY, 2003).

Avanços tecnológicos em química polimérica têm melhorado a tecnologia de floculação visando fornecer polieletrólitos com maior eficiência. No entanto, práticas de otimização da floculação na indústria ainda são dependentes e realizadas, em grande grau pela técnica de tentativa e erro, devido à natureza complexa do processo de floculação e à grande variedade de polieletrólitos disponíveis. Uma melhor compreensão sobre o modo como o peso molecular do polímero e mudanças na densidade de distribuição afetam o desempenho de floculação pode levar a um melhoramento dos processos de fabricação dos floculantes e de uma melhor escolha dos floculantes para a utilização em aplicações industriais específicas (WONG et al., 2006).

O processo de sedimentação das partículas que se formam é diferente das partículas discretas. Como eles descem, flocos fundem-se um ao outro por adsorção ou coalescência. Como eles aumentam de tamanho, seus aumentos de velocidade de sedimentação. Em uma suspensão a maneira em que as partículas sedimentam depende da concentração da suspensão e as características das partículas. Os tipos de sedimentação são (GONZALEZ et al., 2007):

1. Clarificação: as partículas sedimentam como entidades individuais, sem qualquer interação com partículas vizinhas. No caso de suspensão floculenta, os flocos são separados e sedimentam independentemente;
2. Sedimentação floculenta: As partículas interferem umas com as outras, aglomerando a medida que descem, formando flocos. Como os flocos aumentam em massa, suas velocidades de sedimentação também aumentam;
3. Sedimentação zonal: as partículas aglomeraram dentro de uma compacta massa que sedimenta como uma manta, com uma distinta interface entre o lodo sedimentado e o efluente clarificado.
4. Compressão ou compactação: as partículas são concentradas formando uma estrutura e a sedimentação somente é possível como resultado da compressão dessa estrutura. A compressão é produzida pelo peso das partículas que estão constantemente sendo adicionadas à estrutura pela sedimentação do sobrenadante.

### 2.8.1 Mecanismos de Coagulação

Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização de carga; varredura; adsorção e formação de pontes (PAVANELLI, 2001).

- Compressão da camada difusa

O mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas através da adição de íons de carga contrária. Em 1900, Schulze e Hardy, por meio das teorias de Derjaguin, Landau e Overbeek, mostraram que quanto maior a carga do íon positivo, menor a quantidade requerida para a coagulação. Quando ocorre a desestabilização dos colóides negativos, as concentrações molares dos metais  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  e  $Al^{+++}$  variam de 1000:10:1. O fenômeno é observado devido à grande concentração de cargas positivas que causam excesso de íons na camada difusa, fazendo com que reduza o volume de sua esfera para manter-se eletricamente neutra, reduzindo o potencial elétrico e predominando as forças de Van der Waals (BERNARDO, 1993).

- Adsorção e Neutralização de cargas

Ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante colóide e colóide-solvente. Pavanelli (2001) comenta que algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Como tais espécies são de carga contrária à da superfície dos colóides, ocorre a desestabilização causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às do mecanismo da dupla camada elétrica.

- Varredura

De acordo com a quantidade de coagulante (sal metálico), do pH da mistura e da concentração de alguns íons presentes no lixiviado, poderá ocorrer a formação de precipitados como  $Al(OH)^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{3+}$  ou outros, dependendo do tipo de coagulante empregado. Em geral, os flocos formados são maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas, de modo que as velocidades de sedimentação são maiores (BERNARDO, 1993).

- Adsorção e Formação de pontes

Segundo Pavanelli (2001), este mecanismo ocorre por intermédio de utilização de compostos orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes; pode apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos e anfóteros.

## 2.9 Cloreto Férrico

Há uma grande quantidade de pesquisas dedicadas à utilização de sais metálicos inorgânicos (sulfatos e cloretos de alumínio e ferro) e polímeros orgânicos sintéticos (derivados de poliacrilamida e polietileno amino) como coagulantes, especialmente em processos de tratamento de água por causa de suas capacidades comprovadas, eficácia e custos mais baixos (AHMAD et al., 2011).

Coagulação é induzida principalmente por sais metálicos inorgânicos, como exemplo, sulfatos e cloretos de alumínio e ferro. Sendo os mais comuns sulfato de alumínio, cloreto ferroso e sulfato ferroso. A adição desses cátions resulta na desestabilização coloidal, como eles especificamente interagem e neutralizam os coloides de carga negativa (RENAULT et al., 2009).

Na Tabela 2.4 estão apresentadas algumas características do cloreto ferroso.

Tabela 2.4: Propriedades do Cloreto Férrico.

Propriedades	
Formúla química	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Peso molecular	270,33
Concentração	97,0 – 102,0%
Aparência	pó cristalino
Cor	amarelo-amarromzado
Solúvel	água, éter e em álcool etílico/ metílico
Ponto de fusão	37°C

Fonte: (VETEC, 2012).

De acordo com Aguilar et al. (2005) o uso de poliacrilamida aumenta a eficiência da floculação do coagulante, aumentando a velocidade de sedimentação, reduzindo a quantidade de coagulante necessária para o tratamento e reduzir os custos do processo de coagulação e floculação.

## 2.10 Polieletrólico

Processos de coagulação/flocação, em que são usados cloreto férrico e alumínio, são técnicas padrões nos tratamentos de efluente para a remoção de sólidos suspensos. Recentemente, o uso de polímeros com longas cadeias e alto peso molecular tem sido usados como substitutos de alumínio e cloreto férrico para a flocação de sólidos suspensos. As vantagens dos polímeros são (EBELING et al., 2005):

- requer menor dosagem;
- reduzida produção de lodo;
- fácil estocagem e mistura;
- ambos peso molecular e densidade de carga podem ser otimizadas criando floculantes projetados;
- não requer ajuste de pH;
- flocos com resistência melhorada às forças de cisalhamento.

Acrilamida é um pó cristalino e um monômero relativamente estável que é solúvel em água e em muitos solventes orgânicos. Acrilamida é uma molécula polifuncional que contém uma ligação dupla carbono-carbono vinílico e um grupo amida (AHMADA et al., 2008).

Polímeros ou polieletrólicos consistem de simples monômeros que são polimerizados dentro de substâncias de alto peso molecular, com pesos moleculares variando de  $10^4$  a  $10^6$  Da. Os polímeros podem variar em peso molecular, estrutura (linear ou ramificada), quantidade de carga, tipo de carga ou composição. A intensidade da carga depende do grau de ionização do grupo funcional, o grau de copolimerização ou a quantidade de grupos substituídos na estrutura polimérica (EBELING et al., 2005).

Com respeito à carga, polímeros orgânicos podem ser catiônicos (carga positiva), aniônico (carga negativa) ou não iônico (sem carga). Polímeros em solução geralmente apresentam baixas taxas de difusão e elevada viscosidade, sendo necessário dispersar mecanicamente os polímeros dentro da água (EBELING et al., 2006).

A poliacrilamida e seus derivados apresentam um número de problemas ambientais uma vez que os produtos intermediários de sua degradação são perigosos bem como seus monômeros são altamente tóxicos (LUO et al., 2011).

## 2.11 *Moringa oleifera*

O uso de coagulantes naturais como a *M. oleifera* é melhor do que coagulantes químicos uma vez que são facilmente biodegradáveis, não produzem grandes volumes de lodo e também não apresentam perigo ao meio ambiente, além disso os lodos gerados são menos volumosos em comparação com um coagulante químico (KATAYON et al., 2007).

A *Moringa oleifera* é conhecida como uma planta tropical que contém um composto ativo coagulante em suas sementes. Pertencente à família *Moringaceae* que é uma espécie singular da família dos arbustos. A *Moringa oleifera* tem alta atividade coagulante somente para águas com alta turbidez tendo baixa atividade para águas com baixa turbidez (OKUDA et al., 2001). A ação de *M. oleifera* como coagulante é devido a presença de proteínas cationicas solúveis em água encontradas nas sementes (BHATIA et al., 2007). Estes polímeros são dímeros cationicos carregados densamente com um peso molecular de 13 kDa. Sendo a adsorção e neutralização de cargas os principais mecanismos de coagulação (NDABIGENGESERE et al., 1995).

As árvores de *Moringa oleifera* Figura 2.5(a) atualmente estão sendo cultivadas amplamente ao longo dos trópicos. Esta planta prefere regiões quentes e semi-áridas (precipitações anuais de 250-1500 mm). A árvore é tolerante às geadas leves e pode ser estabelecida em solos ligeiramente alcalinos até pH 9. As sementes da *Moringa oleifera* Figura 2.5(b) possuem eficazes propriedades de coagulação sendo eficiente na remoção de turbidez, de micro-organismos provenientes de efluentes e também no condicionamento de lodo (PRASAD, 2009).



(a) Árvore da *Moringa oleifera*



(b) Sementes da *Moringa oleifera*

Figura 2.5: Arvore e sementes da *Moringa oleifera*

## 2.12 Quitosana

A quitina é um abundante mucopolissacarídeo natural e um material de suporte (carapaças de crustáceos, insetos e etc.) que consiste de  $\beta-(1-4)2-acetamido-2-deoxy-D-glicose(N-acetylglucosamina)$  através de uma ligação  $\beta(1-4)$  (KUMAR, 2000).

A quitosana é a forma desacetilada da quitina, N-acetil-Dglucosamina, polímero linear encontrado naturalmente no exoesqueleto de insetos, conchas de crustáceos, e paredes celulares de fungos. O processo de purificação da quitina consiste na retirada de minerais através de tratamento ácido, desproteinização alcalina e desodorização com hipoclorito de sódio (WESKA et al., 2007).

As estruturas da celulose, quitina e quitosana estão apresentadas na Figura 2.6.

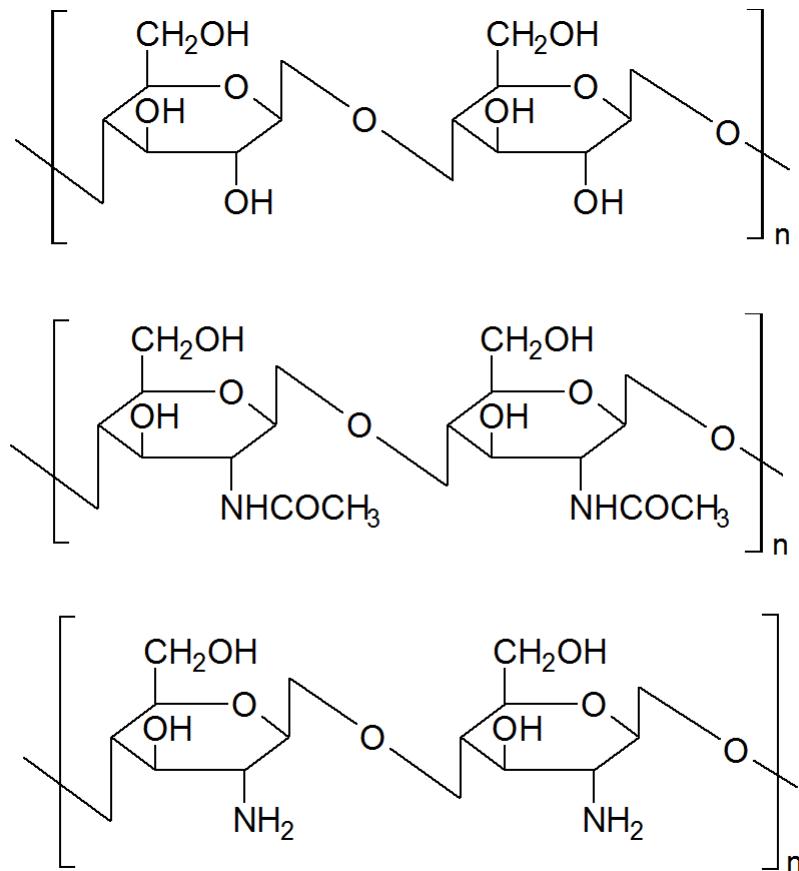


Figura 2.6: Estruturas da celulose, quitina e quitosana.

A quitosana é um copolímero hidrofílico linear com uma rígida estrutura contendo ambas unidades de glucosamina e acetilglucosamina como apresentado na Fig.2.7 (RENAULT et al., 2009).

A quitosana tem propriedades únicas entre os biopolímeros devido à presença de

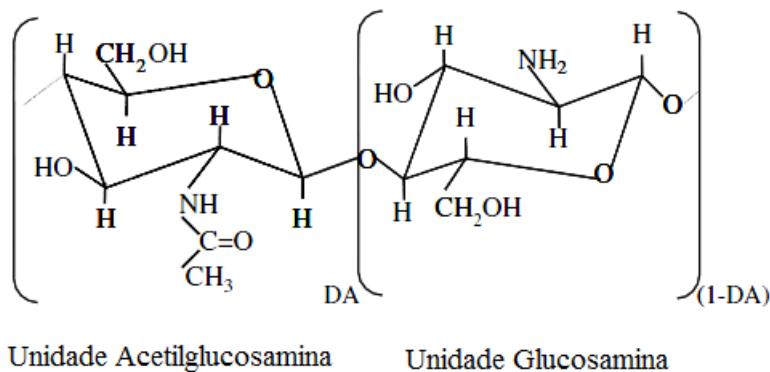


Figura 2.7: Estrutura da quitosana (DA: grau de deacrilização). Fonte: (GUIBAL; ROUSSY, 2007).

grupos aminos primários e é um composto comercialmente interessante por causa de seu alto conteúdo de nitrogênio em comparação à celulose (ROBERTS, 1992).

A quitosana é largamente aplicada em tratamentos de água e efluentes (Tabela 2.5) porque pode ser condicionada e usada para complexos poluentes em diferentes formas, desde formas solúveis em águas a formas sólidas (RENAULT et al., 2009).

Tabela 2.5: Principais propriedades da quitosana em relação ao seu uso em aplicações de tratamentos de águas e efluentes.

Principais Características	Aplicações Potenciais
Não Tóxica	Floculante para clarificar água
Biodegradável	Redução de turbidez em efluentes de processos de alimentos
Fonte renovável	Coagulação de sólidos suspensos, suspensões orgânicas e minerais
Polímero ecologicamente aceitável	Flocação de suspensões bacterianas
Eficiente contra bactérias, vírus e fungos	Interação com moléculas carregadas negativamente
Remoção de poluentes	Redução de odores, tratamento de lodo, filtração e separação

Fonte: (RENAULT et al., 2009).

Como a celulose, a quitina naturalmente funciona como uma estrutura polissacarídea, mas difere da celulose nas propriedades. A quitina é altamente hidrofóbica e é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. A quitosana, o produto deacetilizado da quitina é solúvel em ácidos diluídos bem como ácido acético, ácido fórmico e etc.

A hidrólise da quitina com ácidos concentrados sob condições drásticas produz *D – glucosamina* relativamente pura (KUMAR, 2000). Comparados com os tradicionais flocu-

lantes químicos, a quitosana tem as seguintes vantagens(ZENG et al., 2008):

- a dosagem requerida é menor;
- maior velocidade de sedimentação;
- maior eficiência na remoção de demanda química de oxigênio, Sólidos suspensos e íons metálicos;
- tratamento de lodo mais fácil;
- não gera poluição.

A adição de NaOH remove as proteínas e deacetiliza a quitina simultaneamente. O processo de produção a partir de carapaças de crustáceos envolve principalmente a remoção de proteínas e a dissolução de carbonato de cálcio que está presente em cascas de caranguejos em alta concentração. A quitina resultante é deacetilizada em hidróxido de sódio 40% em 120° C por 1 – 3h. Este tratamento produz quitosana 70% deacetilizada (Figura 2.8).

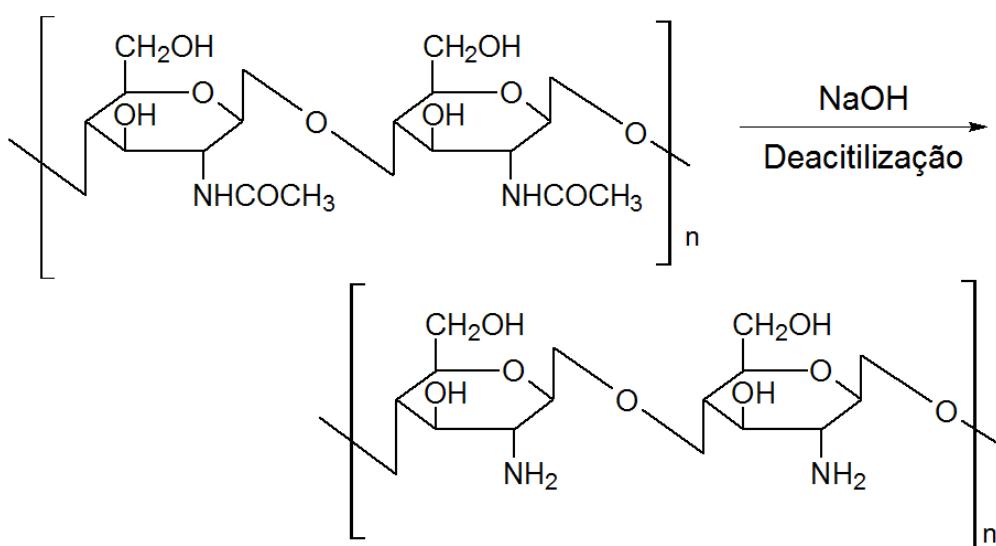


Figura 2.8: Esquema da deacetylização.

A quitosana possui características que a torna eficiente nos processos de coagulação e floculação na remoção de poluentes Para produzir 1 kg de quitosana 70% deacetilizada são necessários 6,3 kg de HCl e 1,8 kg de NaOH e a adição de nitrogênio, água de processos (0,5 toneladas) e água de resfriamento (0,9 toneladas) (KUMAR, 2000).

A produção da quitosana pode ser obtida pela hidrólise parcial ou total do grupamento acetil com soluções concentradas de hidróxido de sódio ou hidrólise enzimática, sendo que os diferentes métodos resultam em quitosanas com diferentes graus de desacetilação e

massa molecular, determinando a sua aplicabilidade. Devido à sua biodegradabilidade a quitosana surge como um polímero potencial para substituição de materiais sintéticos amplamente utilizados no tratamento de efluentes, tendo como perspectiva o reaproveitamento desses resíduos (WIBOWO et al., 2007).

## 2.13 Reator Batelada Sequencial

Os reatores bateladas sequenciais podem controlar operações variando fluxo, reação e sedimentação de forma descontinua e permitem que os micro-organismos cresçam em um ambiente aeróbio ou anóxico.

Este tipo de reator também favorece uma sedimentação eficiente e subsequentemente lodos com melhores características podem ser obtidos. A Duração do ciclo de operação (fases de enchimento, reação, sedimentação, descarga e repouso) pode ser facilmente controlada, o que facilita o controle dos parâmetros do efluente (MORA et al., 2003).

Os processos unitários envolvidos no RBS e no sistema convencional de lodo ativado são idênticos. Aeração e sedimentação são realizadas em ambos sistemas. Entretanto, possuem uma importante diferença, pois nas plantas convencionais de lodo ativado os processos são realizados simultaneamente em tanques separados, enquanto que na operação do RBS, os processos são realizados sequencialmente no mesmo reator (SIRIANUNTAPIBOON; YOMMEE, 2006).

Cada vez mais, o reator batelada sequencial (RBS) tem demonstrado ser uma alternativa viável aos processos de lodo ativado de fluxo contínuo. Embora haja uma série de variantes, o ciclo operacional de um RBS normalmente é composto por cinco distintos períodos seqüenciais: enchimento, reação, sedimentação, esvaziamento e repouso. Estes períodos seqüenciais podem ser manipulados individualmente para alcançar os objetivos de tratamento (CHAN; LIM, 2007).

O reator em batelada sequencial dispõe dos mesmos processos de purificação que os processos convencionais de lodos ativados. Isso é conseguido através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando dessa forma a necessidade de decantadores separados e das elevatórias de recirculação do lodo. Os ciclos normais de tratamento são:

- Enchimento: entrada de esgoto bruto ou decantado no reator;
- Reação: aeração/mistura da massa líquida contida no reator;
- Decantação: decantação e separação dos sólidos em suspensão do esgoto tratado;

- Descarga ou esvaziamento: retirada do esgoto tratado do reator;
- Repouso: ajuste de ciclos e remoção do lodo excedente.

Existem três tipos de ciclo de enchimento (YU et al., 1996):

- anaeróbio (sem aeração durante o período de aeração);
- aeróbio (aeração durante todo o período de enchimento) e
- parcialmente aeróbio (sem aeração durante a parte inicial do período de enchimento e então aeração durante o período residual de enchimento).

A fase do enchimento pode ser estática, misturada ou aerada, dependendo do objetivo do tratamento. O enchimento estático resulta no mínimo de energia inserida e alta concentração de substrato até o final do enchimento. O enchimento com mistura resulta na desnitrificação, se nitratos estão presentes, uma subsequente redução de demanda de oxigênio e da energia inserida. O enchimento com aeração resulta no começo da reação aeróbia. Se o enchimento com mistura é selecionado, a concentração de substrato, a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de nitrato variam durante o período de enchimento.

A etapa da reação tem por objetivo completar as reações iniciadas na fase do enchimento. A fase de reação é realizada com mistura completa, podendo ser em condições anóxicas/anaeróbias e aeróbias. A fase de decantação é a separação sólido-líquido. Esta fase é semelhante ao que acontece em clarificadores de tratamentos biológicos, sendo mais eficiente do que os decantadores contínuos. A etapa de descarga é a retirada do efluente tratado do sistema. A característica fundamental dos processos descontínuos é a magnitude da flexibilidade do processo, no qual se consegue o ajuste do tempo dos ciclos através da mudança do tempo das fases no painel de controle; isto torna os RBS bastante simplificados para o equacionamento de problemas provenientes de grandes variações de carga (COSTA, 2005).

A tecnologia RBS difere de várias maneiras das tecnologias convencionais usados no tratamento de efluente. A maior diferença é o fluxo intermitente, que permanece constante nos sistemas de fluxo contínuo convencional (MOHAN et al., 2005).

Os benefícios e vantagens da tecnologia RBS,são (MACE; MATA-ALVAREZ, 2002):

1. Menores custos energéticos do que métodos de tratamentos biológicos convencionais;
2. Requer menor espaço do que os métodos convencionais;

3. Capaz de lidar com grandes oscilações em cargas hidraúlicas e orgânicas;
4. Menor quantidade de equipamentos para manter a operação;
5. Requer menor atenção do operador;
6. Maior flexibilidade do operador;
7. Má sedimentação pode ser reconhecida e corrigida;

## 2.14 Reator Contínuo

O reator contínuo com mistura perfeita é utilizado largamente na indústria química, sendo de grande utilidade em plantas de tratamento de efluente, como por exemplo, o sistema de lodo ativado.

O processo de lodo ativado é uma das mais difundidas tecnologias de tratamento biológico de efluente. Este processo oferece grandes vantagens, que incluem menor suscetibilidade das bactérias aeróbias à inibição química, curto tempo de adaptação do lodo, menor propensão a gerar efluentes com características indesejadas, não há necessidade de um pós tratamento, bioquímica e microbiologia dos processos aeróbios são compreendidos, flexibilidade operacional e apresenta uma alta eficiência no tratamento. Entretanto apresenta uma operação mais sofisticada e apresenta um alto consumo de energia (ROSA et al., 2006).

O uso de coagulantes não inorgânicos (por exemplo: cloreto férreo e polieletrólico) em processos de lodo ativado podem causar efeitos colaterais quando descarregados em cursos d'água. Assim, há a necessidade de estudos sobre coagulantes que sejam mais eficientes e ambientalmente amigáveis e que apresente potenciais semelhantes aos coagulantes não-naturais e que apresentem maior economia.

O tempo de retenção hidráulica é um dos mais importantes projetos e parâmetro de operação no processo de lodo ativado. É conhecido que o tempo de retenção hidráulica tem efeito notável sobre a biofloculação em lodos ativados (LI et al., 2008).

O sucesso do tratamento de efluente por meios biológicos depende da versatilidade do metabolismo bacteriano e a capacidade dos micro-organismos de conduzir seus processos metabólicos em baixa concentração de substrato em um meio aquoso em temperaturas e pressões normais, em um pH próximo a neutro. Desde que as espécies bacterianas sejam predominantemente responsáveis pela degradação de matérias poluentes é razoável supor que qualquer tentativa de descrever a cinética do processo deve envolver a consideração do crescimento celular e a utilização do substrato de cada organismo (JONES, 1973).

### 2.14.1 Hidrodinâmica do Reator

O reator contínuo (CSTR) com mistura perfeita possui muitas utilidades em diversos setores da engenharia química, mais especificamente em plantas de tratamento de efluentes como, por exemplo, o sistema de lodos ativados. A hipótese de mistura perfeita leva à uniformidade de concentrações, temperaturas e taxas de reações no reator, implicando em um tempo de residência comum para todos os elementos de fluido.

Quando a mistura não é perfeita, a conversão dos reatores reais nem sempre é igual ou próxima à conversão ideal. Estas diferenças ocorrem devido ao escoamento não ser ideal, ou seja, os elementos de fluido possuírem diferentes tempos de residência devido à formação de canais preferenciais, pelo reciclo do fluido e pela criação de regiões estagnadas no reator.

As equações de desempenho de reator são obtidas através de balanços de massa, energia e quantidade de movimento. Nestas equações estão contidas algumas hipóteses que, na maioria dos casos, levam os reatores à idealidade.

Uma forma de avaliação do desvio da idealidade dos reatores é a determinação do tempo de residência no reator (DTR). O tempo de residência pode ser considerado como um tempo médio que um volume de fluido permaneceria no reator. Desta forma, reatores que possuem baixos tempos de residências, operam em condições mais próximas à idealidade.

Experimentalmente, é introduzido fluido não-reativo junto ao escoamento principal, o qual denomina-se traçador. São medidas as concentrações deste traçador na saída do sistema, relacionando-as com algumas de suas propriedades características, tais como a coloração, a condutividade elétrica, a densidade do fluido de saída etc.

O traçador é introduzido no sistema de forma a produzir uma perturbação (na concentração) degrau ou pulso. Determina-se então a função resposta  $F$ , adimensionalizada. A expressão da função  $F(t)$  pode ser escrita da seguinte maneira:

$$F(t) = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0}$$

$\lambda_t$  - Condutividade elétrica na saída do sistema em cada instante

$\lambda_0$  - Condutividade elétrica na saída do sistema no tempo inicial

$\lambda_\infty$  - Condutividade elétrica na saída do sistema no tempo final

Nesta equação, avalia-se o material de saída do reator, ou seja, o acúmulo de traçador nos reatores. A distribuição cumulativa da concentração do traçador no sistema de reatores em série pode ser representada como  $F(t)$  em função do tempo de escoamento conforme mostra a Figura 2.9.

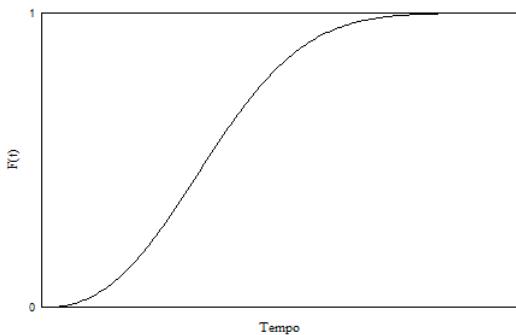


Figura 2.9: Distribuição do tempo de residência.

### 2.14.2 Parâmetros dos lodos ativados

A Figura 2.10 apresenta o esquema de uma planta de lodo ativado.

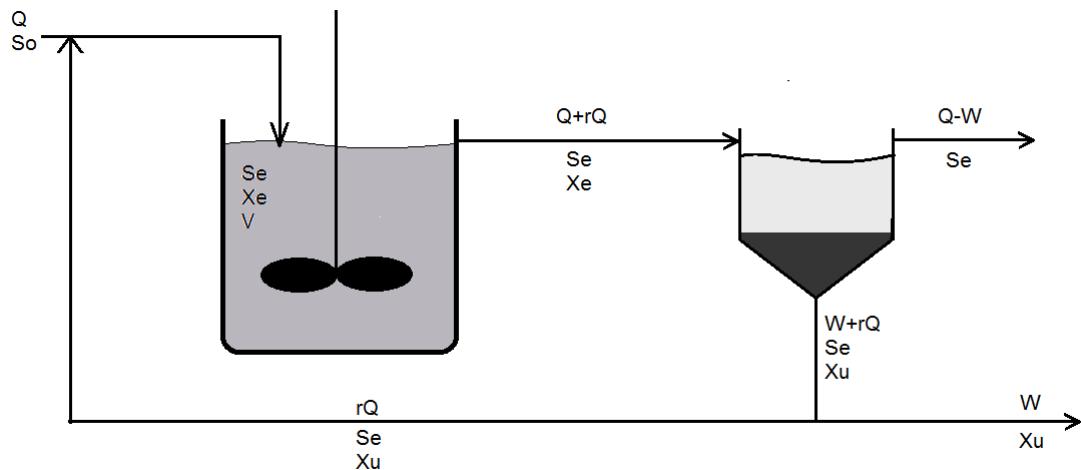


Figura 2.10: O processo de lodo ativado.

Sendo:

$Q$ - vazão da corrente de alimentação

$V$ - volume útil do reator

$S_o$ - concentração de substrato na corrente de alimentação

$S_e$ - concentração de substrato na corrente de saída do reator

$X_e$ - concentração de biomassa no reator

$X_u$ - concentração de biomassa no fundo do siediemntador

W- vazão de purga de lodo

r-razão de reciclo-  $rQ/Q$

Os principais parâmetros operacionais na operação de uma planta de lodos ativados são:

- Carga mássica ( $F/M$ ): é uma relação muito utilizada por projetistas de estações de tratamento e relaciona a massa de substrato alimentada na unidade de tempo com a de micro-organismos no reator. A carga mássica é dada por.

$$F/M = \frac{QS_0}{V_R X} 10^{-3}$$

sendo  $F/M$  é expressa em kgDBO ou DQO / kgSSV dia,  $Q$  é a vazão de afluente ( $m^3/dia$ ),  $S_0$  é a concentração de substrato no afluente (mg/L),  $VR$  é o volume do reator ( $m^3$ ) e  $X$  é a concentração de biomassa no reator expressa em mg/L.

- Índice Volumétrico do Lodo (IVL) representa o volume ocupado por 1g de lodo após 30 minutos de decantação de 1 litro de lodo em proveta e é calculado por.

$$IVL = \frac{V_L \cdot 1000}{SST}$$

onde IVL é o índice volumétrico do lodo [mL/g],  $V_L$  é o volume do lodo decantado em 30 minutos [mL/L] e SST é a massa de sólidos totais em suspensão da amostra [mg/L].

- Carga volumétrica ( $C_v$ ) representa a razão entre a massa de substrato alimentada na unidade de tempo por volume útil do reator. A carga volumétrica é determinada por:

$$C_v = \frac{QS_o}{V_R} = \frac{S_o}{\tau}$$

sendo  $\tau$  representa o tempo de passagem aparente e  $C_v$  é expressa em kgDBO/ $m^3$ dia ou DQO/ $m^3$ dia.

- Tempo de retenção hidráulico (TRH), representa o tempo médio que o líquido deve permanecer no tanque de aeração, para que ocorra a estabilização da matéria orgânica nele presente, sendo descrita como:

$$TRH = \frac{V_R}{Q}$$

- Idade do Lodo ( $\theta_c$ ) também denominado de tempo de residência celular relaciona o tempo que a massa de sólidos permanece no sistema, sendo calculado por.

$$\theta_c = \frac{XV_R}{WX_u} = \frac{1}{\mu}$$

onde  $c$  é a razão entre a massa de lodo no reator e a massa de lodo retirada diariamente e  $W$  é a vazão de descarte de lodo do sedimentador ( $m^3/h$  ou  $m^3/dia$ ).



---

---

# CAPÍTULO 3

---

## Materiais e Métodos

### 3.1 Matéria-Prima: Efluente Contaminado

O efluente contaminado empregado em todos os experimentos deste estudo apresentou em sua composição hidrocarbonetos presentes em óleo diesel e gasolina, o qual pode ser gerado durante o processamento e a distribuição desses combustíveis. Este efluente teve suas concentrações de nutrientes corrigidas segundo a Tabela 3.1. A Tabela 3.2 apresenta as características antes e após as correções otimizadas por (VIEIRA et al., 2009a).

Tabela 3.1: Composição do meio inorgânico.

Meio Inorgânico	
$K_2HPO_4$	0,4007 g/L
$KH_2PO_4$	1,124 g/L
$NH_4NO_3$	3,386 g/L
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,1 g/L
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,02 g/L
$MnSO_4 \cdot H_2O$	0,03 g/L
Levedura Cervejeira Residual	4 g/L

Tabela 3.2: Caracterização do efluente antes e após a correção nas concentrações de nutrientes.

Variáveis Medidas	Antes da Correção de Nutrientes (valor min - valor max)	Após a Correção de Nutrientes (valor min - valor max)
TPH (mg/L)	2000 - 2950	2100 - 3050
DBO solúvel (mg/L)	390 - 500	500 - 700
Óleos ou Graxas (mg/L)	2800 - 4300	2900 - 4400
DQO solúvel (mg/L)	2500 - 3800	3000 - 4300
Nitrogênio total (mg/L)	5 - 15	425 - 610
Fósforo total (mg/L)	5 - 15	55 - 80
TOC (mg/L)	2000 - 2950	2700 - 4000
pH	6,5 - 6,8	6,7 - 6,8

TPH - Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, DQO - Demanda Química de Oxigênio; DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio, TOC - Carbono Orgânico Total.

## 3.2 Fonte dos Micro-organismos Empregados

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada a cultura mista ( $C_1$ ) empregada no trabalho de Vieira (2004). A cultura mista denominada de  $C_1$  foi isolada do solo contaminado de uma lagoa, que recebe como efluente gerado a água de lavagem do pátio de uma distribuidora de combustível, onde há derrames eventuais de gasolina e óleo diesel, conforme mostram as Figuras 3.1 e 3.2 (VIEIRA, 2004).

De acordo com Vieira (2004), nesta cultura foram isolados 6 membros de micro-organismos, dos seis isolados 4 foram identificados, sendo eles: *Pseudomonas sp.*, *Serratia sp.*, *Klebsiella* e *Bacillus sp.*



Figura 3.1: Lagoa mostrando a canaleta e o bocal de descarga do efluente na mesma.



Figura 3.2: Localização das lagoas de efluente da distribuidora de combustível na Fazenda Rio das Pedras, de onde foram obtidas as amostras dos solos.

### 3.3 Coagulantes

#### 3.3.1 Não-naturais

Os coagulantes não naturais utilizados em todos os testes foram  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (VETEC) e  $Al_2SO_4 \cdot 14 - 18H_2O$  (VETEC). O polieletrólio utilizado foi a poliacrilamida aniônica MAGNAFLOC LT27 (gentilmente cedido pelo DMAE- Departamento Municipal de Água e Esgoto - Uberlândia - Brasil.)

#### 3.3.2 Naturais

##### 3.3.2.1 Sementes de *Moringa oleifera*

Sementes de *Moringa oleifera* foram obtidas do campus Glória da Universidade Federal de Uberlândia (Minas Gerais). Sementes maduras e saudáveis foram utilizadas. As sementes foram moídas utilizando macerador em um pó fino de tamanho aproximado de  $600 \mu\text{m}$ .

##### 3.3.2.2 Preparação da Quitosana com HCl

A quitosana usada foi da marca Sigma Aldrich Inc. Dissolveu-se 1 g quitosana em pó em 100 mL de solução de ácido clorídrico (em diversas concentrações para determinar a melhor solubilização), com agitação magnética à temperatura ambiente. Esta agitação foi realizada até o momento em que a quitosana ficou completamente dissolvida para

obtenção de uma solução padrão de 1% (m/v).

### 3.3.2.3 Preparação da Quitosana com Ácido Acético

Quitosana usada foi da marca Sigma Aldrich Inc. Dissolveu-se 1 g quitosana em pó em 100 mL de solução de ácido acético 5% (v/v), com agitação magnética à temperatura ambiente. Esta agitação foi realizada até o momento em que a quitosana ficou completamente dissolvida.

## 3.4 Adaptação das Culturas ao Efluente *in natura*

Foram adicionados 10 mL da cultura mista  $C_1$  em erlenmyers de 500 mL, tampados com rolhas de borracha (rolhas adaptadas) contendo 100 mL de efluente contaminado. A este sistema (cultura + efluente contaminado) foi adicionado o meio inorgânico da Tabela 3.1. O pH foi ajustado para 7,0. As condições experimentais adotadas foram tempo de biodegradação de 3 dias, temperatura ambiente de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  e agitação de 150 rpm em mesa oscilatória. Em intervalo de 33 horas foi realizada a aeração do meio no fluxo laminar pela retirada da tampa de borracha e ligeira agitação manual por 3 minutos.

## 3.5 Padronização dos Inóculos Utilizados nos Reatores

As padronizações dos inóculos foram realizadas, após 72 h de biodegradação, conduzidos nas mesmas condições operacionais mencionadas no item 3.4. Para isto, alíquotas de 50 mL foram centrifugadas à 12500 rpm (corresponde a um campo centrífugo relativo de 18900 g) para remoção das células. Estas células removidas foram separadas do sobrenadante e pesadas antes e após a secagem da biomassa. Desta forma foi realizada uma relação entre massa seca e massa úmida de célula de forma a manter a concentração inicial de biomassa de  $1,3 \pm 0,2$  g/L em massa seca. Esta padronização foi empregada nos PCCs, RBS e sistema contínuo a relação citada anteriormente foi utilizada como referência, visando obter a concentração de inóculo adotada para cada experimento.

## 3.6 Reator Batelada e Equipamento de *Jar Test*

### 3.6.1 Reator Batelada

Para a realização dos experimentos do planejamento composto central e reator batelada sequencial foi utilizado o mesmo reator empregado no trabalho de Vieira et al. (2007), conforme mostra a Figura 3.3.

Este reator ilustrado apresentava dimensões de 19,5 cm de diâmetro e 18 cm de altura (volume útil de 4 litros) e era composto por 6 conexões na parte superior para acoplar o agitador mecânico (com turbina de Rushton de 6 pás montadas) (1), o medidor de oxigênio dissolvido (2), o sistema de fornecimento de ar (3), o sistema de saída de gás (6), entrada para o medidor de pH (5) e o sistema de coleta de amostras (4). As tubulações e a pá do agitador mecânico eram de aço inox. Visando aumentar a homogeneização do sistema o reator de acrílico era composto por um sistema com 4 chicanas do mesmo material. Estas chicanas foram ajustadas ao reator por meio do conjunto de porcas e parafusos de modo a permanecerem fortemente presas às paredes do reator.

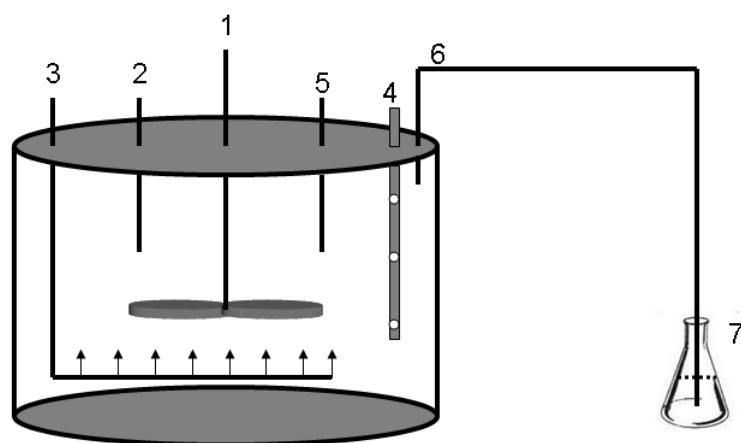


Figura 3.3: Reator esquemático para o PCC e RBS

- 1- Agitador mecânico; 2- Medidor de oxigênio; 3- Injetor de ar; 4- Coletor de amostra; 5- Medidor de pH; 6- Saída de gás; 7- Coletor de gás com solvente (fluorcarbono)

Foram adotadas as seguintes condições operacionais: vazão de ar 150 L/h - medida por rotâmetro (Figura 3.4) e controlada por uma válvula acoplada à linha, a aeração era realizada durante 5 minutos em intervalos de 33 horas, agitação de 150 rpm e volume útil de 5 L.



Figura 3.4: rotâmetro

### 3.6.2 Equipamento de *jar test*

O equipamento de *jar test* utilizado nos experimentos está apresentado na Figura 3.5. O *jar test* possuia seis provas em que eram utilizados bêqueres de 250 mL de volume útil.

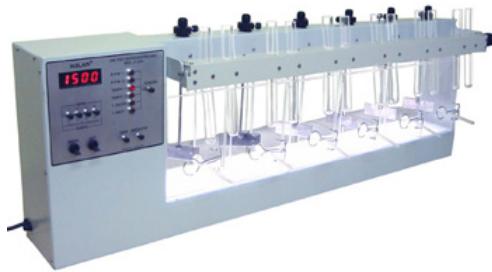


Figura 3.5: Equipamento de *jar test*

## 3.7 Testes Preliminares

### 3.7.1 Quitosana em ácido acético

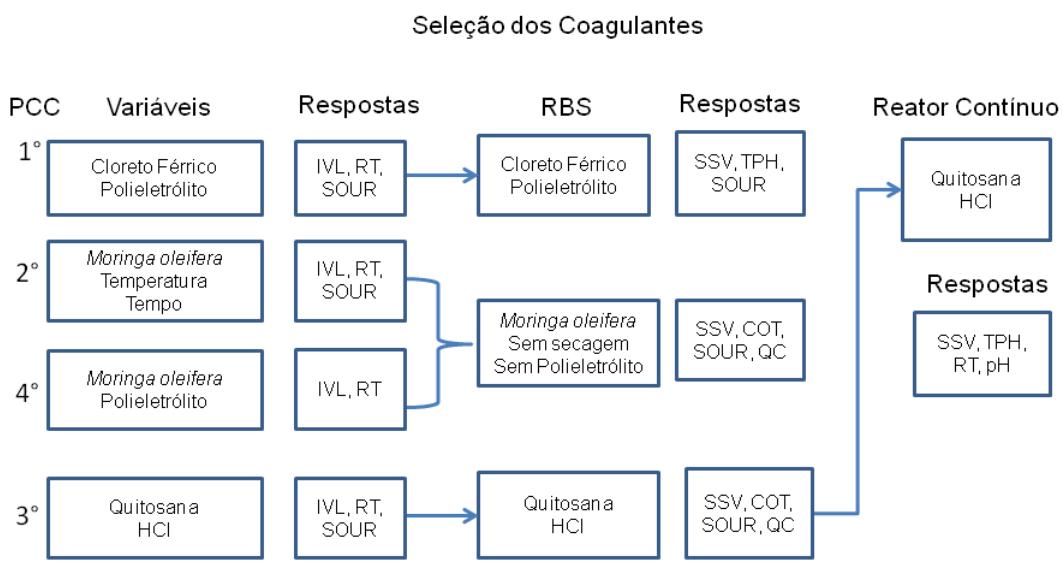
Os testes preliminares de coagulação consistiram de experimentos em que a concentração quitosana no efluente contaminado variou de 25 a 1000 mg/L. Este procedimento foi realizado, visando determinar a melhor faixa de concentração dos coagulantes para posterior uso no planejamento experimental.

Os experimentos foram realizados em *jar test*. Em cada frasco foram adicionados 250 mL do efluente contaminado e doses crescentes de quitosana. Após a adição de quitosana, o efluente foi inicialmente agitado em 80 rpm durante 2 minutos. A seguir, a agitação foi reduzida para 30 rpm e o sistema foi mantido nesta velocidade por 15 minutos. Após 30 minutos de decantação foi ajustado o pH do sobrenadante para o valor de 7 com solução

de NaOH ou HCl a 0,1 M. As seguintes análises foram realizadas: índice volumétrico de lodo (IVL), remoção de turbidez, DQO e pH.

### 3.8 Planejamento composto central

Visando avaliar a sedimentação da cultura mista  $C_1$  com a adição de agentes coagulantes inorgânicos ( $FeCl_3$  e poliacrilamida aniônica) e coagulantes orgânicos (*Moringa Oleifera* e quitosana) foram realizados as seguintes etapas apresentadas de forma simplificada, na Figura 3.6.



PCC- planejamento composto central; RBS- reator batelada sequencial; IVL- índice volumétrico de lodo; SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio; RT- remoção de turbidez; SSV- sólidos suspensos voláteis; TPH- hidrocarbonetos totais de petróleo; COT- carbono orgânico total; QC- quantificação celular.

Figura 3.6: Etapas simplificadas das análises

### 3.8.1 1º Planejamento: Cloreto férrico e poliacrilamida

Neste estudo foi realizado um planejamento composto central para avaliar a melhor concentração de cloreto férrico e de poliacrilamida na sedimentação da cultura mista  $C_1$  utilizada no tratamento de efluente contaminado com óleo diesel e gasolina.

Para o desenvolvimento do PCC foram escolhidas 2 variáveis em dois níveis com mais 3 réplicas no ponto central e mais 4 experimentos no ponto axial, com  $\alpha$  de ortogonalidade de 1,147 e todos os experimentos realizados em triplicata, totalizando 33 ensaios. As variáveis independentes deste processo foram:

$X_1$  - Concentração de cloreto férrico e,  $X_2$  - Concentração de poliacrilamida aniónica.

No planejamento foram adotados como respostas (variáveis dependentes) os resultados de IVL, turbidez e SOUR.

Para o desenvolvimento do planejamento, os valores reais de concentração de cloreto férrico (CF) fixados foram: nível superior (+1) de 400 mg/L, e o nível inferior (-1) de 100 mg/L. Para a concentração de poliacrilamida aniónica (CP) foi adotado como nível superior (+1) 3 mg/L e inferior (-1) de 0,2 mg/L, conforme dados de literatura (POON; CHU, 1999; SILVA, 2002). Os níveis das variáveis estudadas foram codificados (adimensionados), utilizando Equação 3.1 de codificação. As Equações 3.2 e 3.3 apresentam as concentração de cloreto férrico (CF) e de poliacrilamida (CP), respectivamente.

$$X_n = \frac{X - X_0}{\frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}} \quad (3.1)$$

Sendo:  $X_n$  é o valor da variável na forma codificada.

$X$  é o valor real da variável a ser calculado;  $X_0$  é o valor da variável no ponto central;  $X_{+1}$  é o valor da variável no nível superior;  $X_{-1}$  é o valor da variável no nível inferior.

$$CF = \frac{X - 250}{150} \quad (3.2)$$

$$CP = \frac{X - 1,6}{1,4} \quad (3.3)$$

O valor de  $\alpha$  empregado neste estudo foi de 1,147, para que o PCC fosse ortogonal, isto

é, um planejamento onde a matriz de variância e covariância é diagonal e os parâmetros estimados não estão correlacionados entre si (BOX et al., 1978).

O valor de  $\alpha$ , foi calculado pela seguinte equação:

$$\alpha = \left( \frac{QG}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.4)$$

Sendo:

$$Q = \left( (G + T)^{\frac{1}{2}} - G^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (3.5)$$

$G$  = número de pontos fatoriais ( $G = 2^k$ , se completo);  $T$  = número de pontos adicionais no PCC;  $T = 2k +$  número de réplicas centrais.

Na Tabela 3.3, estão relacionadas as variáveis do processo e seus respectivos valores, de acordo com os níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Tabela 3.3: Valores reais e níveis codificados para a concentração de cloreto férrico e poliacrilamida no Planejamento composto central.

Variáveis	Valores reais e níveis codificados				
	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
Cloreto Férrico (mg/L)	77,9	100	250	400	422,1
Poliacrilamida (mg/L)	0,0	0,2	1,6	3	3,2

Os experimentos dos planejamentos foram realizados em um equipamento de jar test. Após a adição do cloreto férrico o sistema foi agitado a 80 rpm durante 2 minutos e posteriormente foi adicionado o polieletrólito e novamente agitado por 2 minutos. A seguir foi feita a agitação branda de 30 rpm por 15 minutos. Deixou-se os flocos sedimentarem por 30 minutos e retirou-se amostras para as análises.

Na Tabela 3.4 está apresentada a matriz do planejamento com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

Tabela 3.4: Valores reais e codificados do 1º Planejamento Composto Central.

Exp.	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	$X_1$	$X_2$	CF(mg/L)	CP(mg/L)
1	-1	-1	100	0,2
2	-1	+1	100	3,0
3	+1	-1	400	0,2
4	+1	+1	400	3
5	$-\alpha$	0	77,9	1,6
6	$\alpha$	0	422,1	1,6
7	0	$-\alpha$	250	0
8	0	$+\alpha$	250	3,2
9	0	0	250	1,6
10	0	0	250	1,6
11	0	0	250	1,6

$X_1$ : variável codificada para concentração de cloreto ferrico,  $X_2$ : variável codificada para concentração de poliacrilamida.

### 3.8.2 2º Planejamento: *Moringa oleifera*

Neste estudo foram utilizados sementes de *Moringa oleifera*. Para sua aplicação para fins como coagulante foi necessário passar estas sementes por um pré-tratamento visando aumentar seu poder coagulador. Portanto, a escolha das variáveis temperaturas de secagem e tempo de secagem tornaram-se imprescindíveis no planejamento.

Para este PCC foi empregado 3 variáveis ( $k=3$ ), 3 replicas no ponto central ( $CP=3$ ), 6 experimentos no ponto axial ( $2k=6$ ) e um  $\alpha$  de ortogonalidade de 1,35, em duplicata, totalizando 34 experimentos.

As variáveis independentes deste processo foram:  $X_1$  - Concentração de *Moringa oleifera*,  $X_2$  - Temperatura de secagem e,  $X_3$  - Tempo de secagem.

A escolha das faixas de estudo para a concentração de sementes de *Moringa oleifera* foi com base no trabalho de Bhatia et al. (2007) e testes preliminares. Este pesquisador analisou o pré- tratamento do efluente de óleo de palma usando sementes de *Moringa oleifera* como coagulante natural e obteve remoções de sólidos suspensos de 95% em concentrações de 6 g/L, por isso foi escolhido uma faixa de concentração de 2,3 a 7,7 g/L.

No planejamento foram adotados como respostas (variáveis dependentes) os resultados de remoção de turbidez, IVL e SOUR. O pH foi acompanhado, contudo não houve variação significativa.

Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensiona-

lizada), de acordo com a Equação 3.1. As Equações 3.6 a 3.8 apresentam as equações gerais para as seguintes variáveis independentes:

$$CMO = \frac{X - 5}{2} \quad (3.6)$$

$$TES = \frac{X - 50}{25} \quad (3.7)$$

$$TIS = \frac{X - 175}{125} \quad (3.8)$$

onde:

CMO= concentração de *Moringa oleifera*;

TES= temperatura de secagem;

TIS= tempo de secagem;

Na Tabela 3.5, estão relacionadas as variáveis do processo e seus respectivos valores, de acordo com os níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Tabela 3.5: Valores reais e seus respectivos níveis codificados para a concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo de secagem.

Variáveis	Valores reais e níveis codificados				
	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
<i>Moringa Oleífera</i> (g/L)	2,3	3	5	7	7,7
Temperatura (°C)	16,2	25	50	75	83,8
Tempo (minutos)	0	45	172,5	300	345

Os experimentos dos planejamentos foram realizados em um equipamento de jar test. Após a adição da *Moringa oleifera*, o sistema foi agitado a 100 rpm por 3 minutos e posteriormente a 50 rpm por 10 minutos. Deixou-se os flocos sedimentarem por 30 minutos e retirou-se amostras para as análises.

Na Tabela 3.6 está apresentada a matriz do planejamento com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

Tabela 3.6: Valores reais e codificados do 2º Planejamento composto central.

Exp.	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	<i>Moringa oleifera</i> (g/L)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
1	-1	-1	-1	3	25	50
2	-1	-1	+1	3	25	300
3	-1	+1	-1	3	75	50
4	-1	+1	+1	3	75	300
5	+1	-1	-1	7	25	50
6	+1	-1	+1	7	25	300
7	+1	+1	-1	7	75	50
8	+1	+1	+1	7	75	300
9	$-\alpha$	0	0	2,3	50	175
10	$+\alpha$	0	0	7,7	50	175
11	0	$-\alpha$	0	5	16,2	175
12	0	$+\alpha$	0	5	83,8	175
13	0	0	$-\alpha$	5	50	6
14	0	0	$+\alpha$	5	50	344
15	0	0	0	5	50	175
16	0	0	0	5	50	175
17	0	0	0	5	50	175

$X_1$ : variável codificada para a concentração de *Moringa oleifera*,  $X_2$ : variável codificada para a Temperatura de secagem;  $X_3$ : variável codificada para o Tempo de secagem.

### 3.8.3 3º Planejamento: Quitosana

Nesta etapa, para aplicação da quitosana como agente coagulante, foi necessário verificar as melhores condições de concentração de quitosana e de ácido clorídrico (HCl), para promover sua dissolução. No planejamento foi utilizado quitosana solubilizado em ácido clorídrico, visando eliminar a adição de carga orgânica. Para este PCC foi empregado 2 variáveis em dois níveis, 3 réplicas no ponto central, 4 experimentos no ponto axial com um  $\alpha$  de ortogonalidade de 1,147 e todos os experimentos em triplicata, totalizando 33 experimentos.

As variáveis independentes deste processo foram:  $X_1$  - Concentração de quitosana,  $X_2$  - Concentração de HCl.

A escolha das faixas de estudo para a concentração de quitosana foi com base no trabalho de Ahmad et al. (2011). Estes pesquisadores estudaram a otimização do processo de coagulação de microalgas usando quitosana variando a concentração de quitosana de 10-100 mg/L, nessa faixa de concentração obtiveram boa remoção de células, com valores de superiores a 90% entre 10-60 ppm. Assim, adotou-se no presente estudo a faixa de

concentração de quitosana para os níveis -1 e +1 de 10 e 90 mg/L, respectivamente.

No planejamento foram adotados como respostas (variáveis dependentes) os resultados de remoção de turbidez, IVL e SOUR. O pH foi acompanhado, contudo não houve variação significativa. Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionalizada), de acordo com a Equação 3.1. As Equações 3.9 e 3.10 apresentam as equações gerais para as seguintes variáveis independentes:

$$CQ = \frac{X - 50}{40} \quad (3.9)$$

$$CHCl = \frac{X - 0,3}{0,2} \quad (3.10)$$

onde:

CQ= concentração de quitosana;

CHCl= concentração de ácido clorídrico.

Na Tabela 3.7, estão relacionadas as variáveis do processo e seus respectivos valores, de acordo com os níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Tabela 3.7: Variáveis reais e seus respectivos níveis para a concentração de quitosana e HCl.

Variáveis	Valores reais e níveis codificados				
	-α	-1	0	1	α
Quitosana (mg/L)	4	10	50	90	96
HCl (mol/L)	0,07	0,1	0,3	0,5	0,53

Os experimentos dos planejamentos foram realizados em um equipamento de jar test. Depois da adição de quitosana, o sistema foi agitado a 100 rpm por 3 minutos e posteriormente a 50 rpm por 10 minutos. Deixou-se os flocos sedimentarem por 30 minutos e retirou-se amostras para as análises.

Na Tabela 3.8 está apresentada a matriz do planejamento com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

Tabela 3.8: Valores reais e codificados do 3º Planejamento composto central.

Exp.	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	$X_1$	$X_2$	Quitosana(mg/L)	HCl(mol/L)
1	-1	-1	10	0,1
2	-1	+1	10	0,5
3	+1	-1	90	0,1
4	+1	+1	90	0,5
5	$-\alpha$	0	4	0,3
6	$\alpha$	0	96	0,3
7	0	$-\alpha$	50	0,07
8	0	$+\alpha$	50	0,53
9	0	0	50	0,3
10	0	0	50	0,3
11	0	0	50	0,3

$X_1$  : variável codificada para concentração de Quitosana,  $X_2$  : variável codificada para concentração de HCl.

### 3.8.4 4º Planejamento: *Moringa oleifera* e Polieletrólito

Uma vez definido as condições otimizadas de pré-tratamento das sementes de *Moringa oleifera* (item 3.8.2) este estudo foi realizado para avaliar a melhor concentração de *Moringa oleifera* e de polieltrólito na sedimentação da cultura mista  $C_1$ , visando o aumento da sedimentabilidade desta cultura. Para este PCC foi empregado 2 variáveis em dois níveis, 3 réplicas no ponto central, 4 experimentos no ponto axial, com um  $\alpha$  de ortogonalidade de 1,147 e todos os experimentos em triplicata, totalizando 33 experimentos.

As variáveis independentes deste processo foram:  $X_1$  - Concentração de *Moringa oleifera* e,  $X_2$  - Concentração de poliacrilamida aniónica.

A escolha das faixas de estudo para a concentração de *Moringa oleifera* foi com base nos resultados otimizados apresentados no 2º planejamento 3.8.2. Com os resultados obtidos, variou-se a concentração de *Moringa oleifera* de 0,41 a 9,59 g/L e a concentração de poliacrilamida de 0 a 3,2 mg/L para observar o efeito do polieletrolito em conjunto com a *Moringa oleifera*.

No planejamento foram adotados como respostas (variáveis dependentes) os resultados de remoção de turbidez, IVL e SOUR. O pH foi acompanhado, contudo não houve variação significativa.

Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionada), de acordo com a Equação 3.1. As Equações 3.11 e 3.12 apresentam as equações gerais para as seguintes variáveis independentes:

$$CMO = \frac{X - 5}{4} \quad (3.11)$$

$$CP = \frac{X - 1,6}{1,4} \quad (3.12)$$

onde:

CMO= concentração de *Moringa oleifera*;

CP= concentração de polieltrólito.

Na tabela 3.9, estão relacionadas as variáveis do processo e seus respectivos valores, de acordo com os níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Tabela 3.9: Variáveis reais e seus respectivos níveis codificados para a concentração de *Moringa oleifera* e polieletrólito.

Variáveis	Valores reais e níveis codificados				
	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
<i>Moringa oleifera</i> (g/L)	0,4	1	5	9	9,6
Poliacrilamida(mg/L)	0,0	0,2	1,6	3	3,2

Os experimentos relacionados ao planejamento foram realizados em um equipamento de jar test.

Após a adição da *Moringa oleifera* o sistema era agitado a 80 rpm durante 2 minutos e posteriormente era adicionado o polieletrólito e novamente agitado por 2 minutos. A seguir era realizada a agitação branda de 30 rpm por 15 minutos. Deixou-se os flocos sedimentarem por 30 minutos e retirou-se amostras para as análises.

Na Tabela 3.10 está apresentada a matriz do planejamento com os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

Tabela 3.10: Valores reais e codificados do 4º Planejamento composto central.

Exp.	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	$X_1$	$X_2$	<i>Moringa oleifera</i> (mg/L)	Polieletrólito (mg/L)
1	-1	-1	1	0,2
2	-1	+1	1	3,0
3	+1	-1	5	0,2
4	+1	+1	5	3
5	$-\alpha$	0	0,4	1,6
6	$\alpha$	0	9,6	1,6
7	0	$-\alpha$	5	0
8	0	$+\alpha$	5	3,2
9	0	0	5	1,6
10	0	0	5	1,6
11	0	0	5	1,6

$X_1$  : variável codificada para concentração de *Moringa oleifera*,  $X_2$  : variável codificada para concentração de poliacrilamida.

### 3.9 Operação do Reator Batelada Seqüencial (RBS)

Para o desenvolvimento dos experimentos em reator batelada sequencial foi utilizado um reator com configuração específica para este estudo, conforme mostrado na Figura 3.3.

As condições operacionais empregadas foram as mesmas otimizadas por Vieira et al. (2009b), sendo elas: concentração de nitrogênio de 0,509 g/L, concentração de fósforo de 0,068 g/L, concentração de inóculo de 1,32 g/L, concentração de levedura cervejeira autolizada (LCA) de 2 g/L. A aeração intermitente em intervalos de tempo de 33 h foi realizada durante 5 minutos, empregando uma vazão de ar de 150 L/h com agitação de 110 rpm (VIEIRA et al., 2009b). A vazão de ar foi medida por rotâmetro e controlada por válvula e o volume útil do reator foi de 4 L.

O reator foi mantido a temperatura ambiente de  $29 \pm 2^\circ\text{C}$ . O período total de cada ciclo foi de 73 horas. Este ciclo consistiu de uma fase de enchimento de 15 minutos, uma fase de 72 horas de reação (com aeração durante 5 minutos em intervalos de 33 horas), fase de sedimentação de 30 minutos e fase de descarga de 15 minutos.

Após a sedimentação, o sobrenadante foi removido e um novo efluente contaminado (com as concentrações corrigidas de nitrogênio, fósforo e LCA) foi adicionado ao reator. No começo e no fim de cada ciclo foram realizadas as análises de TPH, COT, SSV e SOUR.

As operações no RBS foram realizadas empregando cloreto férrico em combinação

com polieletrólico (1º PCC), *Moringa oleifera* verificado a influência da secagem de suas sementes e da adição de polieltrólico (2º e 4º PCCs) e quitosana solubilizada em HCl (3º PCC) na condições otimizadas do PCCs e também foi realizado um experimento comparativo empregando quitosana solubilizada em ácido acético 5% (v/v). Foram realizados 5 ciclos para cada coagulante empregado.

## 3.10 Reator Contínuo

### 3.10.1 Reator e sedimentador

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator conforme mostra a Figura 3.7. Este reator apresentava dimensões de 19,5 cm de diâmetro e 40 cm de altura (volume útil de 9 litros) e era composto por 5 conexões na parte superior para acoplar o agitador mecânico (turbina de Rushton de 6 pás montadas)-1, o medidor de oxigênio dissolvido-2, o sistema de fornecimento de ar-3, sistema de coleta de amostras-4 e o entrada para o medidor de pH-5.

Visando aumentar a homogeneização do sistema o reator de acrílico era composto por um sistema com 3 chicanas do mesmo material. Estas chicanas foram ajustadas ao reator por meio da fundição dos acrílicos pelo clorofórmio.

O sedimentador era constituído por um cilindro de vidro com área de  $10\text{ cm}^2$ , volume útil de 2,5 litros, contendo na sua base uma chapa de PVC inclinada e perfurada no seu centro, para a retirada dos sólidos sedimentados e uma saída superior para o líquido clarificado (efluente final), conforme mostra a Figura 3.8.

### 3.10.2 Unidade Experimental

A unidade experimental que foi projetada e construída na oficina mecânica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia está esquematizada e ilustrada na Figura 3.9.

A unidade é constituída pelos componentes básicos de uma planta de lodos ativados convencional (tanque de alimentação, reator biológico, sedimentador secundário e o sistema de recirculação) e pelo sistema de aeração.

O tanque de alimentação (1), com volume útil de 4 L, alimentava o reator biológico (2) por meio de uma bomba peristáltica (6). O reator biológico era constituído por um tanque de acrílico com volume total de 9 L e continha em seu interior um difusor feito de uma

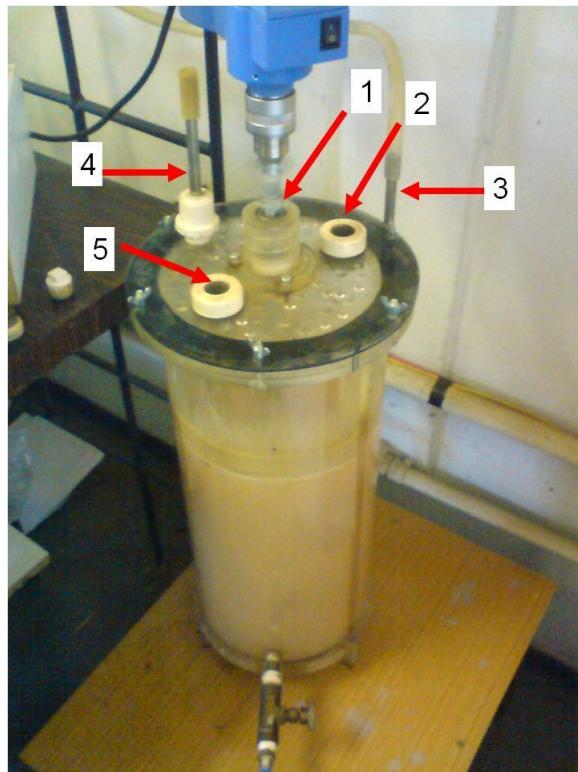


Figura 3.7: Reator Contínuo



Figura 3.8: Sedimentador

placa circular de acrílico com furos para a alimentação e distribuição do ar proveniente do compressor. A bomba peristáltica (6) retirava o efluente do reator biológico (2) para o tanque de agitação (3) no qual era adicionado a quitosana (5). A mesma bomba ainda retirava o efluente do tanque (3) para o sedimentador (4).

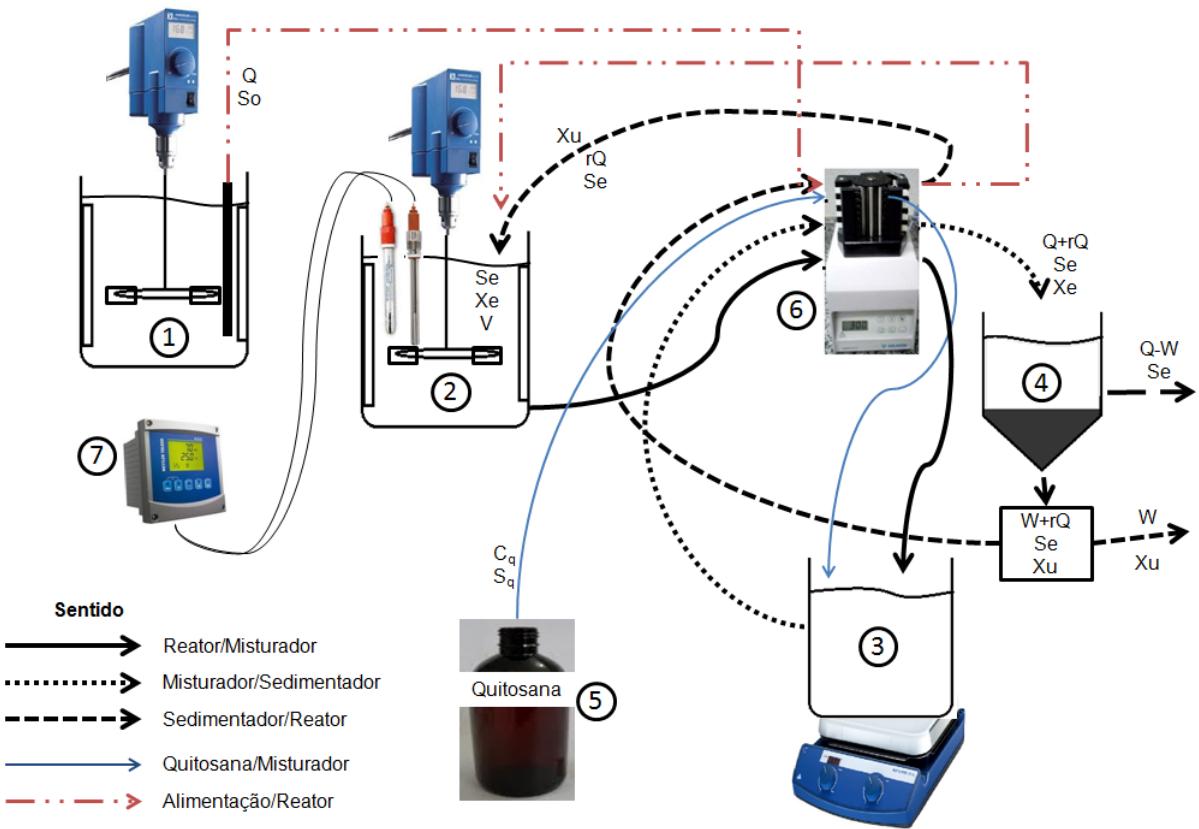


Figura 3.9: Esquema do sistema contínuo.

1-Tanque de alimentação; 2- Reator; 3-Misturador (Tanque de agitação); 4-Sedimentador; 5- Recipiente da quitosana; 6- Bomba peristáltica; 7- Medidor de oxigênio e pH.

### 3.10.3 Experimentos em sistema contínuo

Com a concentração da quitosana 50 mg/L solubilizada em ácido clorídrico que apresentou melhores resultados nos PCCs e no reator batelada sequencial, foram iniciados os estudos da biodegradação de óleo diesel e gasolina em reator contínuo.

Este estudo foi dividido em 6 etapas com diferentes condições experimentais, para determinar as condições de operação ótima. Os micro-organismos foram inicialmente aclimatados no reator e com uma concentração inicial em média de 1,5 g/L, posteriormente com o auxílio da bomba foi realizado o enchimento do tanque de agitação. Quando este tanque estava com 3 litros de efluente foi adicionado a quitosana e subsequentemente foi utilizado a bomba para o enchimento do sedimentador. As respostas monitoradas foram SSV (no reator e clarificado), remoção de TPH (no reator e clarificado), remoção de turbidez (no clarificado) e pH (no reator e clarificado), que estão apresentados na Seção 4.4.2. As etapas dos experimentos em sistema contínuo estão apresentados na Tabela 3.11. Vale salientar, que pelo fato deste sistema apresentar recirculação dos sólidos e estes permanecerem no processo por um tempo superior ao líquido, e sendo um processo que poderia ser enquadrado na denominação de lodos ativados com aeração prolongada,

a faixa de idade do lodo esperada sendo de 18 a 30 dias (SPERLING, 1997) adotou-se tempos de processo de 20 e 30 dias. Desta forma, foi possível verificar o comportamento de biodegradação nestes tempos (20 e 30 dias).

Tabela 3.11: Etapas dos experimentos do sistema contínuo.

Experimentos	TR (dias)	Aeração	Tempo de operação (dias)
1	2 dias	constante	20
2	2 dias	sem aeração	20
3	3 dias	constante	30
4	3 dias	sem aeração	30
5	4 dias	constante	30
6	4 dias	sem aeração	30

### 3.10.4 Paramétrios operacionais dos processos de lodo ativado

Os principais parâmetros operacionais na operação de uma planta de lodos ativados foram determinados nos tempos de residência de 2, 3 e 4 dias, sendo eles:

- Carga mássica ( $F/M$ ):

$$F/M = \frac{QS_o}{V_R X} 10^{-3} \quad (3.13)$$

- Índice Volumétrico do Lodo (IVL):

$$IVL = \frac{V_L \cdot 1000}{SST} \quad (3.14)$$

- Carga volumétrica ( $C_v$ ):

$$C_v = \frac{QS_o}{V_R} = \frac{S_o}{\tau} \quad (3.15)$$

- Idade do Lodo ( $\Theta_c$ ):

$$\theta_c = \frac{XV_R}{WX_u} = \frac{1}{\mu} \quad (3.16)$$

Sendo:  $Q$ - vazão da corrente de alimentação

$V$ - volume útil do reator

$S_o$ - concentração de substrato na corrente de alimentação

$S_e$ - concentração de substrato na corrente de reciclo

$X_e$ - concentração de biomassa no reator

$X_u$ - concentração de biomassa no fundo do sadiemntador

$W$ - vazão de purga de lodo

$r$ -razão de reciclo-  $rQ/Q$

$\tau$ - tempo de passagem aparente

Estas variáveis são advindas do esquema de uma planta de lodo ativado, conforme Figura 3.10.

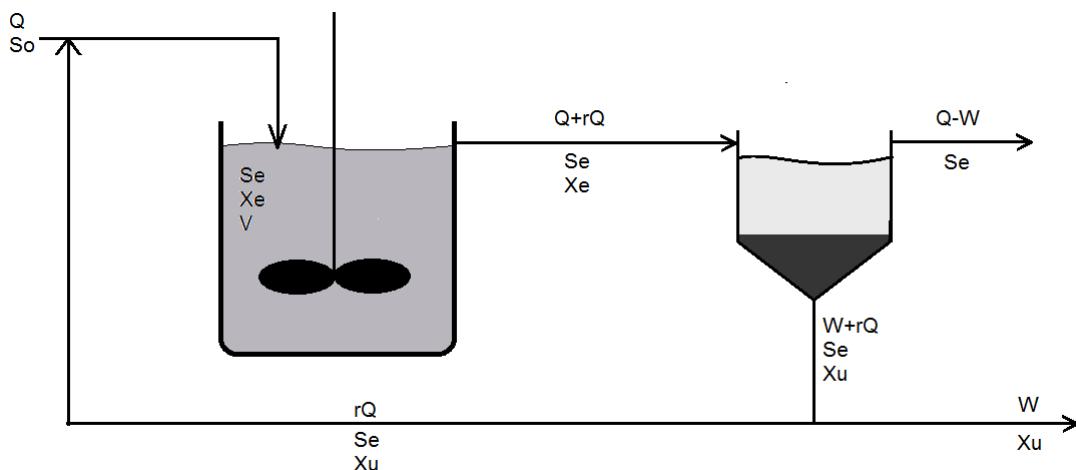


Figura 3.10: O processo de lodo ativado.

### 3.10.5 Determinação do tempo de residência do reator

Para a realização do ensaio, utilizou-se como traçador solução salina (5g/L) que era bombeada a uma vazão de 3,1 mL/min, 2,1 mL/min e 1,5 mL/min na forma de perturbação (na concentração) do tipo degrau. Estes ensaios tiveram tempos de residência de 2, 3 e 4 dias.

As medidas de concentrações do traçador na saída do sistema, foram relacionandas com a propriedade característica de condutividade elétrica. Determinou-se então a função resposta  $F$ , adimensionalizada. A expressão da função  $F$  pode ser escrita da seguinte maneira de acordo com a Equação 3.17:

$$F(t) = \frac{\lambda_t - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda_o} \quad (3.17)$$

Sendo  $\lambda_0$ - Condutividade no tempo inicial

$\lambda_t$ - Condutividade no tempo t

$\lambda_\infty$ - Condutividade no tempo final

Nesta equação, avalia-se o material de saída do reator, ou seja, o acúmulo de traçador no reator. A distribuição cumulativa da concentração do traçador no reator pode ser representada como  $F(t)$  em função do tempo de escoamento conforme mostra a Figura 3.11.

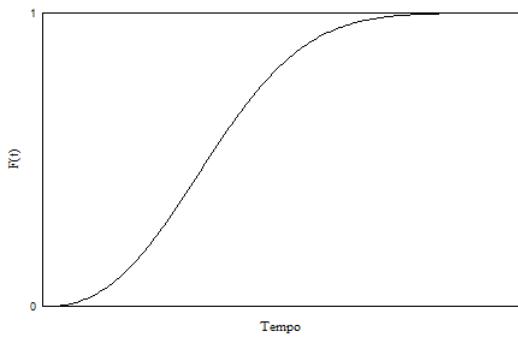


Figura 3.11: Distribuição do Tempo de Residência para um reator de mistura.

O tempo de residência ( $\tau$ ) pode ser calculado de duas maneiras: pela Equação 3.18 (tempo de residência ideal) e pela determinação da área acima da curva  $F(t)$  (curva esta obtida também experimentalmente).

$$\tau_{teo} = \frac{V_{sist}}{v_o} = \frac{nV_{CSTR}}{v_o} \quad (3.18)$$

## 3.11 Análises Quantitativas

### 3.11.1 Análise de Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos

A determinação de sólidos totais, fixos e voláteis foi feita pelo método gravimétrico. As cápsulas de porcelana eram previamente calcinadas em mufla a 550 °C por 30 minutos. Em seguida, eram colocadas em um dessecador para esfriarem por aproximadamente 40

minutos e posteriormente eram pesadas obtendo-se  $P_1$  (mg). Media-se 50 mL de amostra em um balão volumétrico e esta era centrifugada a 2500 rpm por três minutos. O sobrenadante era retirado e os sólidos eram lavados por duas vezes com água destilada e centrifugados após cada lavagem.

Os sólidos eram transferidos para as cápsulas e estas eram levadas à estufa, mantida a 110 °C, até peso constante. Em seguida, eram colocadas em um dessecador para esfriarem e posteriormente eram pesadas, obtendo-se  $P_2$  (mg). Em seguida, a amostra era calcinada em mufla a 550 °C por 30 minutos e depois colocada em dessecador até esfriar completamente (40 minutos), sendo posteriormente pesada, obtendo-se  $P_3$  (mg). A determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos em suspensão era feita por diferença de peso, segundo as Equações 3.19, 3.20 e 3.21, respectivamente.

$$\text{SST} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = \frac{(P_2 - P_1) (\text{g})}{V_{\text{amostra}} (\text{L})} \quad (3.19)$$

$$\text{SSV} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = \frac{(P_2 - P_3) (\text{g})}{V_{\text{amostra}} (\text{L})} \quad (3.20)$$

$$\text{SSF} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = \frac{(P_3 - P_1) (\text{g})}{V_{\text{amostra}} (\text{L})} \quad (3.21)$$

### 3.11.2 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) foi determinado utilizando-se um analisador de carbono orgânico total Shimadzu *TOC – VCPH + ASI*.

### 3.11.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinado utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1998).

### 3.11.4 Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo(TPH)

A dosagem de TPH foi realizada em um espectofotômetro de infravermelho (equipamento OCMA-350) da marca Horiba, após a extração da fase orgânica da amostra empregando o solvente S-316 (fluorocarbono).

O S-316 é um solvente de propriedade da Horiba usado para a extração de hidrocarbonetos de petróleo em amostras de solo e líquido. Essa metodologia é adequada para medir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, independente de sua faixa de carbono. A luz emitida na faixa do infravermelho é usada para irradiar o extrato e medir a concentração de TPH. A análise de infravermelho utilizada para medir TPH envolve medidas de absorbância, visto que as ligações carbono-hidrogênio nos hidrocarbonetos absorvem luz na faixa do infravermelho.

Durante a análise, absorbâncias associadas com as configurações CH,  $CH_2$  e  $CH_3$  são medidas em um comprimento de onda próximo de  $3,4\text{ }\mu\text{m}$ . O equipamento opera numa faixa de comprimento de onda de  $3,8$  a  $3,5\text{ }\mu\text{m}$ , sendo capaz de medir as configurações CH ( $3,8\text{ }\mu\text{m}$ ),  $CH_2$  ( $3,42\text{ }\mu\text{m}$ ) e  $CH_3$  ( $3,50\text{ }\mu\text{m}$ ) e possui o software para converter as medições em teor total de hidrocarboneto (U. S. EPA, 2001).

Para as análises foram utilizados  $10\text{ mL}$  de amostra de efluente e adicionado ácido clorídrico para levar o pH para valor igual ou inferior a  $2,0$ . Posteriormente, os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) foram extraídos utilizando o solvente S-316. A leitura foi feita no equipamento OCMA-350 da Horiba devidamente calibrado com a solução span solução preparada a partir de uma concentração conhecida do óleo de calibração (óleo padrão tipo B, fornecido pelo fabricante do instrumento) dissolvida no solvente do teste (S-316).

### 3.11.5 Quantificação do Crescimento de Biomassa

O crescimento celular das culturas estudadas ao longo do processo foi avaliado pela técnica de massa seca. Após a retirada de  $20\text{ mL}$  de amostra do reator, esta foi centrifugada a  $12500\text{ rpm}$ , que corresponde a  $18500\text{g}$ , por  $20$  minutos, as células precipitadas foram separadas do sobrenadante e lavadas. Após  $3$  lavagens consecutivas, a biomassa foi transferida para bêqueres de  $50\text{ mL}$  e levados à estufa a  $90 \pm 2\text{ C}$ , mantidas até peso constante. Sendo posteriormente pesadas.

### 3.11.6 Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR)

A taxa específica de consumo de oxigênio dissolvido (SOUR) foi adaptada da metodologia descrita do Standard Methods for the Examination of water and wastewater (1998).

Uma alíquota de lodo colocada em um frasco de DBO, e o lodo foi aerado para se obter a máxima concentração de oxigênio dissolvido (O.D.). Após a mistura do lodo,

as leituras de O.D. eram iniciadas, sob agitação, com um eletrodo de oxigênio dissolvido (modelo M-300 da mettler toledo) em intervalos de 15 segundos até o consumo total de oxigênio.

Os valores de concentração de O.D. eram plotados contra o tempo, sendo a SOUR obtida do coeficiente angular obtido na região linear da curva relacionado à quantidade de sólidos suspensos voláteis (SSV) no biorreator.

### 3.11.7 Análises de turbidez

A turbidez foi medida com um medidor de turbidez (model 2100N, Hach).

### 3.11.8 Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

O lodo, quando em boas condições, decanta rapidamente e filtra com facilidade. Em más condições, porém, o floco sedimenta lentamente, sendo alta a sua demanda de oxigênio. O índice volumétrico do lodo é definido como o volume em mililitros ocupado por um grama de lodo após 30 minutos de decantação. Esta determinação permite avaliar as características de decantação do lodo ativado: um lodo ativado em boas condições deverá ter um índice de lodo em torno de 100 mg/L (AHMAD et al., 2007; KIM et al., 2008). Valores crescentes superiores a 100, indicam deterioração progressiva e tendência para a formação de massas de lodo. O procedimento experimental para a medida do IVL constitui na coleta da amostra, seguido da adição da mesma numa proveta graduada de 1000 mL.

- Coletoou-se a amostra e encha uma proveta graduada de 1000 mL;
- Registrhou-se o volume ocupado pelo lodo em mL/litro;
- Misturou-se bem a amostra e determine o teor de sólidos suspensos totais

Cálculo:

Deixava-se a mistura em repouso por 30 minutos, media-se o volume ocupado pelo lodo em mL/L. Misturava-se bem a amostra e determinava-se o teor de SST. O IVL é calculado pela da Equação 3.22.

$$\text{IVL} \left( \frac{\text{mL}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Volume de lodo sedimentado} \left( \frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) * 1000}{\text{SST} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} \quad (3.22)$$

### **3.11.9 Quantificação celular**

Para a quantificação de bactérias heterotróficas totais (aeróbias), foi coletado 1 mL de amostra dos reatores e colocado em um tubo de ensaio contendo 9 mL de solução salina a 0,9%. A seguir, foi coletado mais 1 mL desta amostra e colocado em 9 mL de solução salina, previamente esterilizada. Assim foi iniciado, as diluições sucessivas a partir de 1 mL desta solução em 9 mL de solução salina, no mínimo até a décima quinta diluição. A metodologia de plaqueamento (em placa Petri, utilizando a técnica Pour Plate (em meio ágar nutriente) empregada foi a mesma utilizada por (GUIMARAES, 2003).

---

---

# CAPÍTULO 4

---

## Resultados e Discussões

Neste Capítulo, será abordado o efeito dos coagulantes cloreto férrico com poliacrilamida, *Moringa oleifera* e quitosana na sedimentação da cultura mista  $C_1$ , aplicando um planejamento composto central e avaliando as respostas de remoção de turbidez, IVL e SOUR. Analisando subsequentemente o efeito das concentrações, que apresentaram melhores resultados do PCC, em um sistema de reator batelada sequencial (RBS) para avaliar a biodegradação do efluente contaminado com óleo diesel e gasolina. Posteriormente foi testado o sistema contínuo com reciclos de célula.

### 4.1 Cloreto Férrico e Polieletrólito

#### 4.1.1 Planejamento Composto Central Cloreto Férrico e Polieletrólito

Os resultados médios de IVL, remoção de turbidez e SOUR obtidos experimentalmente, em função da concentração de cloreto férrico (CF) e de poliacrilamida (CP) empregando a cultura mista, estão apresentados na Tabela 4.1. Os experimentos foram realizados em triplicata. Vale salientar, que o tempo de cada ciclo era de 3 dias de biodegradação e as análises foram realizadas após esse tempo.

Tabela 4.1: Resultados de IVL, remoção de turbidez e SOUR em diferentes condições experimentais de concentrações de cloreto férrico e poliacrilamida aniônica, de acordo com a matriz do PCC.

Exp.	CF( $X_1$ ) (mg/L)	CP( $X_2$ ) (mg/L)	IVL (mL/g)	Remoção de turbidez(%)	SOUR ( $mgO_2/gSSV.h$ )
1	100(-1)	0,2(-1)	34,7	46,4	42,1
2	100(-1)	3,0(1)	55,5	52,7	45,5
3	400(1)	0,2(-1)	208,3	58,2	40,7
4	400(1)	3,0(1)	236,1	66,2	41,9
5	77,9(- $\alpha$ )	1,6(0)	37,8	47,0	44,3
6	422,1( $\alpha$ )	1,6(0)	208,3	61,4	48,9
7	250(0)	0,0(- $\alpha$ )	120	55,4	46,6
8	250(0)	3,2( $\alpha$ )	166,7	63,4	44,8
9	250(0)	1,6(0)	110,4	62,7	59,2
10	250(0)	1,6(0)	100,7	62,7	58,3
11	250(0)	1,6(0)	104,2	62,6	60,3

IVL: índice Volumétrico de lodo; SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio; CF : concentração de cloreto férrico; CP: concentração de poliacrilamida;  $X_1$  : variável codificada para concentração de cloreto férrico,  $X_2$  : variável codificada para concentração de poliacrilamida.

#### 4.1.1.1 Análises dos resultados de IVL

Observa-se na Tabela 4.1 que os valores de IVL variaram de 34,7 (Experimento 1) a 236,1 (Experimento 4). No experimento 1, onde as concentrações de cloreto férrico e poliacrilamida foram menores, baixos valores de IVL foram obtidos, indicando que estas concentrações não foram suficientes. De acordo com Kim et al. (2008), lodos com um IVL entre 80 a 120 mL/g são lodos que apresentam boa sedimentabilidade. Então foi adotado como referência os valores de IVL em torno de 100 mL/g.

Para altas concentrações de cloreto férrico e poliacrilamida (Experimentos 3, 4 e 6) houve uma aumento expressivo de IVL, principalmente no experimento 4 em que a concentração de cloreto férrico foi de 400 mg/L e de poliacrilamida de 3,0 mg/L. Nota-se na Tabela 4.1, que as concentrações de cloreto férrico e poliacrilamida que apresentaram os resultados de IVL próximos de 100 mL/g foram em torno do ponto central ( $CF = 250$  mg/L e  $CP = 1,6$  mg/L).

Com os resultados da Tabela 4.1 foi analisado estatisticamente o comportamento do IVL por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.2 e na Equação 4.1, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância ( $p < 0,05$ ) relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,98.

Observa-se na Tabela 4.2 que os parâmetros  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_2^2$  foram significativos. O

Tabela 4.2: Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 1º Planejamento.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	107,7	0,00000
$X_1$ (L)	82,9	0,00000
$X_2$ (L)	15,4	0,00963
$X_2^2$ (Q)	22,6	0,00728
$R^2 = 0,98$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de cloreto férrico,  $X_2$ : variável codificada para concentração de poliacrilamida.

modelo resultante deste ajuste está apresentada na Equação 4.1.

$$IVL(mL/g) = 107,7 + 82,9X_1 + 15,4X_2 + 22,6X_2^2 \quad (4.1)$$

De acordo com a Equação 4.1, observa-se que os valores de IVL foram influenciados principalmente pela concentração de cloreto férrico ( $X_1$ ), pois apresentou um coeficiente de correlação de 82,9 superior ao apresentado pelo  $X_2$  de 15,4. As duas variáveis contribuíram para o aumento do IVL, o motivo dos melhores valores de IVL estarem em torno do ponto central é devido ao fato de que no ponto central ( $X_1 = 0$  e  $X_2 = 0$ ) não há aumento na resposta IVL, conforme se analisa pela Equação 4.1.

Analisando a distribuição dos resíduos (Figura 4.1) em que os valores preditos se comportaram aleatoriamente em torno do zero (não apresentando qualquer tendência quanto a distribuição) e a representação dos valores preditos em função dos observados (Figura 4.2) apresentarem a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica, verifica-se que o modelo ajustado apresentou bem o comportamento do IVL observado.

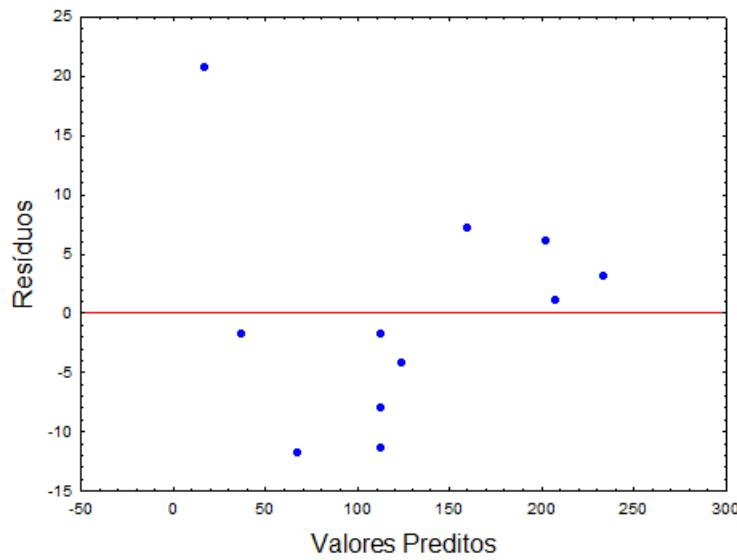


Figura 4.1: Distribuição dos resíduos em função dos preditos para o IVL, tendo como variáveis CF e CP.

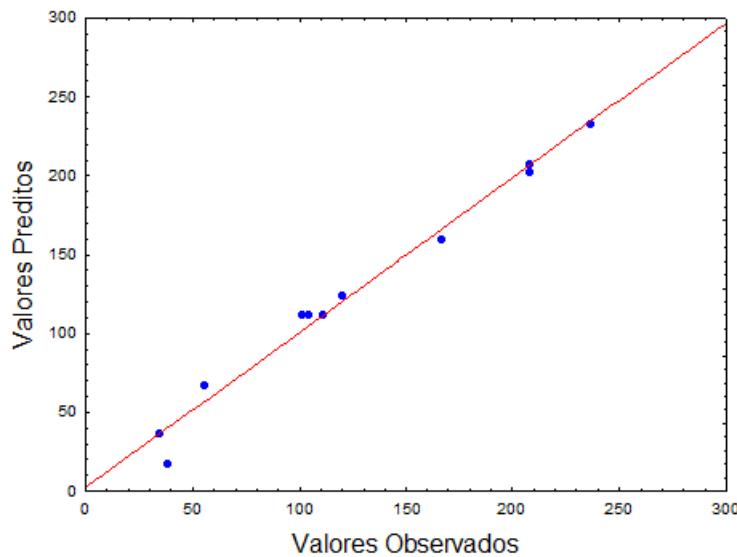


Figura 4.2: Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis CF e CP.

Os efeitos das variáveis na resposta IVL estão apresentadas na Figura 4.3, a superfície de resposta e a sua respectiva curva de contorno. Esta Figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta IVL. Verifica-se, que a região de otimização (para valores de IVL em torno de 100 mL/g), mostrada nesta Figura, apresentam as faixas de concentrações de cloreto férrico de 180 a 280 mg/L e em toda a faixa de concentração polieletrolito.

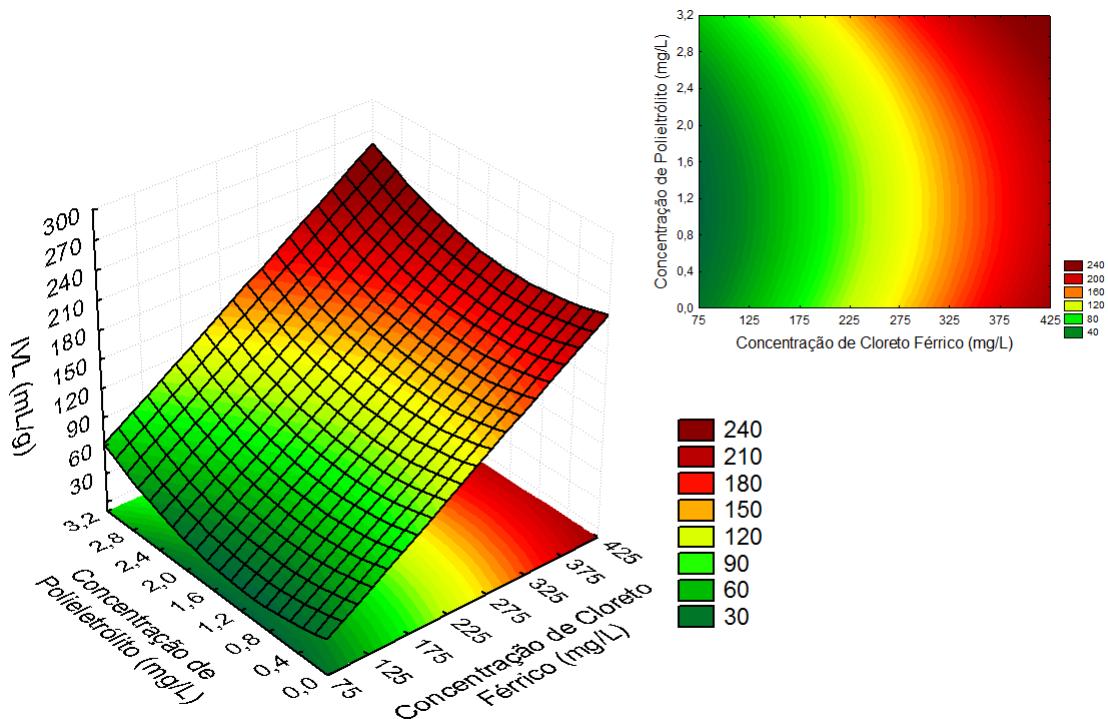


Figura 4.3: Superfície de Resposta e curva de contorno para a resposta IVL como função da concentração de cloreto férrico e poliacrilamida

#### 4.1.1.2 Analises dos resultados de remoção de turbidez

O efluente após 3 dias de biodegradação no reator batelada apresentava uma turbidez de 2200 NTU, com isso observa-se na Tabela 4.1 que em menores concentrações de cloreto férrico (100 mg/L) e poliacrilamida (0,2 mg/L) a turbidez reduziu em 46%, apresentando um valor final de 1180 NTU. Aumentando a concentração de cloreto férrico e poliacrilamida (Experimentos 3, 4 e 6) as remoções apresentaram valores superiores a 58%, alcançando um máximo de remoção no experimento 4 ( $CF = 400$  mg/L e  $CP = 3,0$  mg/L) de 66%.

No entanto, a remoção de turbidez no ponto central ( $CF = 250$  mg/L e  $CP = 1,6$  mg/L) foi em torno de 60%, apresentando valores de 820 NTU. Esse fato indica que a diferença de remoção entre as concentração de cloreto férrico e poliacrilamida dos

experimentos 3, 4 e 6 (com concentração de cloreto férrico próximo de 400 mg/L) e as do ponto central não foram significantes a ponto de adotar altas concentrações de cloreto férrico e poliacrilamida, essa diminuição de CF e CP representa uma diminuição no custo de cloreto férrico e poliacrilamida apresentando remoções de turbidez próximas.

Com os resultados da Tabela 4.1 foi analisado estatisticamente o comportamento da turbidez por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.3 e na Equação 4.2, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,99.

Tabela 4.3: Resultados da regressão múltipla para a remoção de turbidez, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 1º Planejamento.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	62,3	0,00000
$X_1$ (L)	6,2	0,00000
$X_1^2$ (Q)	-5,5	0,00004
$X_2$ (L)	3,5	0,00007
$X_2^2$ (Q)	-1,5	0,02714
$R^2 = 0,99$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de cloreto férrico,  $X_2$ : variável codificada para concentração de poliacrilamida.

Observa-se na Tabela 4.3 que os parâmetros  $X_1, X_1^2, X_2$  e  $X_2^2$  foram significativos. O modelo resultante deste ajuste está apresentada na Equação 4.2.

$$RT(\%) = 62,3 + 6,2X_1 - 5,5X_1^2 + 3,5X_2 - 1,5X_2^2 \quad (4.2)$$

De acordo com a Equação 4.2, os valores de remoção de turbidez foram influenciados pelas variáveis CF ( $X_1$ ) e CP ( $X_2$ ), sendo que a CF apresentou maior influência na remoção de turbidez. Observa-se que o aumento na concentração de cloreto férrico ( $X_1$ ) e na concentração de polieletrólito ( $X_2$ ) proporcionam um aumento na remoção turbidez.

Observando a distribuição de resíduos (Figura 4.4) verifica-se que os valores preditos se comportam aleatoriamente em torno do zero. E que os valores observados para a variação de turbidez em função dos Preditos (Figura 4.5) apresentam valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

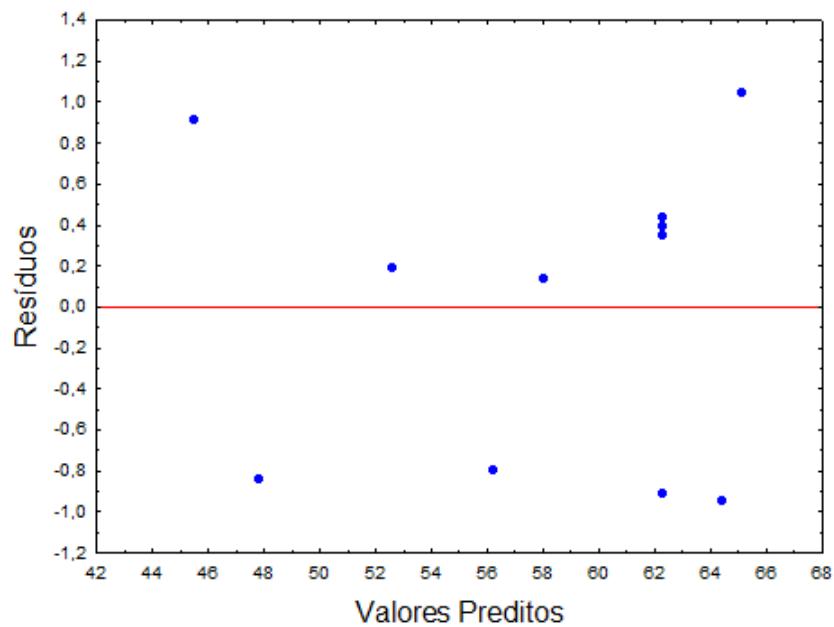


Figura 4.4: Distribuição dos resíduos em função dos preditos para a remoção de turbidez, tendo como variáveis CF e CP.

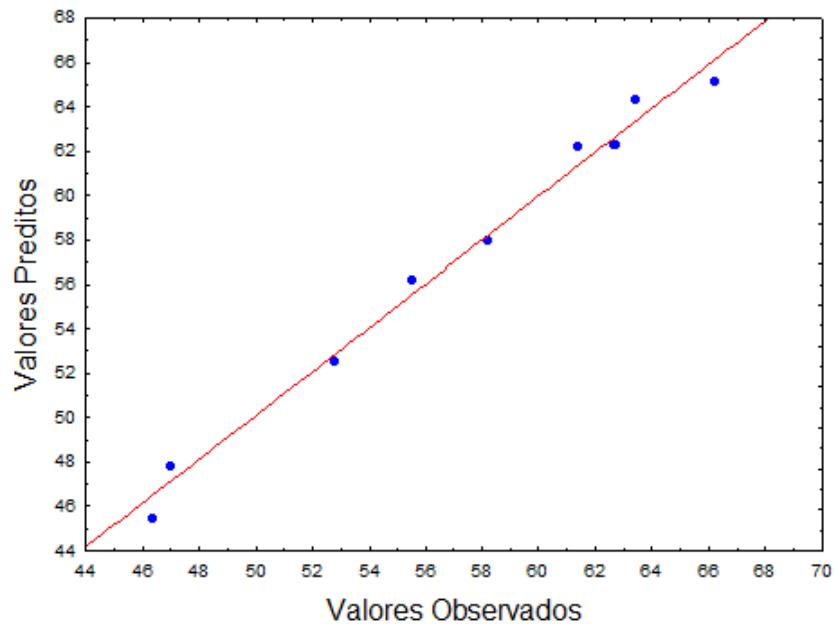


Figura 4.5: Valores preditos em função dos observados para a remoção de turbidez tendo como variáveis CF e CP.

Para ilustrar os efeitos das variáveis na resposta turbidez estão apresentadas na Figura 4.6, a superfície de resposta e sua respectiva curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta turbidez. Verifica-se, que a região de otimização (para a região de máximo), mostrada nesta Figura, apresenta as faixas de concentrações de cloreto férrico de 250 a 400 mg/L e a faixa de concentração de polieletrólito de 1,4 a 3,2 mg/L.

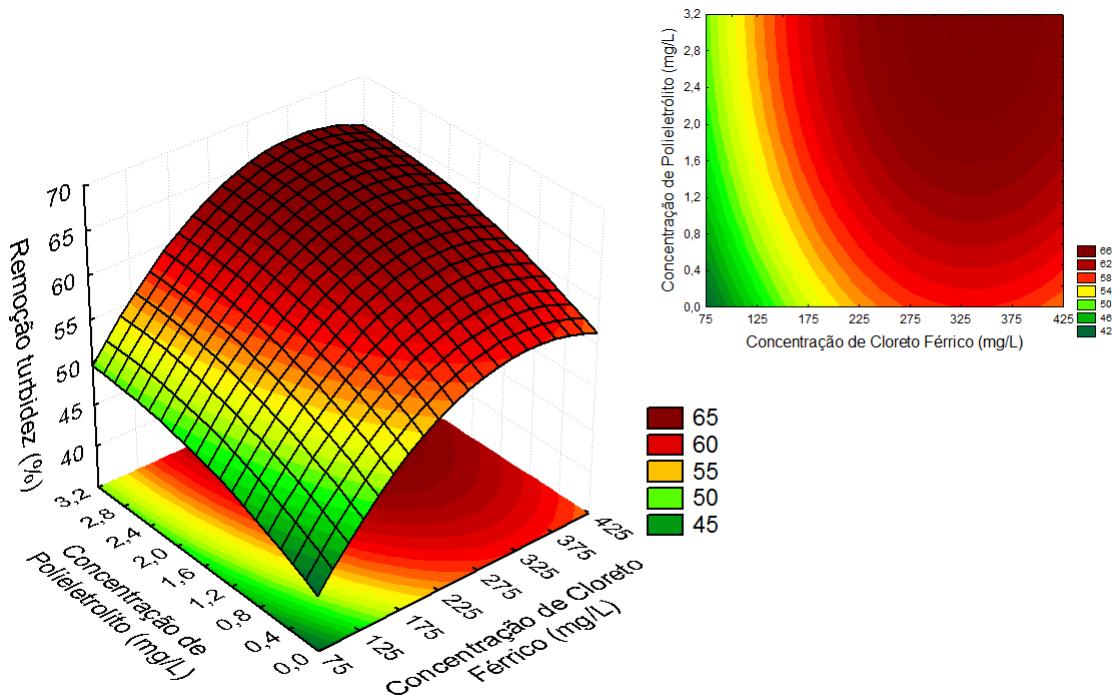


Figura 4.6: Superfície de Resposta e curva de contorno para a remoção de turbidez como função da concentração de cloreto férrico e poliacrilamida

#### 4.1.1.3 Análises dos resultados de SOUR

Antes da adição do cloreto férrico e da poliacrilamida foram realizadas medidas no parâmetro SOUR que apresentou valor de  $63 \text{ mgO}_2/\text{gSSV.h}$  (que foram considerados bons para a cultura mista  $C_1$ ). De acordo com a Tabela 4.1, os valores de SOUR variaram de 40,7 (experimento 1) a 60,3 (experimento 11). Essa Tabela mostra que os maiores valores de SOUR foram obtidos no ponto central, que apresentou redução no SOUR de 5%.

Com os resultados da Tabela 4.1 analisou-se estatisticamente o comportamento do SOUR por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.4 e na Equação 4.3, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão obtido foi de 0,93.

Tabela 4.4: Resultados da regressão múltipla para o SOUR, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 1º Planejamento.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	58,7	0,00000
$X_1^2$ (Q)	-8,1	0,00011
$X_2^2$ (Q)	-8,8	0,00006
$R^2 = 0,93$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de cloreto ferrico,  $X_2$ : variável codificada para concentração de poliacrilamida.

Observa-se na Tabela 4.4 que os parâmetros  $X_1^2$  e  $X_2^2$  foram significativos. O modelo resultante deste ajuste está apresentada na Equação 4.3.

$$SOUR(mgO_2/gSSVh) = 58,7 - 8,1X_1^2 - 8,8X_2^2 \quad (4.3)$$

De acordo com a Equação 4.3, para valores de  $X_1$  e  $X_2$  que não estejam próximos ao ponto central verificou-se uma diminuição na resposta SOUR. Portanto, para altas CF e CP, há uma redução na turbidez e no SOUR, entretanto há um aumento excessivo no IVL tornando essas concentrações não recomendadas.

Pela análise da (Figura 4.7), verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à sua distribuição. E pela Figura 4.8, nota-se que as respostas experimentais para a variação do SOUR apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

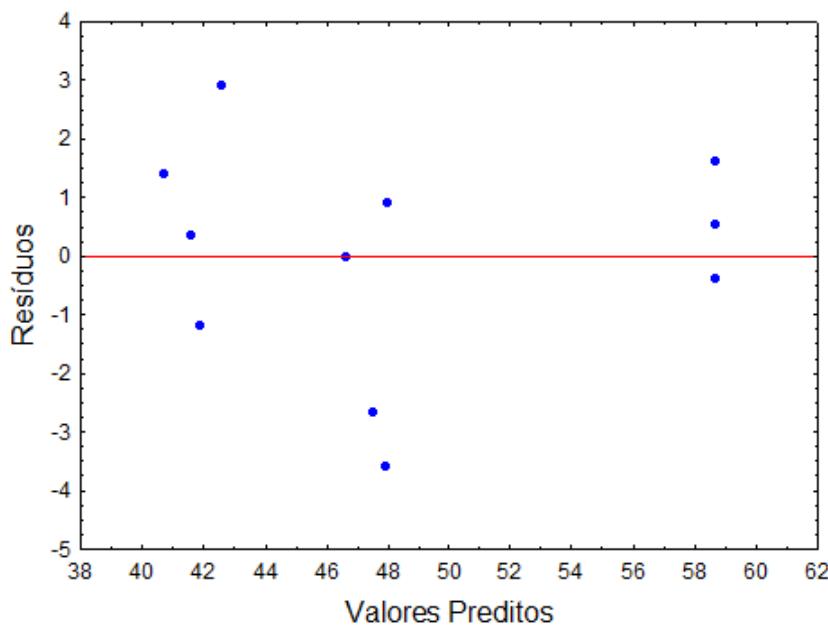


Figura 4.7: Distribuição dos resíduos em função dos preditos para o SOUR, tendo como variáveis CF e CP.

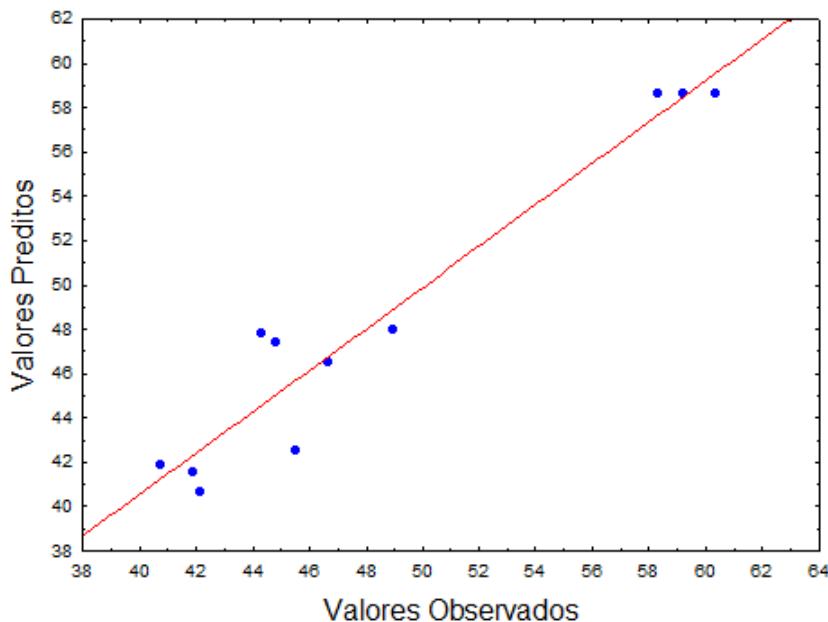


Figura 4.8: Valores preditos em função dos observados para o SOUR, tendo como variáveis CF e CP.

A superfície de resposta e a curva de contorno apresentada na Figura 4.9 ilustra os efeitos das variáveis na resposta SOUR. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta SOUR. Verifica-se, que a região

de otimização (para a região de máximo), mostrada nestas figuras, apresentam as faixas de concentrações de cloreto férrico de 225 a 300 mg/L e a faixa de concentração de polieletrolito de 1,4 a 1,8 mg/L.

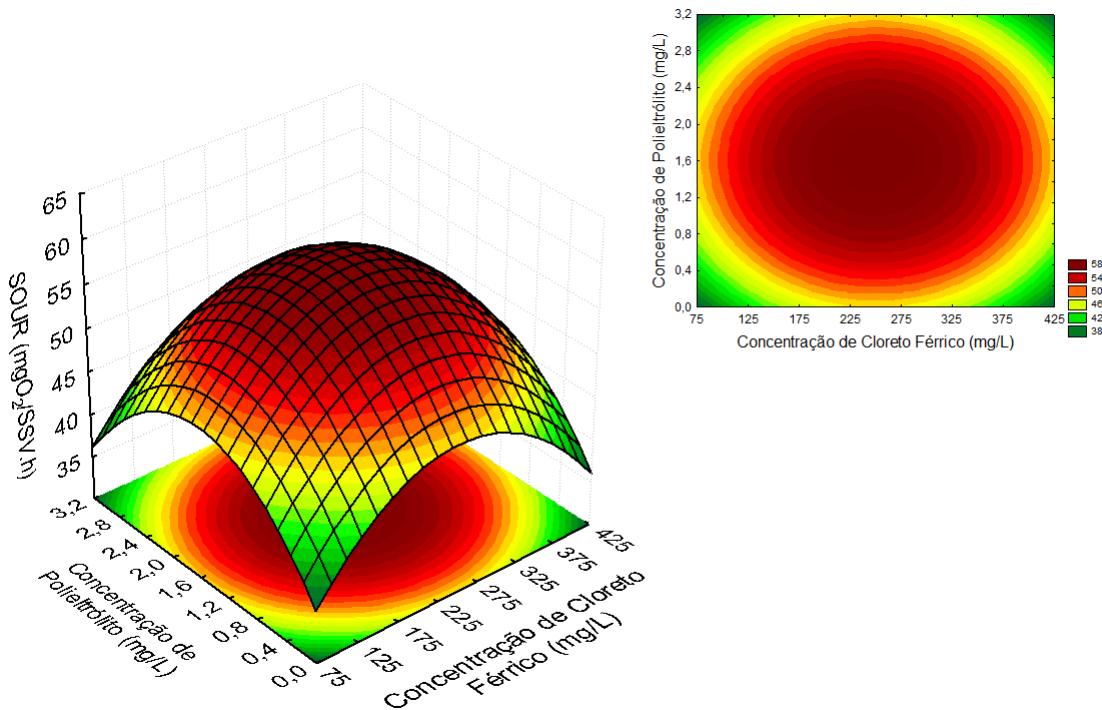


Figura 4.9: Superfície de Reposta e curva de contorno para a resposta SOUR como função da concentração de cloreto férrico e poliacrilamida

#### 4.1.1.4 Análise Conjunta das Respostas

As Equações 4.1 e 4.2 foram otimizadas no programa Maple 9.5 com o IVL recomendado (80-120 mL/g), obtendo uma concentração de cloreto férrico e polieletrólio de 223 e 1,92 mg/L, respectivamente. Nestas concentrações, os resultados experimentais foram turbidez de  $844,83 \pm 10$  NTU, IVL de  $98.0 \pm 2$  mL/g e SOUR de  $55.8 \pm 5$   $mgO_2/gSSV.h$ . Usando o programa Maple 9.5 montou-se a intersecção das curvas de contorno das três respostas (IVL, turbidez e SOUR), apresentada na Figura 4.10.

Devido ao custo da adição do polieletrólio, menores concentrações de polieletrólio foram avaliados na região otimizada da Figura 4.10 e que apresentassem melhores resultados de IVL, turbidez e SOUR. Nas concentração de cloreto férrico de 250 mg/L e polieltrólio de 1,4 mg/L os resultados de IVL, turbidez e SOUR foram de  $105 \pm 3$  mL/g,  $838 \pm 4$  NTU e  $57,77 \pm 3$   $mgO_2/gSSV.h$ , respectivamente. Os resultados experimentais no ponto central (experimentos 9-11), as condições otimizadas obtidas das Equações 4.1

e 4.2 (223 mg/L de cloreto férrico e 1,92 mg/L de polieletrólito) e as condições selecionadas (250 mg/L de cloreto férrico e 1,4 mg/L de polieltrólito) indicam que as condições otimizadas foram reproduzidas.

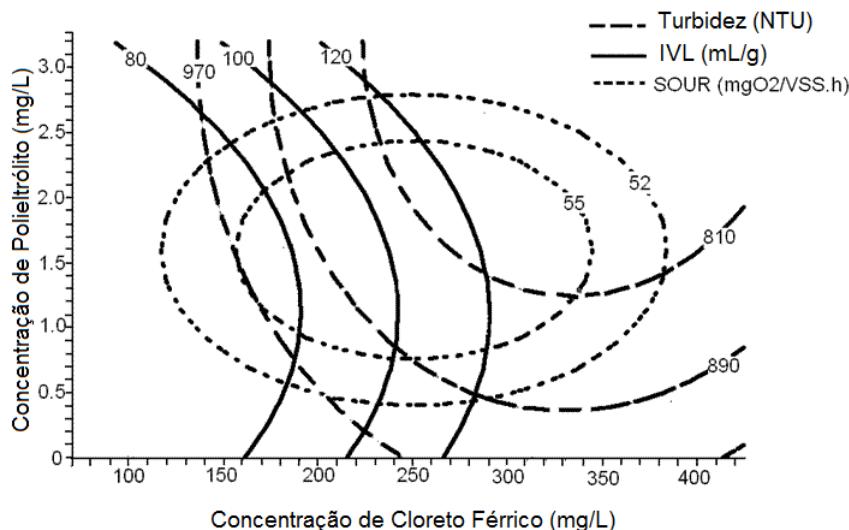


Figura 4.10: Curva de contorno para as respostas IVL, turbidez e SOUR como função da concentração de cloreto férrico e poliacrilamida.

#### 4.1.2 Reator Batelada Sequencial (RBS) empregando cloreto férrico e poliacrilamida

A partir dos resultados obtidos no PCC, selecionou-se as seguintes condições de cloreto férrico e polieletrólito 250 mg/L e 1,4 m,g/L, respectivamente. Para o cloreto férrico esta seleção foi realizada com base nos resultados do ponto central para o IVL, RT e SOUR e para a poliacrilamida foi baseado no menor valor obtido dentro das faixas ótimas de RT e SOUR, visando um redução de custo de processo. Para esta condição foi feito o estudo o comportamento deste coagulante/auxiliante em reator batelada seqüencial em 5 ciclos, para a investigação da atividade microbiana.

As perdas abióticas foram subtraídas das remoções de TPH apresentados. Os resultados de remoção de TPH desses ciclos estão apresentados na Figura 4.11. De acordo com esta Figura pode-se observar, que após 3 dias de processo, com a adição de coagulante e polieletrólito, ocorreu um aumento na remoção de TPH. Isto sugere que a união do cloreto férrico com a poliacrilamida em concentrações otimizadas promoveu maior sedimentabilidade dos micro-organismos a cada ciclo. Isto pode ter sido responsável pelo aumento na remoção observada.

De acordo com Vieira et al. (2007), a agitação vigorosa dificultou a sedimentação da

cultura mista  $C_1$ , no processo de biodegradação do mesmo efluente usado neste estudo. Estes autores alcançaram, depois da otimização da concentração de nitrogênio e fósforos, intervalo de aeração e velocidade de agitação, uma remoção de 76% após de 3 dias de operação. Os resultados deste estudo e os resultados obtidos no presente trabalho (Figura 4.11) mostram que a presença de cloreto férrico e polieletrólito no efluente promoveu um aumento na remoção de TPH.

Os resultados obtidos em 5 ciclos sugerem que o aumento na remoção de TPH pode estar relacionado ao aumento na sedimentabilidade do lodo em cada ciclo. Como mostra a Figura 4.11, a concentração de SSV no reator (sem a adição de cloreto férrico e polieletrólito) foi de 1500 mg/L e aumentou para 2500 mg/L depois de 5 ciclos (na presença de coagulante e polietrolito). O aumento na concentração de SSV pode justificar o aumento na remoção de TPH e a adaptação dos micro-organismos a cada ciclo.

De acordo com Lee et al. (2008), a remoção de demanda química de oxigénio (DQO) aumentou fracamente com o tempo de retenção do lodo (SRT). Eles verificaram valores de 90.7%, 91.1%, 91.9%, 92.1% and 92.2% para os ciclos de 1 a 5, respectivamente. Isto pode refletir aumento das concentrações de microorganismos disponíveis para adsorver e oxidar compostos orgânicos com o aumento do SRT.

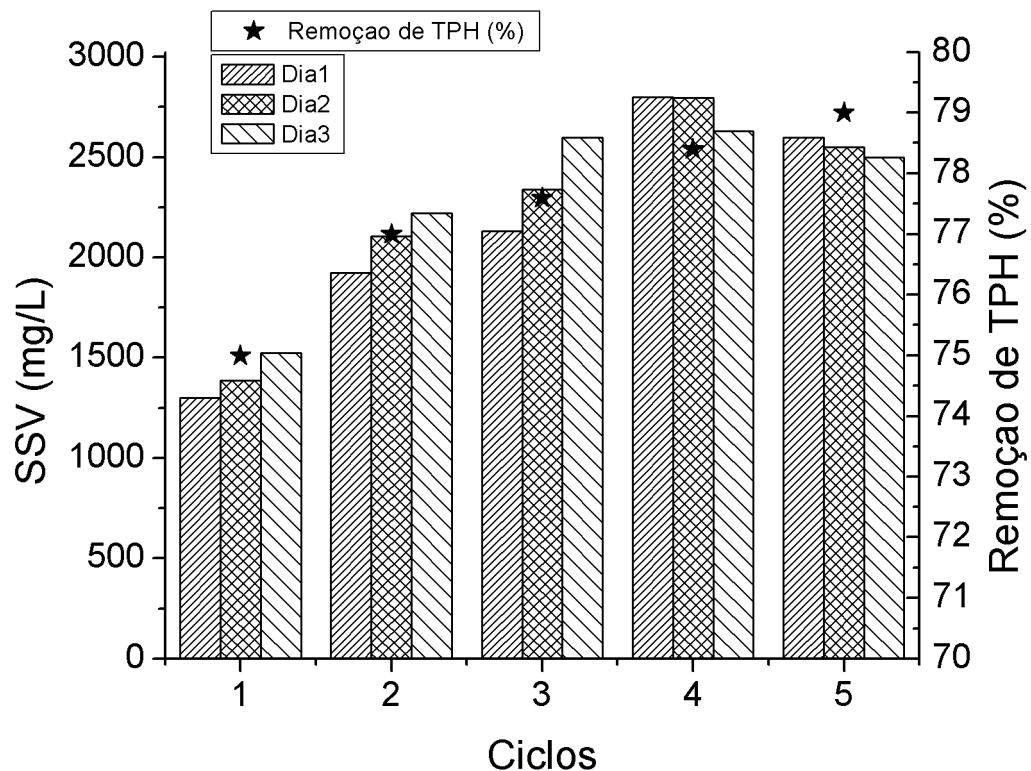


Figura 4.11: Concentração de SSV e remoção de TPH como função nos ciclos do RBS para as variáveis CF e CP

A Tabela 4.5 apresenta os valores de SOUR ao longo dos 5 ciclos de operação no RBS. Em cada ciclo, uma redução no SOUR foi observado. Agitações vigorosas foram necessárias para promoverem a rápida homogeneização da gasolina e óleo diesel presentes no efluente, resultando na destruição dos flocos durante a agitação. Entretanto, a redução de SOUR não comprometeu na remoção de TPH ou no crescimento celular, como é observado na Figura 4.11.

Tabela 4.5: Valores de SOUR no fim de cada ciclo do RBS.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo
SOUR ( $mgO_2/gSSV.h$ )	58,9	56,4	54,6	51,9	48,1

O aumento na remoção de hidrocarbonetos e crescimento celular pode estar relacionado à mudanças no metabolismo celular, enquanto a redução de SOUR observada pode estar relacionada a um aumento da viscosidade após cada ciclo, que pode ter impedido a transferência de  $O_2$ .

## 4.2 *Moringa oleifera*

### 4.2.1 Planejamento Composto Central para a *Moringa Oleifera*

Os resultados médios de IVL, RT e de SOUR obtidos no planejamento composto central (PCC), a partir das variáveis estudadas: concentração de *Moringa Oleifera*, temperatura e tempo de secagem da semente encontram-se na Tabela 4.6. Vale salientar, que o tempo de cada ciclo era de 3 dias de biodegradação e as análises foram realizadas após esse tempo.

Esta etapa foi realizada com intuito de selecionar a melhor concentração, melhores temperaturas e tempo de secagem que proporcionaria melhores resultados de IVL, RT e SOUR.

Antes da adição do coagulante foram realizadas as medidas dos parâmetros SOUR e turbidez que apresentaram valores de  $63\ mgO_2/gSSV.h$  e 2200 NTU, respectivamente.

Tabela 4.6: Resultados de IVL, RT e SOUR em diferentes condições experimentais de concentrações de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo de secagem, de acordo com a matriz do PCC.

Exp.	<i>Moringa oleifera</i> (X <sub>1</sub> )(g/L)	TES (X <sub>2</sub> )(°C)	TIS (X <sub>3</sub> )(min)	IVL (mL/g)	RT (%)	SOUR (mgO <sub>2</sub> /gSSV.h)
1	3(-1)	25(-1)	50(-1)	57,69	55,45	61
2	3(-1)	25(-1)	300(1)	65,38	54,23	58
3	3(-1)	75(1)	50(-1)	46,15	51,50	59
4	3(-1)	75(1)	300(1)	53,27	45,45	59,5
5	7(1)	25(-1)	50(-1)	96,15	67,77	52
6	7(1)	25(-1)	300(1)	115,38	67,50	49
7	7(1)	75(1)	50(-1)	136,54	58,18	50
8	7(1)	75(1)	300(1)	179,62	55,91	51
9	2,3(-α)	50(0)	175(0)	42,31	45,45	62
10	7,7(α)	50(0)	175(0)	173,08	60,45	48
11	5(0)	16,2(-α)	175(0)	134,62	66,82	55
12	5(0)	83,8(α)	175(0)	146,15	59,09	56
13	5(0)	50(0)	6(-α)	107,69	63,64	56,5
14	5(0)	50(0)	344(α)	165,38	61,18	55
15	5(0)	50(0)	175(0)	153,85	61,50	55
16	5(0)	50(0)	175(0)	153,85	61,50	55
17	5(0)	50(0)	175(0)	153,85	61,32	55

IVL: índice Volumétrico de lodo; RT: Remoção de Turbidez ; SOUR: taxa específica de consumo de oxigênio ; TES: temperatura de secagem ; TIS: tempo de secagem ; X<sub>1</sub> : variável codificada para concentração de *Moringa oleifera*, X<sub>2</sub>: variável codificada para temperatura de secagem e X<sub>3</sub>: variável codificada para tempo de secagem.

#### 4.2.1.1 Análises dos resultados de IVL

Os valores de IVL variaram entre 42,31 mL/g (experimento 9) a 179,62 mL/g (experimento 8). Comparando os experimentos 5 e 7 em que a concentração de *Moringa oleifera* era de 7 g/L, tempo de secagem de 50 minutos, observa-se que o IVL variou de 96,15 para 136,5 isto se deve a variação da temperatura de secagem de 25 a 75°C. Na comparação dos experimentos 1-2, 5-6 e 14-15 pode-se analisar que aumentando o tempo de secagem ocorre um aumento no IVL. Na comparação dos experimentos 9, 10 e 15 onde houve somente a variação na concentração de *Moringa oleifera* os valores de IVL foram 42,31, 173,08 e 153,85, respectivamente. Isto indica que com o aumento da concentração de *Moringa oleifera* há um aumento na resposta de IVL.

Os valores de IVL próximos de 100 mL/g foram obtidos nos experimentos 5, 6 e 13. Nestes experimentos a concentração de *Moringa oleifera* foi de 7 e 5g/L, a temperatura foram de 25 e 50 °C e o tempo variou do menor valor adotado (6 minutos) a 300 min. Este fato indica que, para o IVL, se utilizar altas concentrações de *Moringa oleifera*, não

há necessidade de seca-la.

Com os resultados da Tabela 4.6 foi analisado estatisticamente o comportamento do IVL por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.7 e na Equação 4.4, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,96.

Tabela 4.7: Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 2º planejamento.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	159,3	0,00000
$X_1$ (L)	41,3	0,00000
$X_1^2$ (Q)	-31,9	0,00014
$X_2$ (L)	8,2818	0,06112
$X_2^2$ (Q)	-14,1	0,02192
$X_3$ (L)	13,3	0,00742
$X_3^2$ (Q)	-16,2	0,01124
$X_1X_2$ (L)	16,0	0,00750
$R^2 = 0,96$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de *Moringa oleifera*,  $X_2$ : variável codificada para temperatura de secagem e  $X_3$ : variável codificada para tempo de secagem.

O modelo resultante deste ajuste está apresentada na Equação 4.4.

$$\begin{aligned} IVL(mL/g) = & 159,27 + 41,34X_1 - 31,97X_1^2 + 8,28X_2 - 14,11X_2^2 \\ & + 13,30X_3 - 16,21X_3^2 + 16,03X_1X_2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

De acordo com a Equação 4.4, o IVL foi influenciado pelas variáveis isoladas  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ . Pelos coeficientes apresentados nessa Equação a variável que apresentou maior efeito foi a concentração de *Moringa oleifera*, e observa-se que em menores temperatura e tempo de secagem obteve-se menores valores de IVL.

Observando a Figura 4.12 em que está apresentado a distribuição dos resíduos, observa-se que houve um comportamento aleatório em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Para os valores preditos em função dos observados apresentado na Figura 4.13, nota-se que as respostas experimentais para a variação de IVL apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

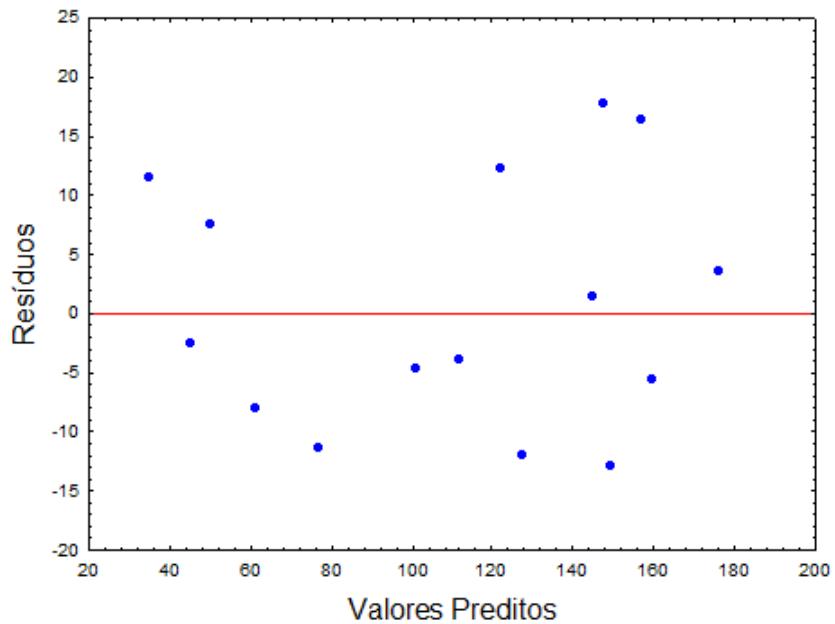


Figura 4.12: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o IVL, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo.

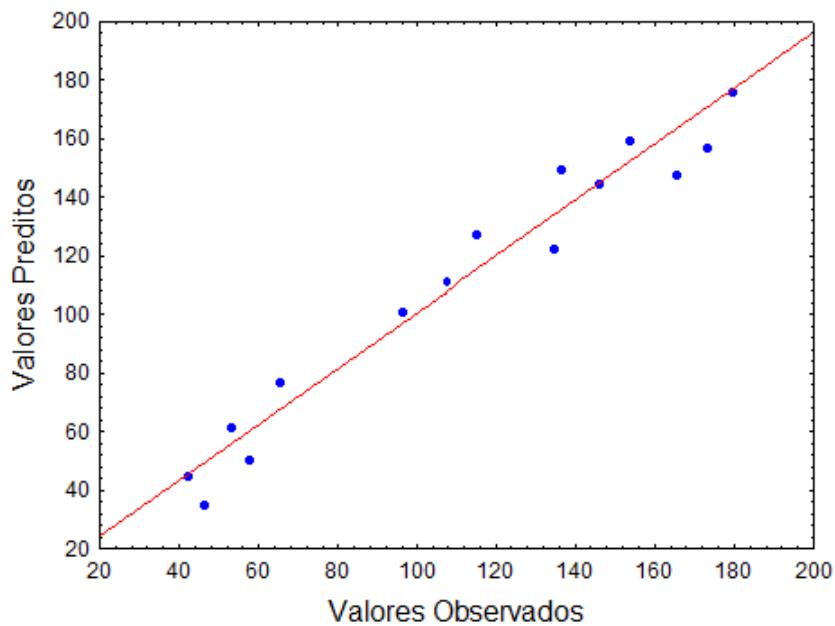


Figura 4.13: Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo.

Para ilustrar os efeitos das variáveis no IVL estão apresentadas na Figura 4.14 e 4.15, as superfícies de resposta e suas respectivas curvas de contorno. Estas Figura mostram a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta IVL.

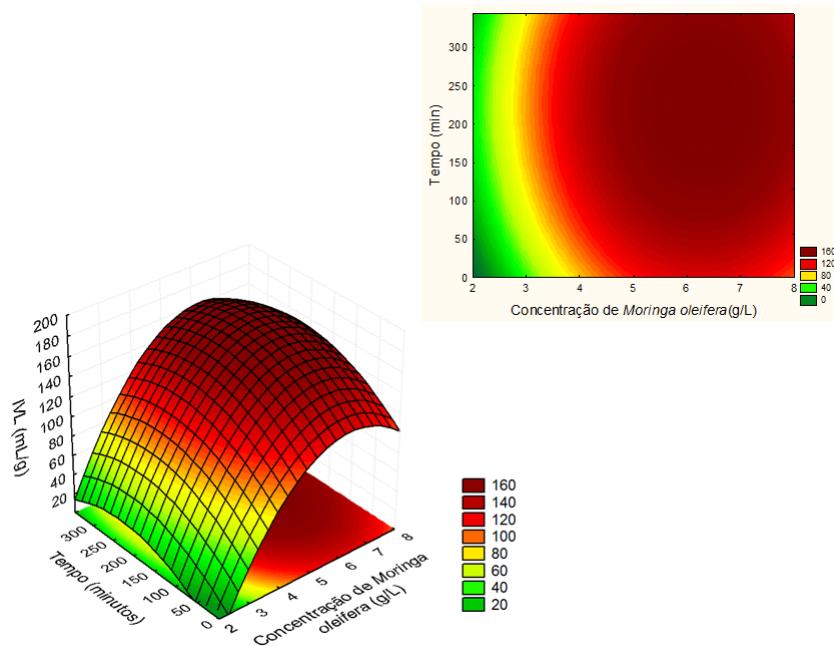


Figura 4.14: Resposta do IVL em função da concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ) e tempo de secagem ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C.

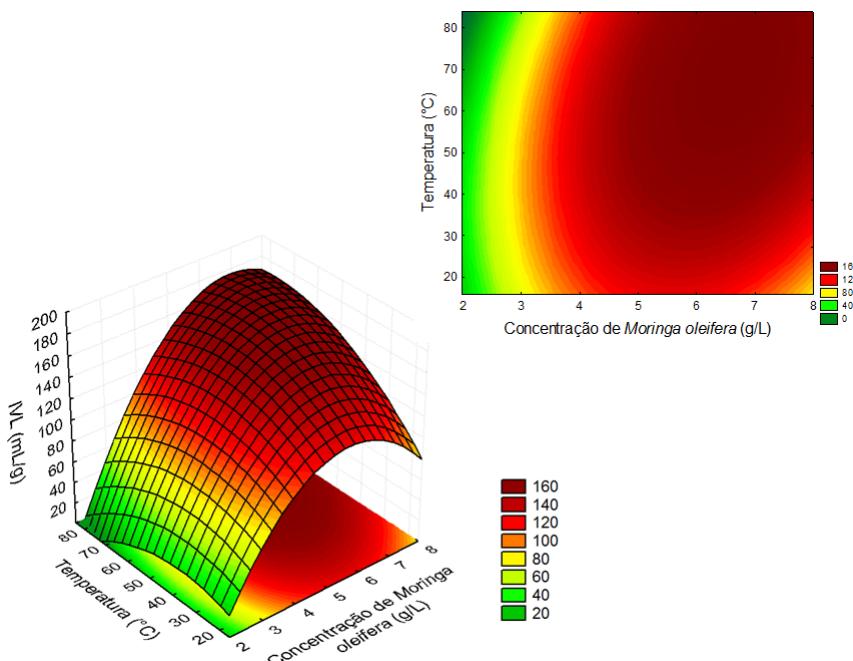


Figura 4.15: Resposta do IVL em função da concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos.

#### 4.2.1.2 Analises dos resutados de remoção de turbidez

A remoção de turbidez (RT) variou de 45,45% (experimentos 4 e 9) a 67,77% (experiemento 5). Analisando os experimentos 1-2, 5-6 e 13-15 em que houve somente variação no tempo de secagem mantendo fixos as concentrações de *Moringa oleifera* e temperatura de secagem, verifica-se que não houve mudanças significativas na remoção de turbidez. Entretanto analisando os experimentos 1-3, 5-7 e 11-15 onde houve somente variação na temperatura de secagem mantendo constante a concentração de *Moringa oleifera* e tempo de secagem observa-se que para menores temperaturas houve maiores remoções de turbidez. Comparando os experimentos 1 e 5, nos quais somente a concentração de *Moringa oleifera* variou (de 3 para 7 g/L) mantendo fixo a temperatura (25°C) e o tempo (50 minutos) de secagem, observa-se que houve um aumento significativo de remoção de turbidez de 55,45% para 67,77%.

Com os resultados da Tabela 4.6 foi analisado estatisticamente o comportamento da RT por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.8 e na Equação 4.5, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. O coeficiente de regressão foi de 0,98.

Tabela 4.8: Resultados da regressão múltipla para a RT, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 2º planejamento.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	62,12	0,00000
$X_1$ (L)	5,40	0,00000
$X_1^2$ (Q)	-5,07	0,00000
$X_2$ (L)	-3,80	0,00000
$X_3$ (L)	-1,13	0,00557
$X_1X_2$ (L)	-1,06	0,02112
$X_2X_3$ (L)	-0,85	0,05216
$R^2 = 0,98$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de *Moringa oleifera*,  $X_2$ : variável codificada para temperatura de secagem e  $X_3$ : variável codificada para tempo de secagem.

O modelo resultante da Tabela 4.8 deste ajuste está apresentada na Equação 4.5.

$$RT(\%) = 62,12 + 5,40X_1 - 5,07X_1^2 - 3,80X_2 - 1,13X_3 - 1,06X_1X_2 - 0,85X_2X_3 \quad (4.5)$$

De acordo com a Equação 4.5, temos que a concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ )

tem maior influência na remoção de turbidez devido ao fato de ter sinal (+) e maior coeficiente na equação e por possuir sinal (+) um aumento na concentração de *Moringa oleifera* conduz a um aumento da remoção de turbidez. Empregando menores valores de temperatura ( $X_2$ ) e tempo ( $X_3$ ), por apresentarem sinal (-), obtem-se maiores remoções de turbidez.

Observa-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero na Figura 4.16, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Para os valores preditos em função dos observados, temos na Figura 4.17 que as respostas experimentais para a variação da RT apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

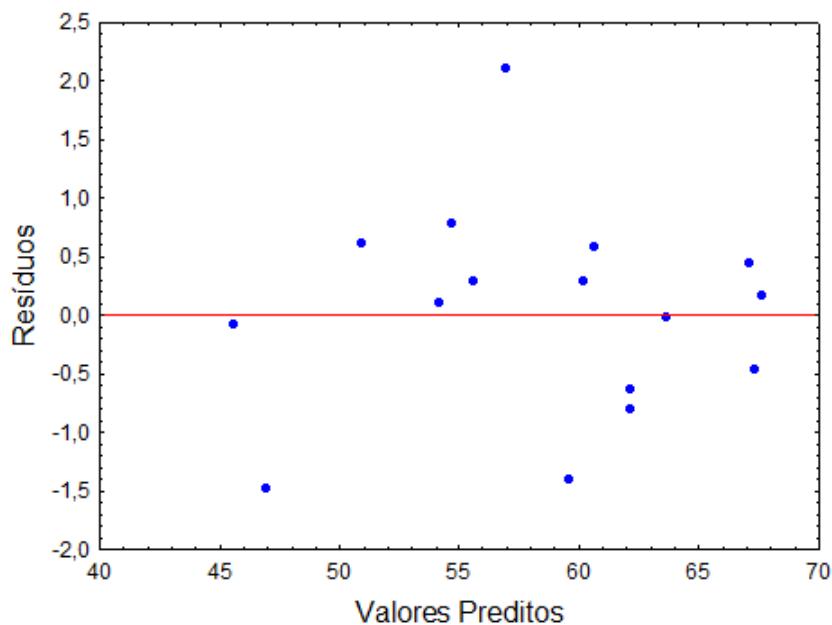


Figura 4.16: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para a remoção de turbidez, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo.

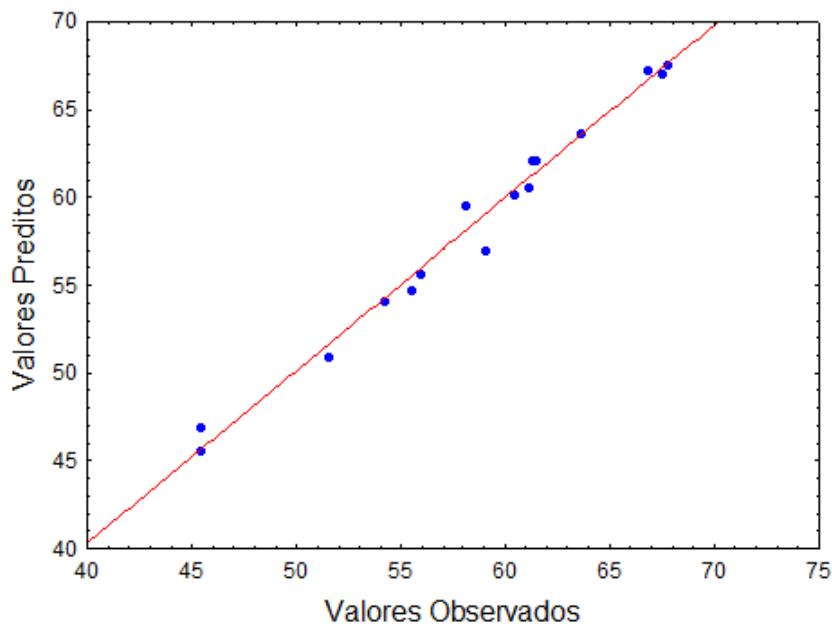


Figura 4.17: Valores preditos em função dos observados para a remoção de turbidez, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo.

Para ilustrar os efeitos das variáveis na RT estão apresentadas na Figura 4.18 e 4.19, a superfície de resposta e suas respectivas curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta Turbidez. Verifica-se, que a região de otimização (para a região de máximo), mostrada nestas figuras, apresentam as faixas de concentrações de *Moringa oleifera* de 5 a 7 g/L, temperatura de secagem de 16 a 40°C e tempo de secagem de 0 a 100 minutos.

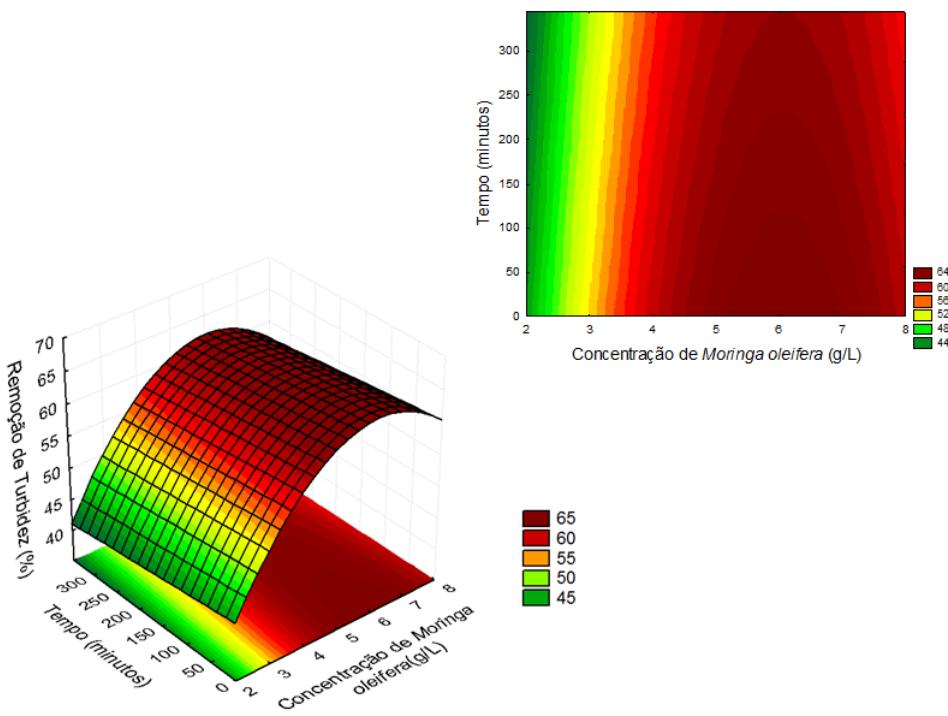


Figura 4.18: Resposta da RT em função da concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ) e tempo ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C.

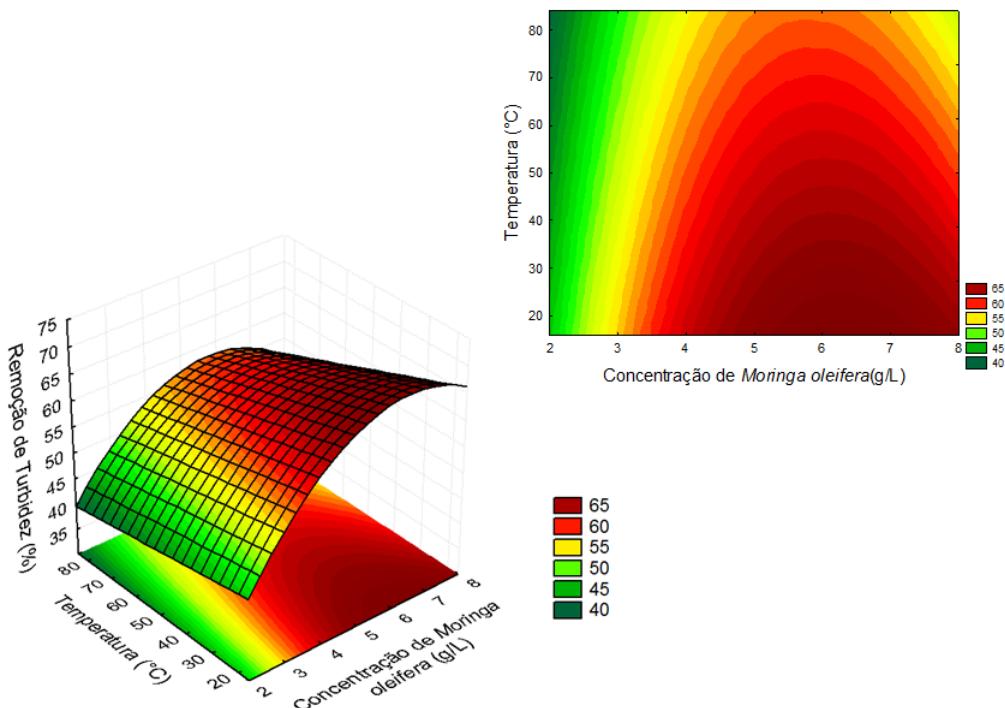


Figura 4.19: Resposta da RT em função da concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos.

#### 4.2.1.3 Analises dos resutados de SOUR

O SOUR variou de 48 mgO<sub>2</sub>/gSSV.h (experimento 10) a 62 mgO<sub>2</sub>/gSSV.h (experimento 9). Observa-se que para os experimentos 1, 2, 3 e 4 em que a concentração de *Moringa oleifera* manteve-se fixa em 3 g/L, verifica-se que a redução no SOUR variou de 3% no experimento 1 a 8% no experimento 2. Para os experimentos em que a concentração de *Moringa oleifera* era de 7 g/L (experimentos 5, 6, 7 e 8), houve uma redução no SOUR que variou de 17% no experimento 5 a 22% no experimento 6. Nos experimentos de 11 a 17 em que a concentração de *Moringa oleifera* era de 5 g/L, verifica-se que esta variável teve maior influencia na resposta SOUR.

Com os resultados da Tabela 4.6 foi analisado estatisticamente o comportamento do SOUR por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.9 e na Equação 4.6, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,99.

Tabela 4.9: Resultados da regressão múltipla para o SOUR, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância, para o 2º planejamento.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	55,11	0,00000
$X_1$ (L)	-4,69	0,00000
$X_3$ (L)	-0,56	0,00249
$X_2X_3$ (L)	0,94	0,00017
$R^2 = 0,99$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de *Moringa oleifera*,  $X_2$ : variável codificada para temperatura de secagem e  $X_3$ : variável codificada para tempo de secagem.

O modelo resultante da Tabela 4.9 está apresentada na Equação 4.6.

$$SOUR(\text{mgO}_2/\text{gSSVh}) = 55,11 - 4,69X_1 - 0,56X_3 + 0,94X_2X_3 \quad (4.6)$$

De acordo com a Equação 4.6, a concentração de *Moringa oleifera* foi a que teve mais influência na resposta SOUR, devido ao maior coeficiente e de ter sinal (-). O tempo de secagem teve pouca influência na resposta SOUR. Portanto, os maiores valores de SOUR se encontram em torno do ponto central.

A Figura 4.20 apresenta a distribuição dos resíduos, observa-se que os valores preditos

comportaram-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Na Figura 4.21 que apresenta os valores preditos em função dos observados, nota-se que as respostas experimentais para a variação do SOUR apresentaram, na maioria, valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

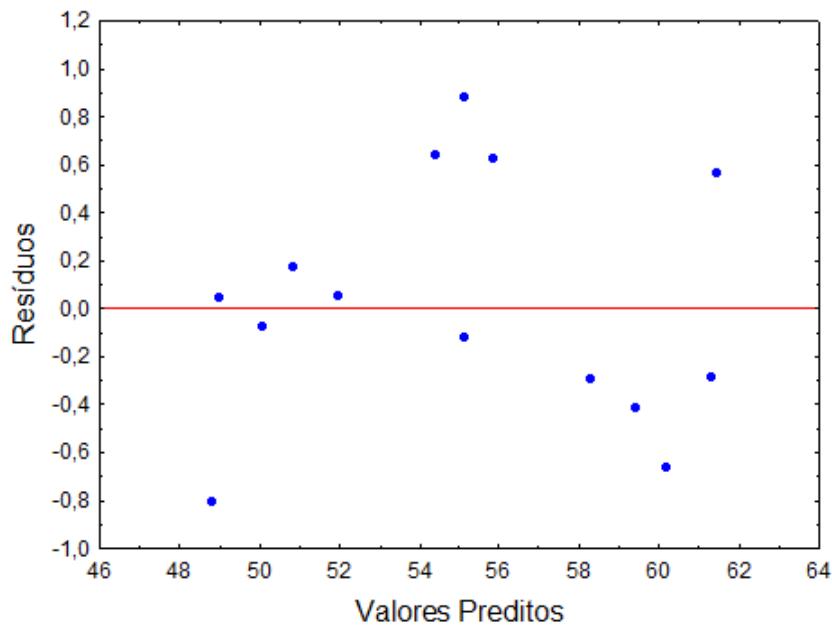


Figura 4.20: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o SOUR, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo.

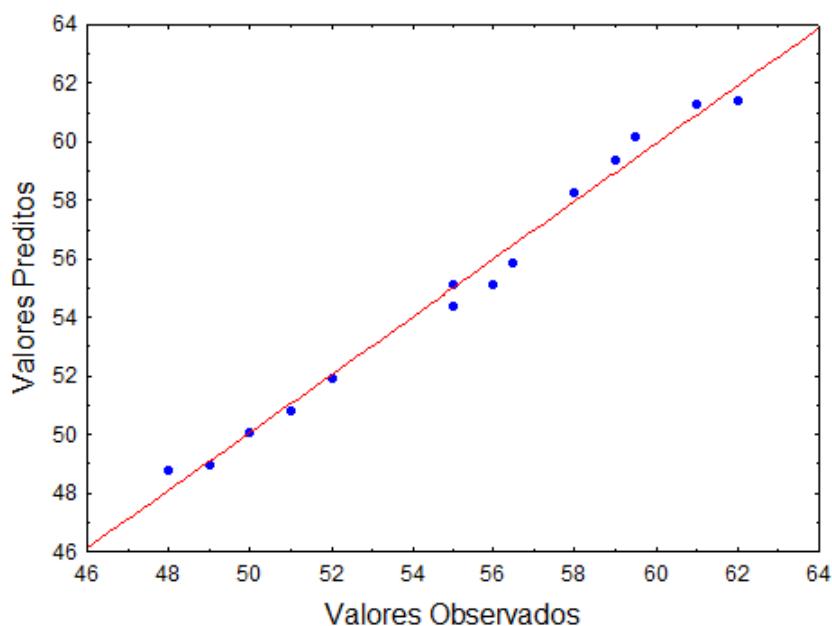


Figura 4.21: Valores preditos em função dos observados para o SOUR, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo.

Os efeitos das variáveis na resposta SOUR estão apresentadas nas Figuras 4.22 e 4.23, a superfície de resposta e a curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta SOUR.

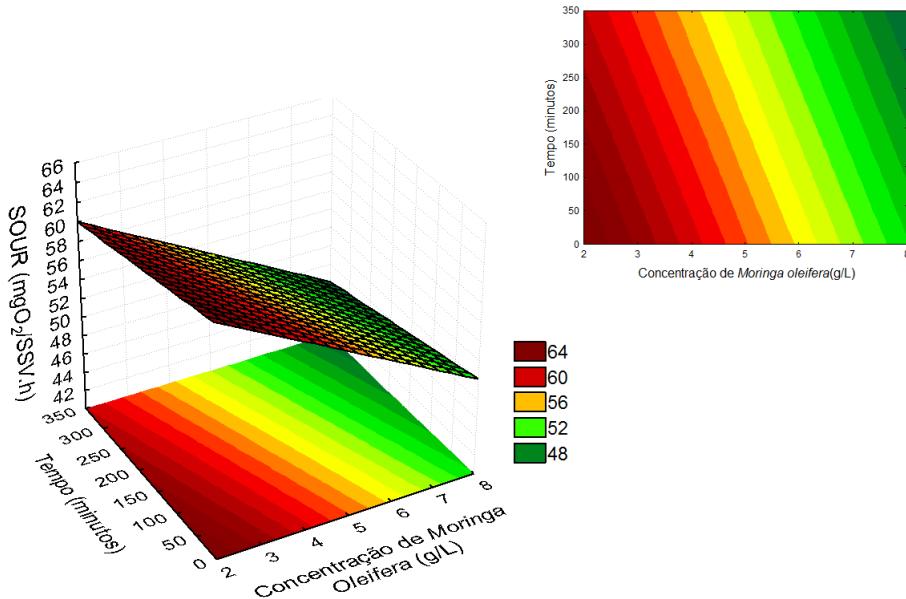


Figura 4.22: Resposta do SOUR em função da concentração de *Moringa oleifera*( $X_1$ ) e tempo ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C.

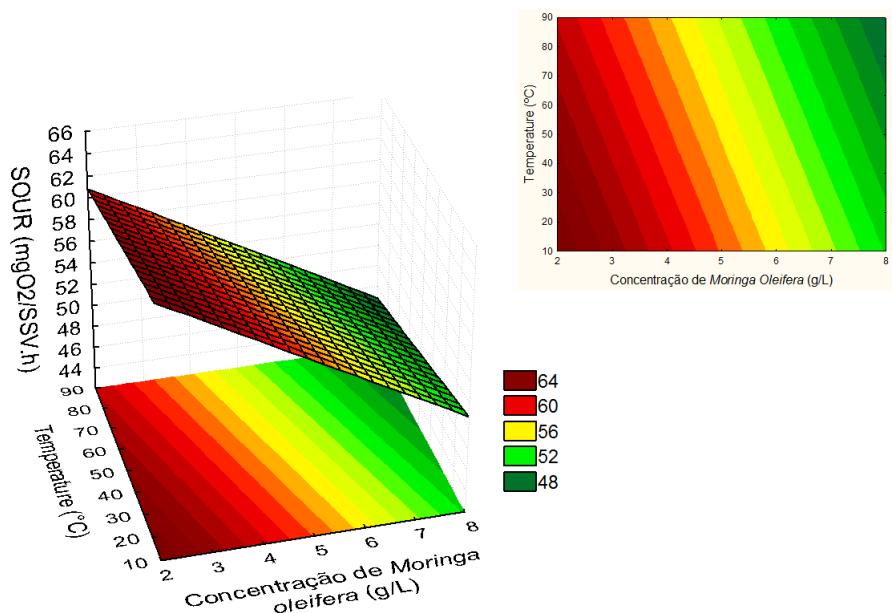


Figura 4.23: Resposta do SOUR em função da concentração de *Moringa oleifera*( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos.

#### 4.2.1.4 Ánalise conjunta das variáveis

De acordo com as Equações 4.4, 4.5 e 4.6, o IVL e a RT foram influenciadas pelas variáveis isoladas  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ . A concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ), apresentou maior efeito sobre as respostas IVL, RT e SOUR, devido ao maior valor apresentado pelos seus respectivos coeficientes.

As Equações 4.4 e 4.5 mostram que menores temperaturas ( $X_2$ ) e tempo de secagem ( $X_3$ ) promoveram menores IVL e maiores valores de RT, isto pode ser verificado pelo sinal de seus respectivos coeficientes. As Equações 4.4, 4.5 e 4.6 mostram que menores concentrações de *Moringa oleifera* e tempo de secagem proporcionam menores IVL, e maiores valores de SOUR.

Segundo Ahmad et al. (2007) os valores de IVL em torno de 100 mL/g é uma referência de lodo que assegura boas características de sedimentação. De acordo com as curvas de contorno (4.24 e 4.25), as condições que produziram um IVL próximo de 100 foram entre 5 e 7 g/L de *Moringa oleifera*, temperatura de 20-30°C e tempo de secagem de 0-30 minutos.

Assim, as equações anteriores mostram que devem-se utilizar valores maiores do que o ponto central para a concentração de *Moringa oleifera* e menores para a temperatura e tempo de secagem da semente. Este fato indica um ganho de energia e de tempo de processo. Nota-se também, que a respiração da cultura  $C_1$  tem um alto SOUR em baixas concentrações de *Moringa oleifera*, temperatura e tempo de secagem da semente. Assim, para a resposta SOUR não há necessidade de secar a semente de *Moringa oleifera*.

A condição selecionada para atender as variáveis IVL, RT e SOUR pela análise conjunta das variáveis através de um PCC foram 6g/L de sementes de *Moringa oleifera* sem secagem. Visando verificar a reprodutibilidade dos resultados foi feito um experimento nesta condição e obteve-se as seguintes respostas:  $97 \pm 3$  mL/g para o IVL, RT de  $64 \pm 2\%$  e SOUR de  $60 \pm 1$  mgO<sub>2</sub>/gSSV.h. Estes valores estão de acordo com o IVL sugerido na literatura para a sedimentação do lodo e ao SOUR que ficou próximo do valor máximo (63 mgO<sub>2</sub>/gSSVh). Os valores de RT foram próximos aos obtidos na sedimentação da cultura mista  $C_1$  empregando cloreto férrico e polietrolitos como coagulantes.

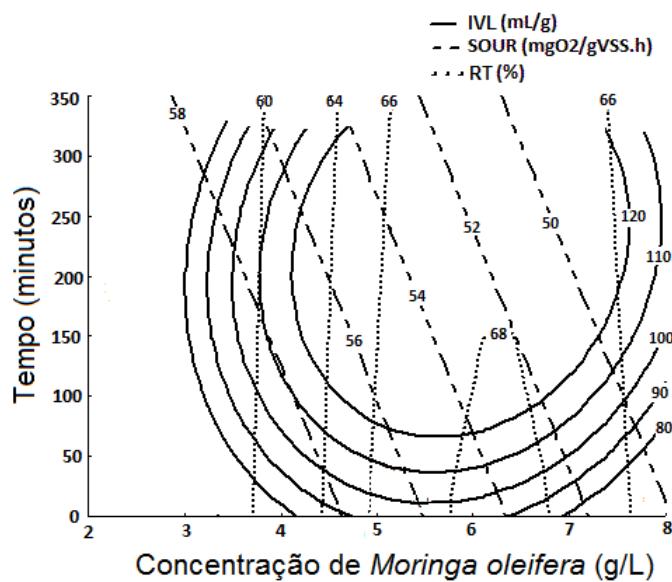


Figura 4.24: Resposta do IVL, RT e SOUR em função da concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ) e tempo de secagem ( $X_3$ ) na temperatura de 25°C.

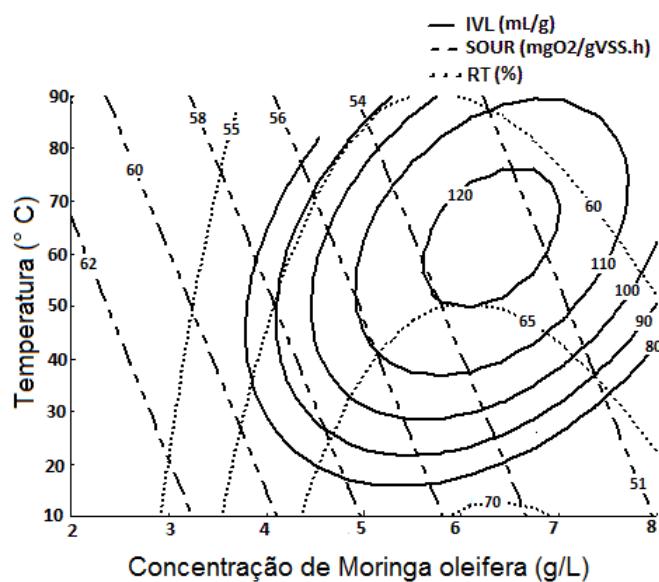


Figura 4.25: Resposta do IVL, RT e SOUR em função da concentração de *Moringa oleifera* ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) no tempo de 0 minutos.

### 4.2.2 Planejamento composto central *Moringa Oleifera* e Polieletrólito

Os resultados médios de IVL e remoção de turbidez (RT) obtidos experimentalmente, em função da concentração de *Moringa oleifera* e polieletrólito empregando a cultura mista, estão apresentados na Tabela 4.10

Tabela 4.10: Resultados de IVL e RT em diferentes condições experimentais de concentrações de *Moringa oleifera* e polieltrólito, de acordo com a matriz do 4º PCC.

Exp.	<i>Moringa oleifera</i> ( $X_1$ )(g/L)	CP( $X_2$ ) (mg/L)	RT (%)	IVL (mL/g)
1	1(-1)	0,2(-1)	45,5	40
2	1(-1)	3(1)	48,6	25
3	9(1)	0,2(-1)	54,6	65
4	9(1)	3(1)	58,1	44
5	0,4(- $\alpha$ )	1,6(0)	44,3	18
6	9,6( $\alpha$ )	1,6(0)	56,5	49
7	5(0)	0(- $\alpha$ )	51,25	80
8	5(0)	3,2( $\alpha$ )	56,2	50
9	5(0)	1,6(0)	54,2	56
10	5(0)	1,6(0)	54,0	56
11	5(0)	1,6(0)	54,0	56

IVL: índice Volumétrico de lodo; RT: Remoção de turbidez;  $X_1$ : concentração de *Moringa oleifera* e  $X_2$ : concentração de polieletrolito.

#### 4.2.2.1 Análises dos resultados de IVL

Os valores de IVL variaram entre 18 mL/g (experimento 5) e 80 mL/g (experimento 7). Observa-se na Tabela 4.10, que há uma diminuição no IVL quando aumenta a concentração de polieletrólito e mantém a concentração de *Moringa oleifera* fixa (experiments 7, 8 e 9). Comparando o aumento da *Moringa oleifera* e mantendo o polieletrólito fixo (experiments 1-3 e 2-4) verifica-se que há um aumento no IVL.

Com os resultados da Tabela 4.10 foi analisado estatisticamente o comportamento do IVL por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.11 e na Equação 4.7, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,98.

O modelo resultante da Tabela 4.11 está apresentada na Equação 4.7.

Tabela 4.11: Resultados da regressão múltipla para o IVL, com as variáveis significativas e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	56,4240	0,00000
$X_1$ (L)	11,99	0,00004
$X_1^2$ (Q)	-18,11	0,00002
$X_2$ (L)	-10,61	0,00008
$X_2^2$ (Q)	5,80	0,00991
$R^2 = 0,98$		

$X_1$ : concentração de *Moringa oleifera* e  $X_2$ : concentração de polieletrólico.

$$IVL (mL/g) = 56.420 + 11.99X_1 - 18.11X_1^2 - 10.61X_2 + 5.8067X_2^2 \quad (4.7)$$

De acordo com a Equação 4.7, a concentração de *Moringa oleifera* teve maior influência no aumento da resposta IVL por apresentar sinal (+), entretanto a concentração de polieletrólico influenciou para a diminuição do IVL devido ao seu sinal (-) e coeficiente de mesma ordem que o da *Moringa oleifera*. Portanto, as melhores condições obtidas para o IVL são maiores concentrações de *Moringa oleifera* e sem a adição de polietrolito.

As Figuras 4.26 e 4.27 mostram a distribuição dos resíduos em torno do zero e a representação dos valores preditos em função dos observados. Observando a Figura 4.26, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Na Figura 4.27, nota-se que as respostas experimentais para a variação do IVL apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

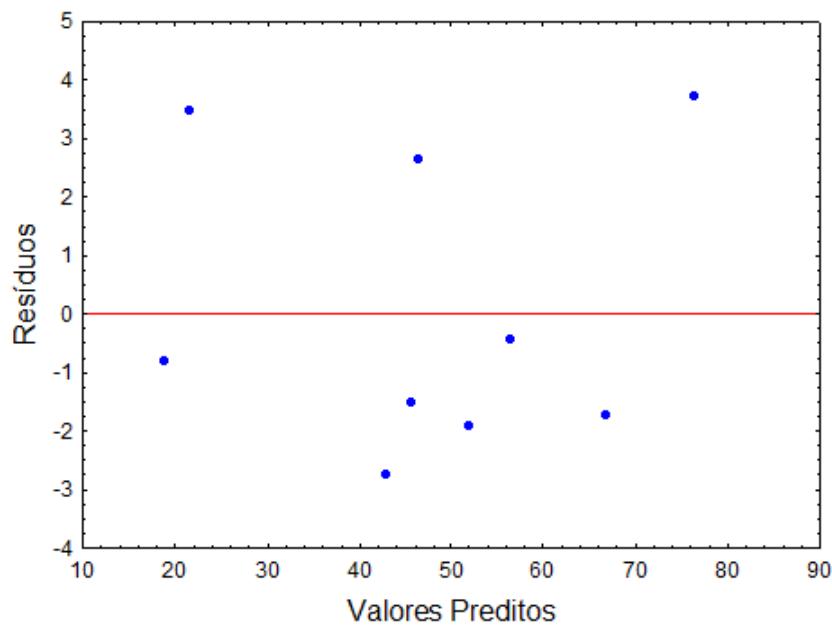


Figura 4.26: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o IVL, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera* e de polieletrólito.

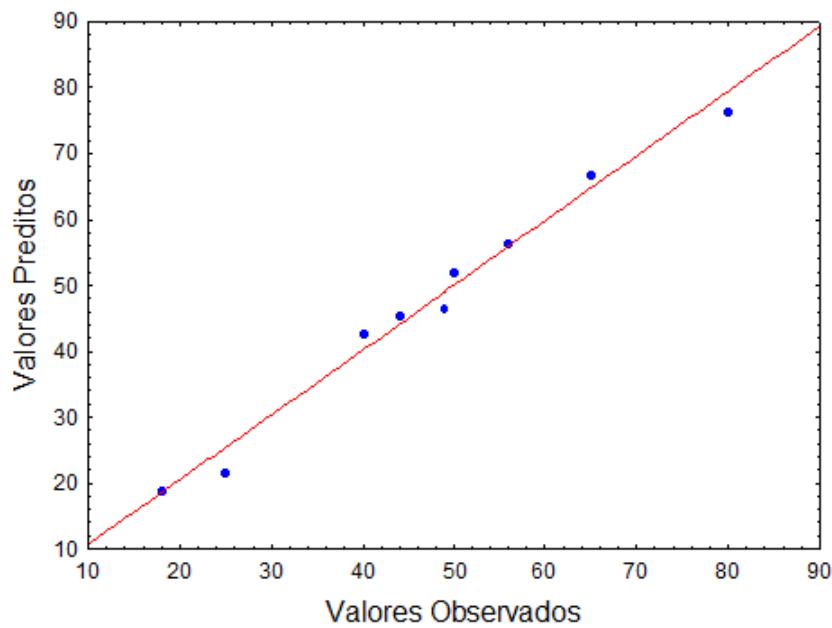


Figura 4.27: Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera* e de polieletrólito.

Para ilustrar os efeitos das variáveis no IVL estão apresentadas na Figura 4.28, a superfície de resposta e a curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta IVL.

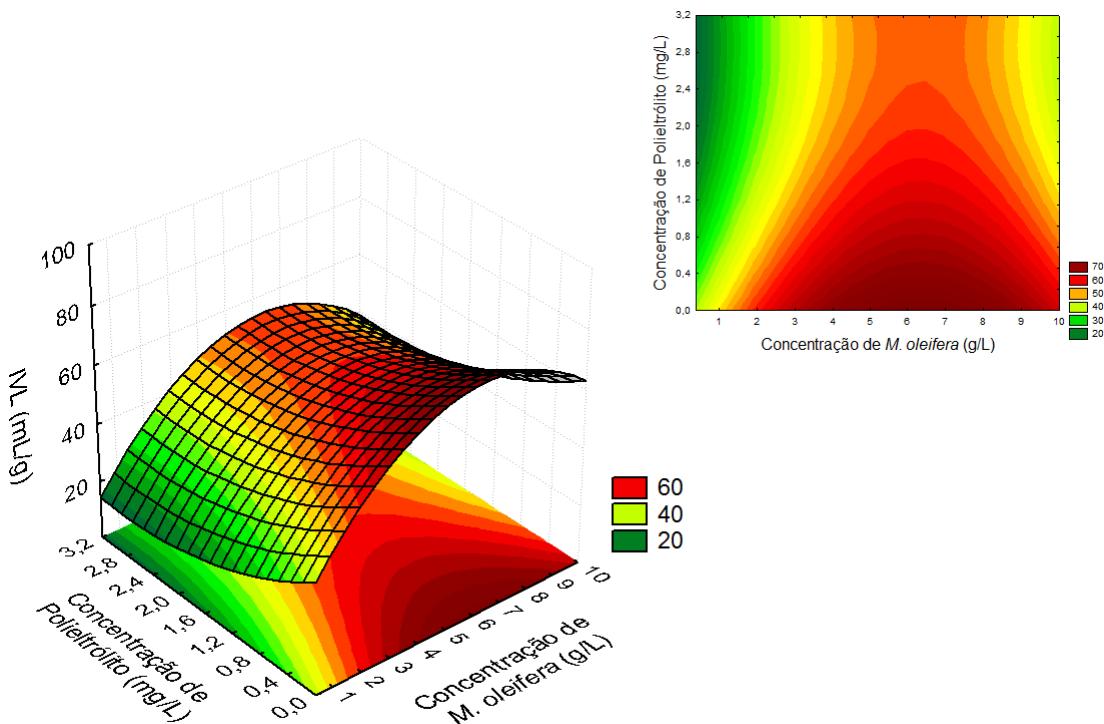


Figura 4.28: Superfície de Resposta e curva de contorno para a resposta IVL como função da concentração de *Moringa oleifera* e polieletrolito

#### 4.2.2.2 Analises dos resutados de remoção de turbidez

O valor da turbidez do efluente inicial era de 2200 NTU. Os valores de RT variaram de 44,3% experimento 5 a 58,1% no experimento 4. Observa-se na Tabela 4.10, que mantendo a concentração de *Moringa oleifera* fixa em 5 g/L e variando a concentração de polietrolito (experimentos 7, 8 e 9) houve um aumento na remoção de turbidez. Verifica-se que há também aumento na remoção de turbidez mantendo fixa a concentração de *Moringa oleifera* e variando a concentração de polieletrolito, como apresentados na comparação dos experimentos 1-2 e 3-4. Entretanto as maiores remoções são observadas mantendo fixos a concentração de polietrolito e variando a concentração de *Moringa oleifera* (experimentos 1 e 3).

Com os resultados da Tabela 4.10 foi analisado estatisticamente o comportamento da RT por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.12 e na Equação 4.8, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos

mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,99.

Tabela 4.12: Resultados da regressão múltipla para a turbidez, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	54,02232	0,00000
$X_1$ (L)	4,85258	0,00000
$X_1^2$ (Q)	-2,53390	0,00002
$X_2$ (L)	1,85425	0,00002
$R^2 = 0,99$		

$X_1$ : concentração de *Moringa oleifera* e  $X_2$ : concentração de polieletrólio.

O modelo resultante da Tabela 4.12 está apresentada na Equação 4.8.

$$RT (\%) = 54,02232 + 4,85258X_1 - 2,53390X_1^2 + 1,85425X_2 \quad (4.8)$$

De acordo com a Equação 4.8, a concentração de *Moringa oleifera* teve maior influência na RT devido ao sinal (+) e seu maior coeficiente.

A Figura 4.29 apresenta a distribuição dos resíduos e verifica-se um comportamento aleatório em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Para os valores preditos em função dos observados apresentado na Figura 4.30, nota-se que as respostas experimentais para a variação da RT apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

Os efeitos das variáveis na resposta remoção de turbidez, estão apresentadas na Figura 4.31 na superfície de resposta sua respectiva curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em sua forma real, em relação à resposta turbidez.

Verifica-se, que a região que apresentou os menores valores de turbidez, mostrada na Figura 4.31, se encontrava nas seguintes faixas: concentração de *Moringa oleifera* de 6 a 9,59 g/L e concentração de polieltrólito de 2,5 a 3,2 mg/L.

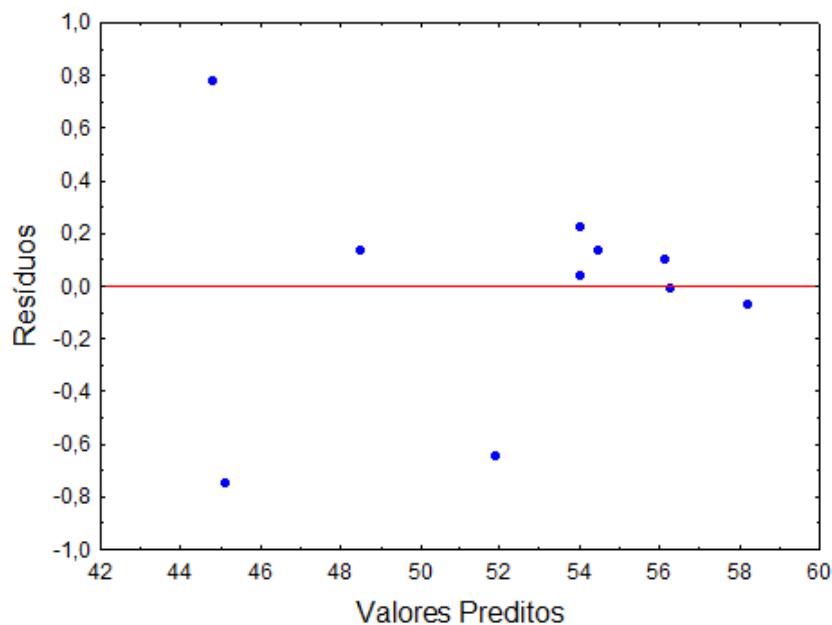


Figura 4.29: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para a turbidez, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera* e de polieletrólico.

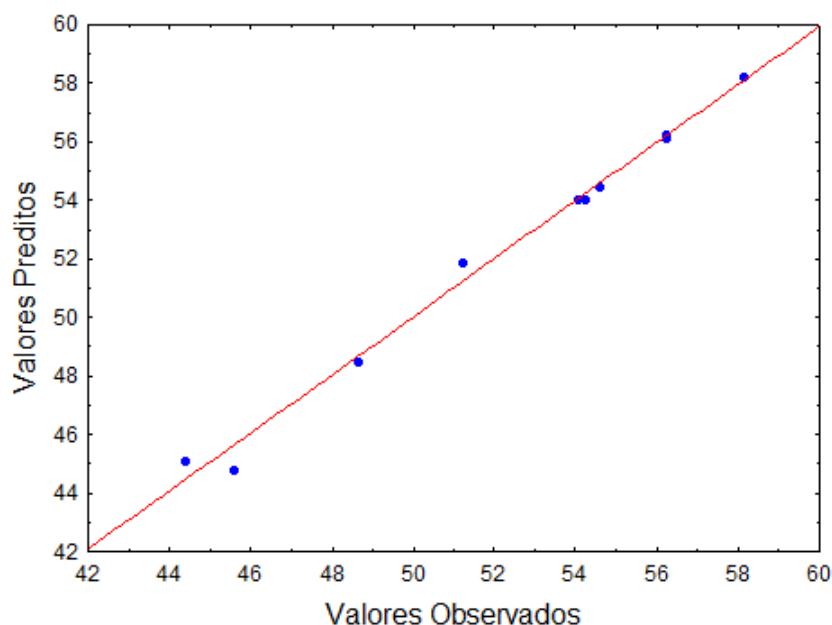


Figura 4.30: Valores preditos em função dos observados para a turbidez, tendo como variáveis concentração de *Moringa oleifera* e de polieletrólico.

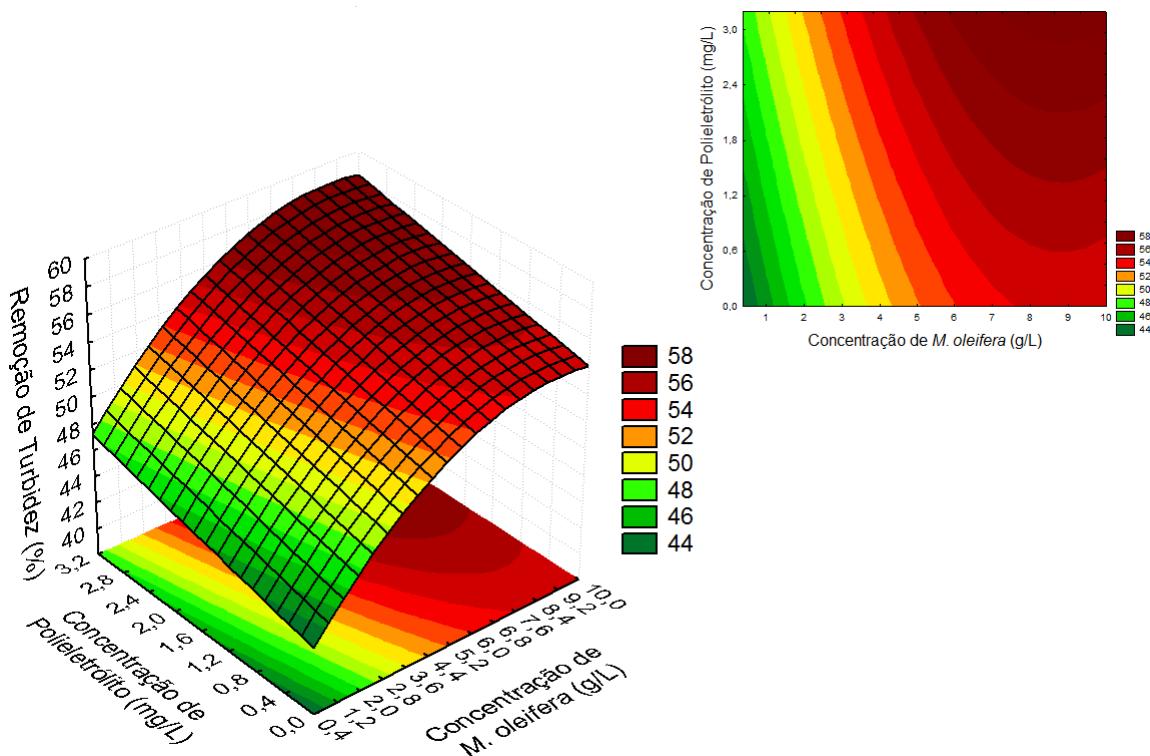


Figura 4.31: Remoção de turbidez em função de CM e CP.

#### 4.2.3 Reator Batelada Seqüencial Empregando *Moringa Oleifera*

Para investigar a atividade microbiana, no RBS foi utilizado 6g/L de *Moringa oleifera*, as sementes não foram secadas e não utilizou-se polieltrólito (condições obtidas anteriormente). Os experimentos foram monitorados em 4 ciclos de operação. Os resultados de remoção de COT e de SSV em cada ciclo estão apresentados na Figura 4.32. No primeiro ciclo onde a adição de *Moringa oleifera* ocorreu apenas no final do ciclo, para sedimentar a cultura mista  $C_1$ , a remoção de COT foi de 76%. Nos ciclos seguintes, a cultura  $C_1$  sedimentada apresentava *Moringa oleifera* em sua composição.

Observou-se nestes ciclos, que a redução na remoção de COT foi diminuindo a cada ciclo. A remoção foi de 47% no segundo ciclo, de 36% no terceiro ciclo e de 31% no quarto ciclo. Nesse estudo, os resultados obtidos em quatro ciclos do RBS sugerem que a diminuição da remoção de COT deve estar relacionada ao aumento de carga orgânica, proporcionada pela adição de *Moringa oleifera* em cada ciclo. Este fato pode ser comprovado pelo comportamento do SSV. No primeiro ciclo, onde não houve adição de *Moringa oleifera*, a concentração final de SSV foi de 1,32 g/L e no final do quarto ciclo foi de 4,3 g/L. Observa-se, na Figura 4.32, que o aumento na concentração de SSV foi mais acentuado até o 3º ciclo.

A Tabela 4.13 mostra a quantificação celular em UFC/mL no início e no final de cada

ciclo, bem como os valores de SOUR obtido ao final de cada ciclo. Conforme resultados mostrados nesta tabela, houve crescimento celular apenas no primeiro ciclo. No segundo ciclo a quantidade de células manteve-se na mesma ordem de grandeza e no terceiro e quarto ciclo a quantidade de micro-organismos diminuiu. Este fato pode ser confirmado também pela redução no valor de SOUR a cada ciclo (ver Tabela 4.13). Este comportamento confirma a hipótese da necessidade de adaptação da cultura aos novos constituintes do efluente a serem biodegradados.

Assim, pode-se afirmar que o aumento na biomassa registrado pela concentração de SSV, está relacionado ao aumento de massa orgânica proveniente da *Moringa oleifera* que não foi consumida totalmente pela cultura mista. Além disso, pode ter ocorrido lise celular observado pelo cheiro característico sentido a partir do terceiro ciclo. Este fato, inviabilizou a realização de mais um ciclo. Na utilização de cloreto férrico e poliacrilamida como agente coagulante (Seção 4.1.2) para a cultura mista  $C_1$  obteve aumento de remoção de TPH (75%, 77%, 77.6%, 78.4% e 79% nos ciclos de 1 a 5, respectivamente) utilizando o reator RBS. Este fato mostra, que a *Moringa oleifera* interferiu sensivelmente na capacidade de remoção de carga orgânica e na viabilidade celular da cultura mista  $C_1$ .

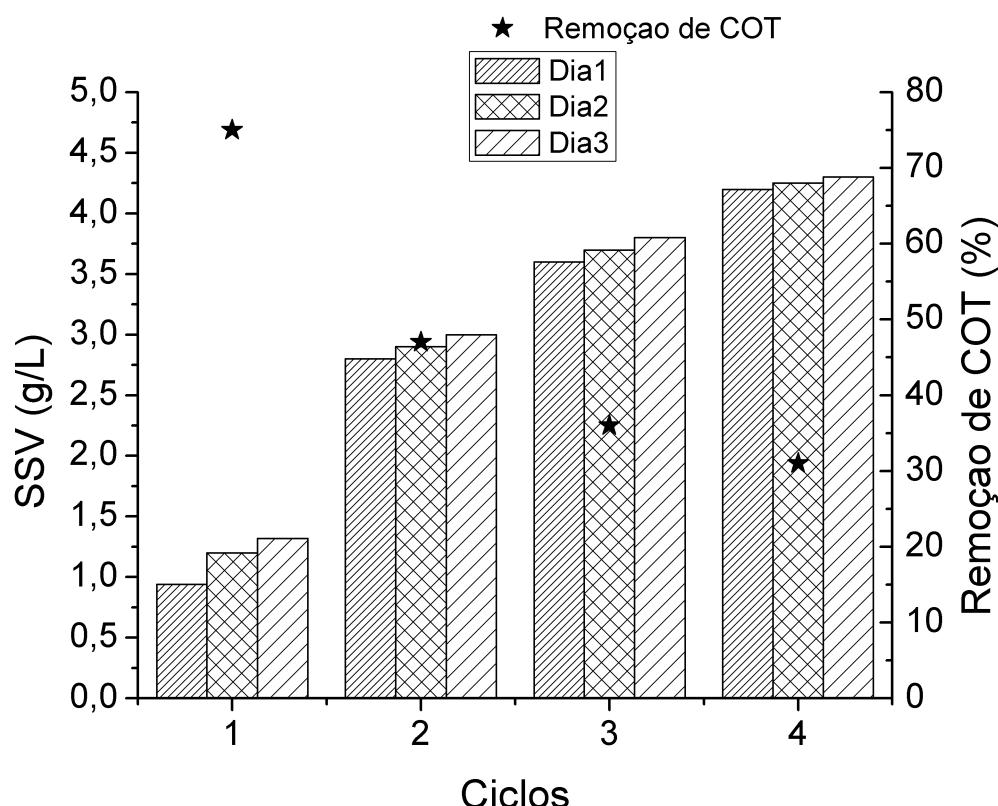


Figura 4.32: Remoções de COT e concentração de SSV como função dos ciclos no RBS para a concentração de *Moringa oleifera* de 6 g/L sem secagem.

O comportamento observado através dos resultados obtidos mostra a dificuldade de utilização das sementes de *Moringa oleifera*, como agente coagulante da cultura mista, em processo contínuo com reciclo de biomassa no tratamento de efluente contaminado com óleo diesel e gasolina.

Tabela 4.13: Contagem celular em cada ciclo de operação (no início e fim) e valores de SOUR no fim de cada ciclo no RBS.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo
SOUR ( $mgO_2/gSSV.h$ )	63	51	38	25
Início (UFC/mL)	$2,2 * 10^7$	$6,8 * 10^8$	$1,2 * 10^8$	$2,3 * 10^7$
Final (UFC/mL)	$7,3 * 10^8$	$2,1 * 10^8$	$4,2 * 10^7$	$5,7 * 10^5$

## 4.3 Quitosana

### 4.3.1 Testes preliminares com Quitosana em Ácido Acético

A Tabela 4.14 apresenta as valores médios das respostas IVL, Remoção de Turbidez, pH e de DQO em função da concentração de quitosana. O efluente inicialmente apresentou uma concentração de micro-organismos de 1,5 g/L e um valor de DQO inicial de 1087  $mgO_2/L$ . Vale salientar, que o tempo de cada ciclo era de 3 dias de biodegradação e as análises foram realizadas após esse tempo.

Tabela 4.14: Resultados de IVL, Remoção de Turbidez e valores de DQO em diferentes condições experimentais de concentrações de quitosana, de acordo com os testes preliminares.

Concentração de Quitosana (mg/L)	pH	Remoção de turbidez (%)	IVL (mL/g)	DQO ( $mgO_2/L$ )
25	7	85	101,13	810
50	6,8	84	101,13	831
75	6,6	83	262,94	960
100	6,4	79	404,53	1000
150	6,35	55	444,98	1043
200	6,25	38	505,66	1305
250	5,8	26	202,26	1474
500	4,6	8,3	0	1660
1000	4,1	3	0	1860

IVL: índice Volumétrico de lodo; DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Na Tabela 4.14, os resultados mostram que para concentrações de quitosana maiores que 100 mg/L a remoção de turbidez diminui e a DQO aumenta. Este fato pode estar relacionado a não sedimentação da quitosana, que pode estar em suspensão no meio, proporcionando o aumento dessas variáveis. Este fato pode ser confirmado pela redução do IVL quando a concentração de quitosana torna-se superior a 250 mg/L. Nota-se também que valores superiores a 75 mg/L o IVL torna-se muito superior a 100 mL/g. Estes resultados obtidos foram importantes para definir a faixa de concentração de quitosana a ser utilizada no próximo PCC.

#### 4.3.2 Planejamento Composto Central para a quitosana em HCl

A Tabela 4.15 mostra os resultados médios do IVL, remoção de turbidez e SOUR obtidos com a sedimentação da cultura mista  $C_1$  empregando quitosana solubilizada em HCl. Vale salientar, que o tempo de cada ciclo era de 3 dias de biodegradação e as análises foram realizadas após esse tempo. Após a quitosana ser adicionada ao do efluente,

Tabela 4.15: Resultados de IVL e SOUR em diferentes condições experimentais de concentrações de quitosan e HCl, de acordo com a matriz do PCC.

Exp.	Quitosana( $X_1$ ) (mg/L)	HCl( $X_2$ ) (mol/L)	IVL (mL/g)	RT (%)	SOUR ( $mgO_2/gSSV.h$ )
1	10(-1)	0,1(-1)	126,88	70,3	52,7
2	10(-1)	0,5(1)	81,30	72,2	54
3	90(1)	0,1(-1)	113,63	94,6	51,4
4	90(1)	0,5(1)	108,60	95	50,7
5	4(- $\alpha$ )	0,3(0)	78,54	42,3	53
6	96( $\alpha$ )	0,3(0)	98,66	79,9	51
7	50(0)	0,07(- $\alpha$ )	132,97	96,4	56,4
8	50(0)	0,53( $\alpha$ )	107,54	97,2	60,1
9	50(0)	0,3(0)	103,6	88,2	61,8
10	50(0)	0,3(0)	104,00	88,25	61,8
11	50(0)	0,3(0)	103,00	88,22	61,8

IVL: índice Volumétrico de lodo; RT: Remoção de Turbidez ; SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio ; CH : concentração de quitosana ; HCl : concentração de HC, ;  $X_1$ : variável codificada para concentração de quitosana,  $X_2$ : variável codificada para concentração de HCl.

partículas coloidais se agregaram em grandes partículas, que se precipitaram rapidamente e foram eficientemente separadas. Durante os experimentos não foi observado variações significativa do pH, que se manteve próximo ao neutro ( $pH = 7,0 \pm 0,4$ ).

#### 4.3.2.1 Análises dos resultados de IVL

Os valores de IVL variaram entre 78,54 mL/g (experimento 5) a 132,97 (experimento 7). Observa-se na Tabela 4.15, que nos experimentos 1-2 e 3-4 onde a concentração de quitosana foi mantida fixa e aumentou-se a concentração de HCl obteve-se uma redução no IVL. Os valores de IVL que se encontram próximos a 100 mL/g (referência adotada) encontram-se em torno do ponto central.

Com os resultados da Tabela 4.15 foi analisado estatisticamente o comportamento do IVL por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.16 e na Equação 4.9, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,98.

Tabela 4.16: Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	103,0217	0,00000
$X_1$ (L)	5,5985	0,00773
$X_1^2$ (Q)	-10,1005	0,00249
$X_2$ (L)	-12,0287	0,00025
$X_2^2$ (Q)	13,9420	0,00057
$X_1X_2$ (L)	10,1375	0,00178
$R^2 = 0,98$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de quitosana,  $X_2$ : variável codificada para concentração de HCl.

O modelo resultante da Tabela 4.16 está apresentada na Equação 4.9.

$$IVL(mL/g) = 103,02 + 5,59X_1 - 10,10X_1^2 - 12,03X_2 + 13,94X_2^2 + 10,14X_1X_2 \quad (4.9)$$

De acordo com a Equação 4.9, a concentração de quitosana ( $X_1$ ) teve maior influência na resposta IVL pois apresenta o maior coeficiente. Além disso, a concentração de HCl ( $X_1$ ) também apresentou influência, entretanto em menor proporção quando comparada a ( $X_1$ ).

Observando a Figura 4.33 na qual apresenta a distribuição dos resíduos verifica-se que os valores comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Na Figura 4.34, nota-se que as respostas experimentais

para a variação de IVL apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica mostrando um bom ajuste.

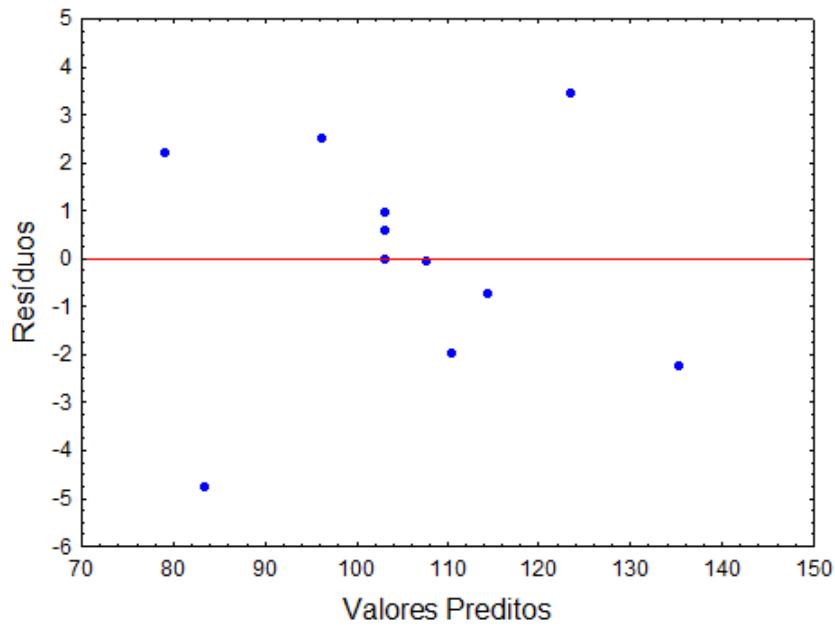


Figura 4.33: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o IVL, tendo como variáveis concentracão de quitosana e HCl.

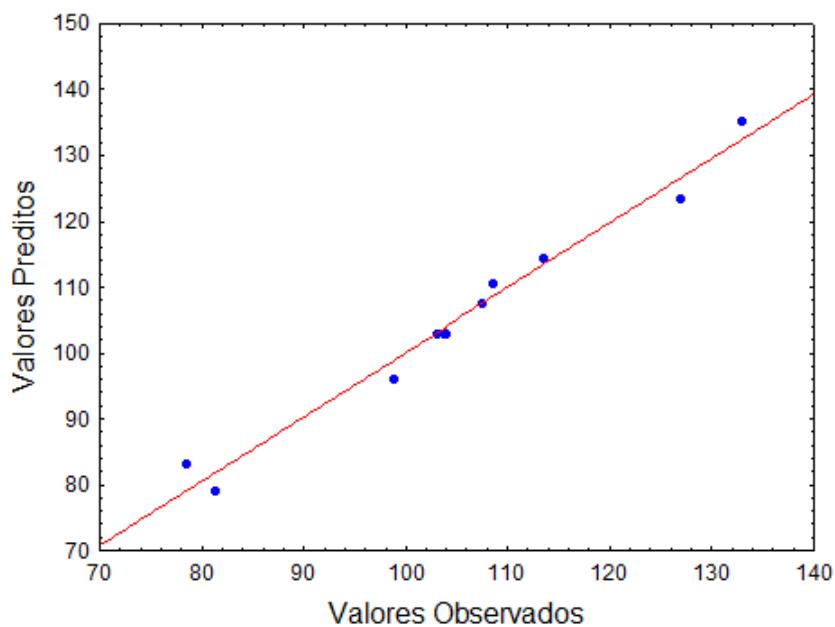


Figura 4.34: Valores preditos em função dos observados para o IVL, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl.

Os efeitos das variáveis no IVL estão apresentadas na Figura 4.35 (superfícies de resposta e a sua respectiva curva de contorno). Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta IVL. Para os valores de IVL em torno de 100 mg/L (região amarela) a concentração de quitosana varia de 40 a 70 mg/L e a de HCl de 0,20 a 0,40 mol/L.

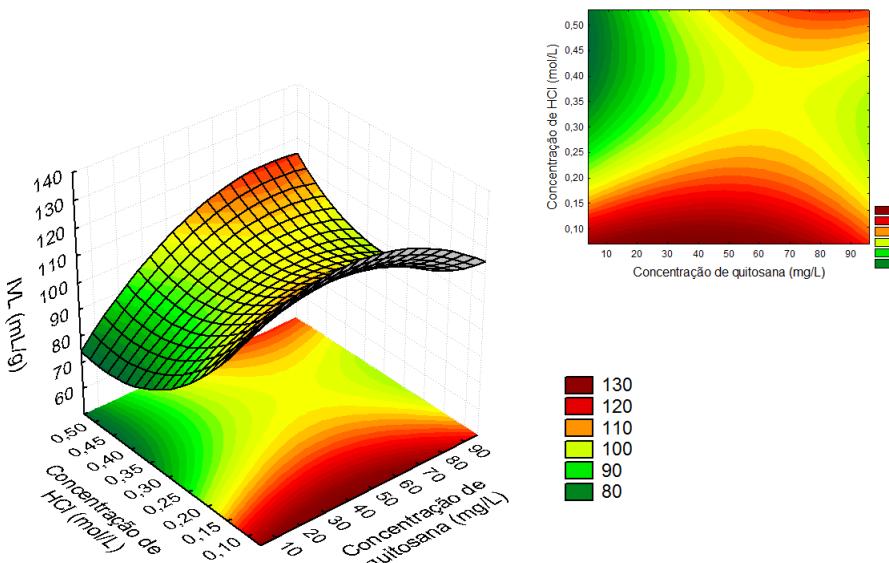


Figura 4.35: Resposta do IVL em função da concentração de Quitosana e HCl.

#### 4.3.2.2 Análises dos resultados de Remoção de Turbidez

O efluente após 3 dias de biodegradação no reator batelada apresentava turbidez inicial de 2200 NTU. De acordo com a Tabela 4.15, a RT variou de 42,3% (experimento 5) a 97,2% (experimento 8). Observa-se que os experimentos 1, 2 e 5 foram os que apresentaram menor remoção de turbidez. Isso se deve ao fato da menor concentração de quitosana ( $X_1$ ) que foi igual ou inferior a 10 mg/L. Entretanto a remoção nos experimentos 1 e 2 (concentração de quitosana 10 mg/L) apresentaram-se superiores aos obtidos nas melhores condições do cloreto férrico (400 mg/L) e poliacrilamida (3 mg/L) que foi de 66%. Este fato indica que mesmo em baixas concentrações a quitosana foi mais eficiente na remoção de turbidez do que o cloreto férrico e poliacrilamida. Os resultados da RT no ponto central apresentou valores em torno de 88%.

Com os resultados da Tabela 4.15 foi analisado estatisticamente o comportamento da RT por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.17 e na Equação 4.10, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos

mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,96.

Tabela 4.17: Resultados da regressão múltipla para a RT, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	86,5247	0,00000
$X_1$ (L)	13,6048	0,00006
$X_1^2$ (Q)	-16,5176	0,00015
$X_2^2$ (Q)	10,5972	0,00213
$R^2 = 0,96$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de quitosana,  $X_2$ : variável codificada para concentração de HCl.

O modelo resultante da Tabela 4.17 está apresentada na Equação 4.10.

$$RT(\%) = 86,53 + 13,60X_1 - 16,52X_1^2 + 10,60X_2^2 \quad (4.10)$$

De acordo com a Equação 4.10, a concentração de quitosana ( $X_1$ ) apresentou maior influência na RT. A Equação 4.10 mostra que ao aumentar a concentração de quitosana tem-se como resultado o aumento significativo na RT. Isto pode ser comprovado, analisando os experimentos 1-3 e 2-4 na Tabela 4.15.

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram a distribuição dos resíduos em torno do zero e a representação dos valores preditos em função dos observados. Observando a Figura 4.36, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Na Figura 4.37, nota-se que as respostas experimentais para a variação de RT apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica mostrando um bom ajuste.

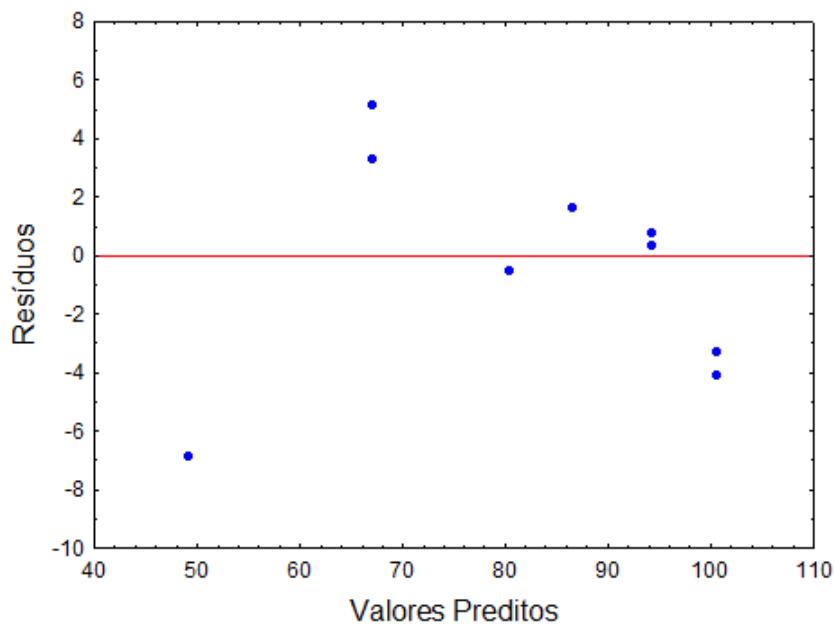


Figura 4.36: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para a RT, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl.

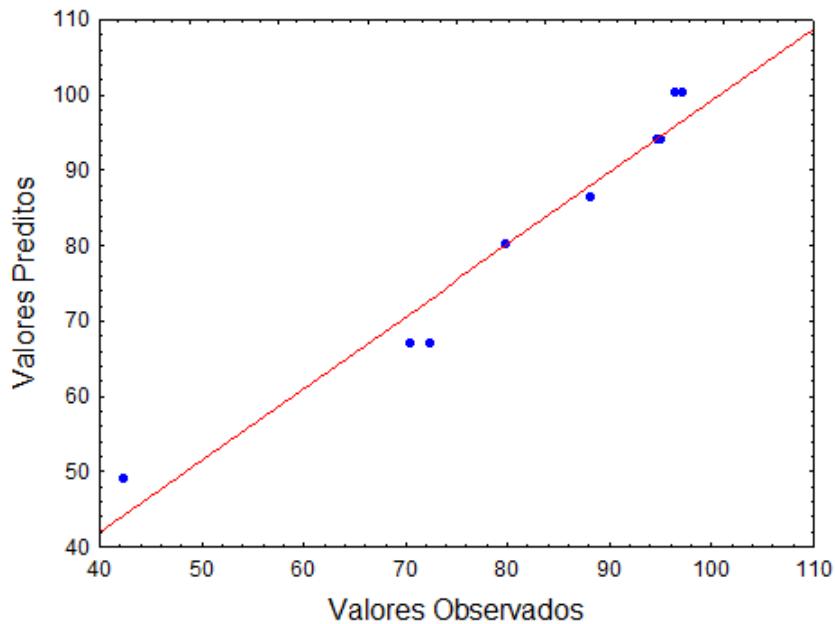


Figura 4.37: Valores preditos em função dos observados para a RT, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl.

Para ilustrar os efeitos das variáveis na RT estão apresentadas na Figura 4.38, as superfícies de resposta e a curvas de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta RT.

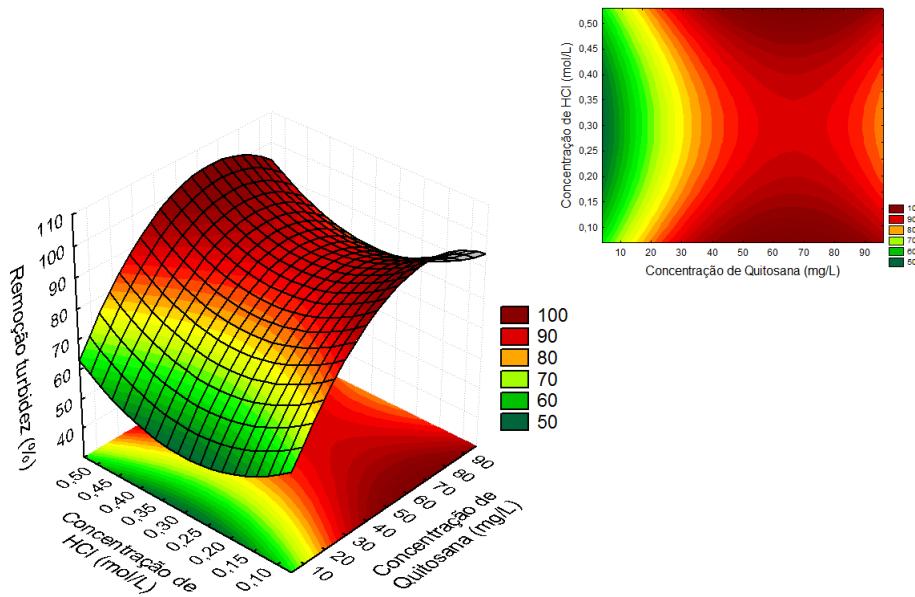


Figura 4.38: Resposta do RT em função da concentração de Quitosana e HCl.

#### 4.3.2.3 Análises dos resultados de SOUR

O SOUR do eluente sem a adição da quitosana apresentou um valor médio de 63  $mgO_2/gSSV.h$ . O SOUR variou de 50,7  $mgO_2/gSSV.h$  (experimento 4) a 61,8  $mgO_2/gSSV.h$  (experimentos 9 a 11). Observa-se na Tabela 4.15, que nos experimentos 1-3 e 2-4 onde variou a concentração de quitosana e a concentração de HCl manteve-se fixa obteve-se uma redução no SOUR, essa diminuição no SOUR foi de 52,7 para 51,4  $mgO_2/gSSV.h$  entre os experimentos 1 e 3 e de 54 para 50,7  $mgO_2/gSSV.h$  nos experimentos 2 e 4. Os melhores valores de SOUR encontrados estão próximos a do ponto central que apresentaram redução de 2% em relação ao original.

Com os resultados da Tabela 4.15 foi analisado estatisticamente o comportamento do SOUR por regressão múltipla no programa Statistic 7. Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.18 e na Equação 4.11, nos quais são mostrados os parâmetros significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos. Obtendo um coeficiente de regressão de 0,96.

O modelo resultante da Tabela 4.18 está apresentada na Equação 4.11.

Tabela 4.18: Resultados da regressão múltipla para o SOUR, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.

Fatores	Parâmetros	Nível de significância(p)
Constante $\beta$	61,69816	0,00000
$X_1$ (L)	-1,03944	0,02457
$X_1^2$ (Q)	-7,19615	0,00000
$X_2$ (L)	0,73049	0,08097
$X_2^2$ (Q)	-2,44916	0,00226
$R^2 = 0,98$		

$X_1$ : variável codificada para concentração de quitosana,  $X_2$ : variável codificada para concentração de HCl.

$$SOUR(mgO_2/gSSVh) = 61,69 - 1,03X_1 - 7,20X_1^2 + 0,73X_2 - 2,45X_2^2 \quad (4.11)$$

De acordo com a Equação 4.11, a concentração de quitosana ( $X_1$ ) e de HCl ( $X_2$ ) tiveram influência na resposta SOUR entretanto observa-se pelo sinal (-) na variável  $X_1$  que o seu aumento proporciona uma diminuição no SOUR e que devido a variável  $X_2$  apresentar sinal + seu aumento proporciona um aumento na resposta SOUR. Observa-se que os valores em torno do ponto central são os que apresentam melhores resultados de SOUR.

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram a distribuição dos resíduos em torno do zero e a representação dos valores preditos em função dos observados. Verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. E nota-se que as respostas experimentais para a variação de SOUR apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

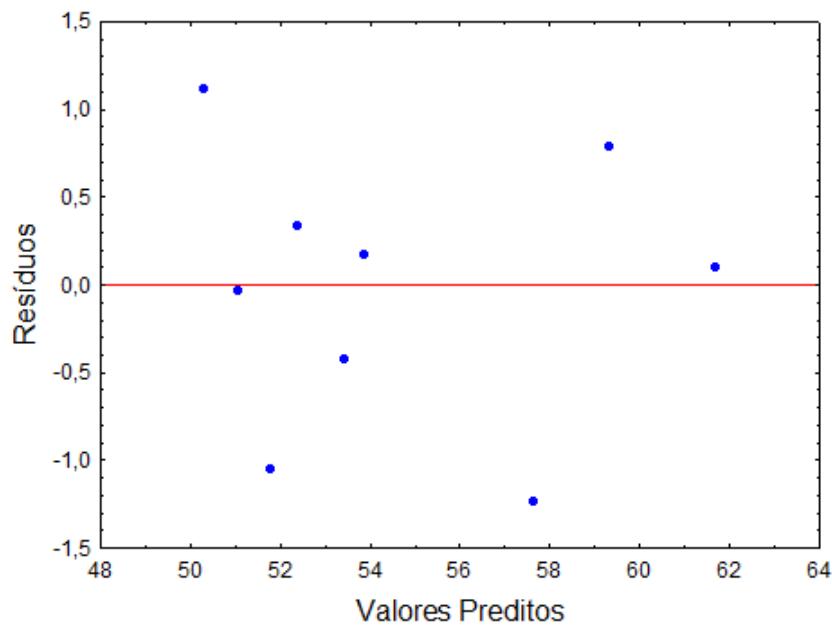


Figura 4.39: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos para o SOUR, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl.

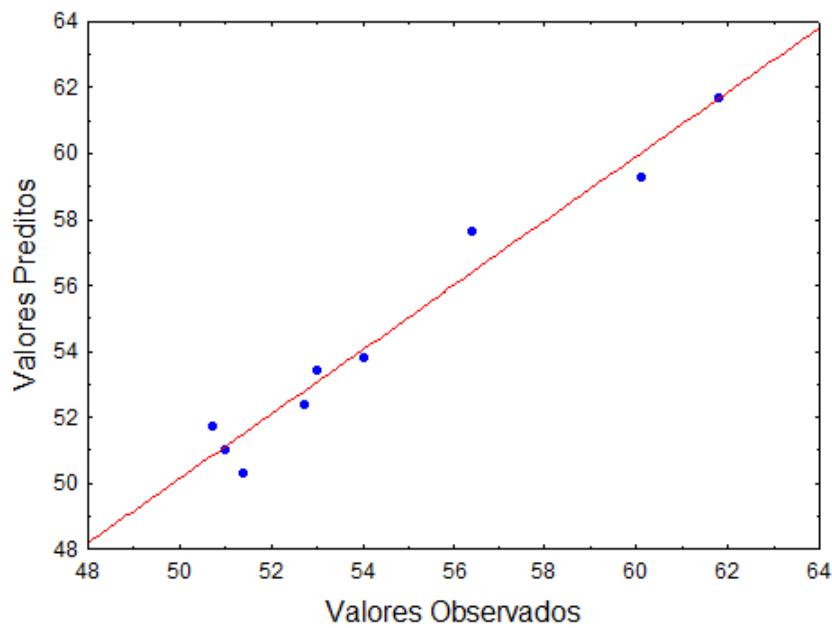


Figura 4.40: Valores preditos em função dos observados para o SOUR, tendo como variáveis concentração de quitosana e HCl.

A Figura 4.41 apresenta os efeitos das variáveis no SOUR, as superfícies de resposta e a curvas de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas reais, em relação à resposta SOUR.

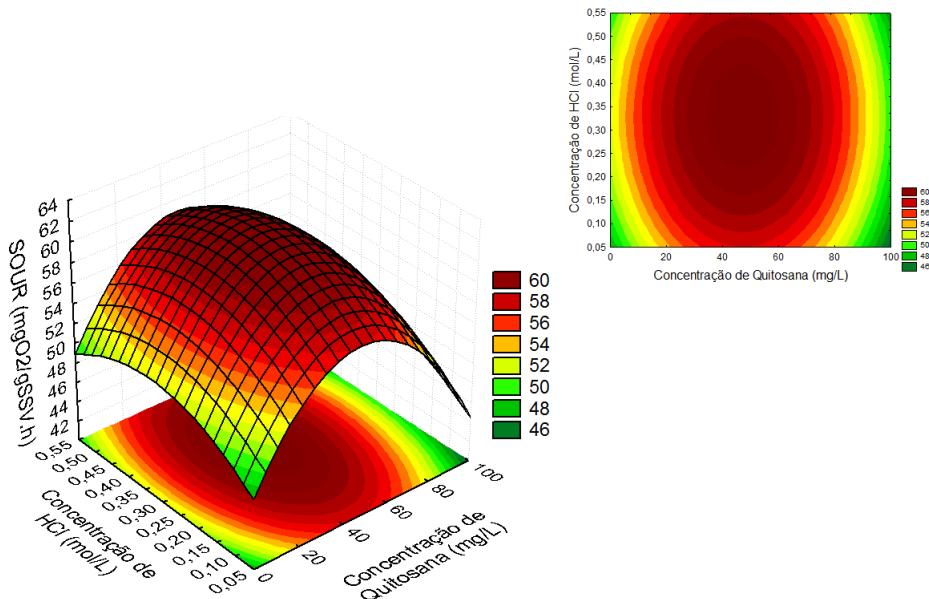


Figura 4.41: Resposta do SOUR em função da concentração de Quitosana e HCl.

#### 4.3.2.4 Análise conjunta das variáveis

Os modelos (Equações 4.9, 4.10 e 4.11) mostram que a variável isolada  $X_1$  (concentração de quitosana) foi significativa em todas as respostas. A redução no valor de SOUR com a adição da quitosana foi no máximo de 19% (experimento 6). Este fato mostra que a adição de quitosana não interferiu substancialmente na respiração dos micro-organismos presentes na cultura  $C_1$ .

Observa-se também que os experimentos do PCC, com concentração de quitosana maior ou igual a 50 mg/L (3, 4, 6, 8, 9, 10 e 11) apresentaram valores de IVL próximos de 100 mL/g, este comportamento pode ser confirmado pelo sinal positivo da variável  $X_1$  na Equação 4.9, que indica que maiores concentrações de quitosana promovem maiores resultados de IVL.

A Figura 4.42 apresenta as linhas de contorno para as respostas estudadas em função da concentração de quitosana e de ácido clorídrico. Este gráfico permite analisar de forma conjunta a influência das duas variáveis nas respostas. Nota-se, nesta Figura, que a região da curva de contorno em que a RT foi de aproximadamente 90%, o IVL foi de 100 mL/g e o SOUR de 60  $mgO_2/gSSV.h$  encontra-se entre 0,25 a 0,35 mol/L de HCl e entre 50 e 75 mg/L de quitosana. Como apresentado na Figura 4.42 e já discutido anteriormente,

os valores obtidos para o SOUR não variaram significativamente.

A região foi avaliada em detalhe para obter o melhor valor de IVL e turbidez, como função da concentração de quitosana e HCl. Visando selecionar uma condição, dentro da região de otimização, que apresente menor custo financeiro optou-se por 50 g/L de quitosana e de 0,25 mol/L de HCl.

Visando verificar a reprodutividade dos resultados foi feito experimentos nesta condição e as respostas obtidas para IVL, RT e SOUR foram  $104,7 \pm 3$  mL/g,  $89 \pm 2\%$  e  $60,3 \pm 1,2$  mgO<sub>2</sub>/gSSVh, respectivamente. Este fato mostra, que houve reprodução dos resultados quando comparadas aos valores obtidos graficamente (teóricos). Além disso, a condição selecionada apresentou valores superiores aos resultados com *Moringa oleifera* e com cloreto férrico e poliacrilamida na sedimentação da cultura C<sub>1</sub>. Comparando os resultados nas condições selecionadas para a *Moringa oleifera* e para a quitosana, nota-se que os valores de SOUR foram muito próximos, que em ambos os coagulantes foi possível obter valores de IVL próximos de 100 mL/g e que a remoção de turbidez utilizando a quitosana (89%) foi maior do que a obtida para a *Moringa oleifera* (64%).

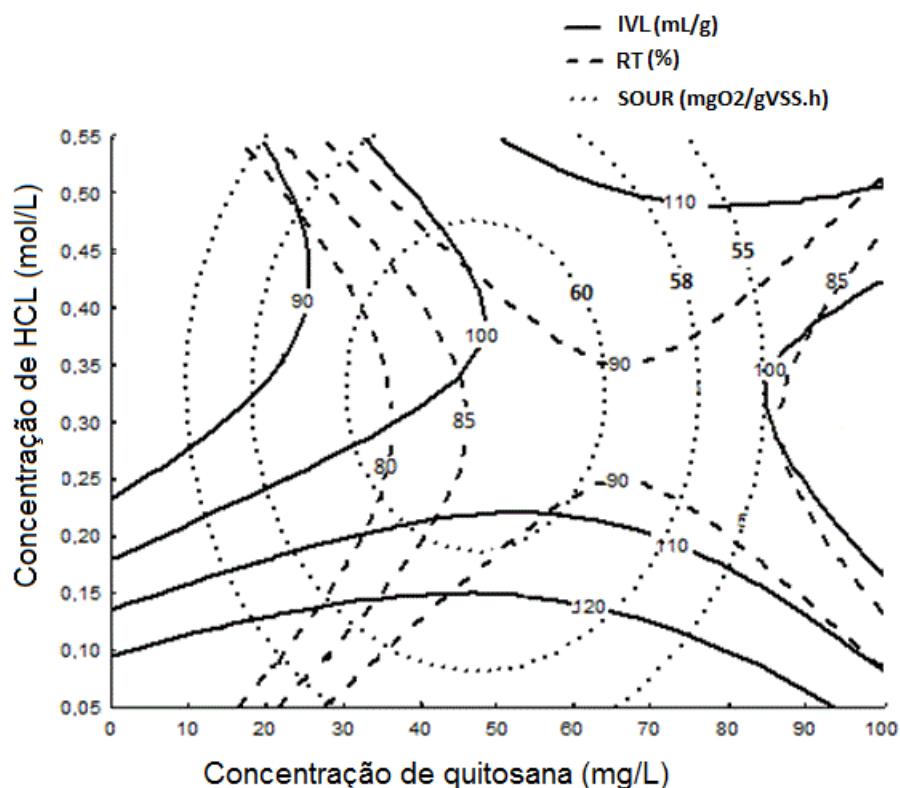


Figura 4.42: Curva de contorno para as respostas IVL, RT e SOUR como função da concentração de quitosana e HCl.

### 4.3.3 Reator Batelada Seqüencial Empregando Quitosana solubilizada em HCl

Para investigar a atividade microbiana em reator RBS, utilizou-se 50 mg/L de quitosana solubilizada em 0,25 mol/L de HCl (obtido anteriormente). Os experimentos foram monitorados em 5 ciclos de operação sendo que cada ciclo era operado durante 3 dias. Os resultados de remoção de COT depois de cada ciclo estão apresentados na Figura 4.43. No primeiro ciclo não havia quitosana no meio e a remoção de COT foi de 77%, concentração de biomassa de 1,4 g/L e remoção de TPH de 75%. A quitosana foi adicionada no término deste ciclo para a sedimentação da cultura  $C_1$ .

Nos demais ciclos a biomassa era composta de micro-organismos e quitosana. No segundo ciclo a concentração de biomassa permaneceu constante e houve uma redução na remoção de COT (68%). Este fato possivelmente está relacionado a adaptação dos micro-organismos a quitosana. Após o segundo ciclo, observa-se um aumento na remoção de COT e de SSV, alcançando um máximo de remoção de  $82 \pm 1,2\%$  para o COT e de 2,25 g/L para o SSV no final do 5º ciclo.

O aumento observado no SSV e na remoção de COT indicam que houve uma adaptação e multiplicação dos micro-organismos após o 2º ciclo. Nos experimentos com cloreto férrico e poliacrilamida (Seção 4.1.2), a remoção de TPH no final do quinto ciclo foi de 79% e o aumento de SSV foi de 40%, porém a adição de cloreto férrico a cada ciclo era de 250 mg/L. Nesta etapa, no final do 5º ciclo, a remoção de COT foi de  $82 \pm 1.4\%$ , TPH foi de  $81 \pm 1.0\%$  e o aumento de SSV foi de 61%. Quando se utilizou *Moringa oleifera* na concentração de 6 g/L sem secagem e sem adição de plieletrólito (Figura 4.32), ao final dos ciclos de operação, a remoção de COT foi de 33% e o aumento dos SSV foi de 264%. Este aumento verificado no SSV está relacionado a grande quantidade de *Moringa oleifera* (6 g/L) que era adicionada em cada ciclo.

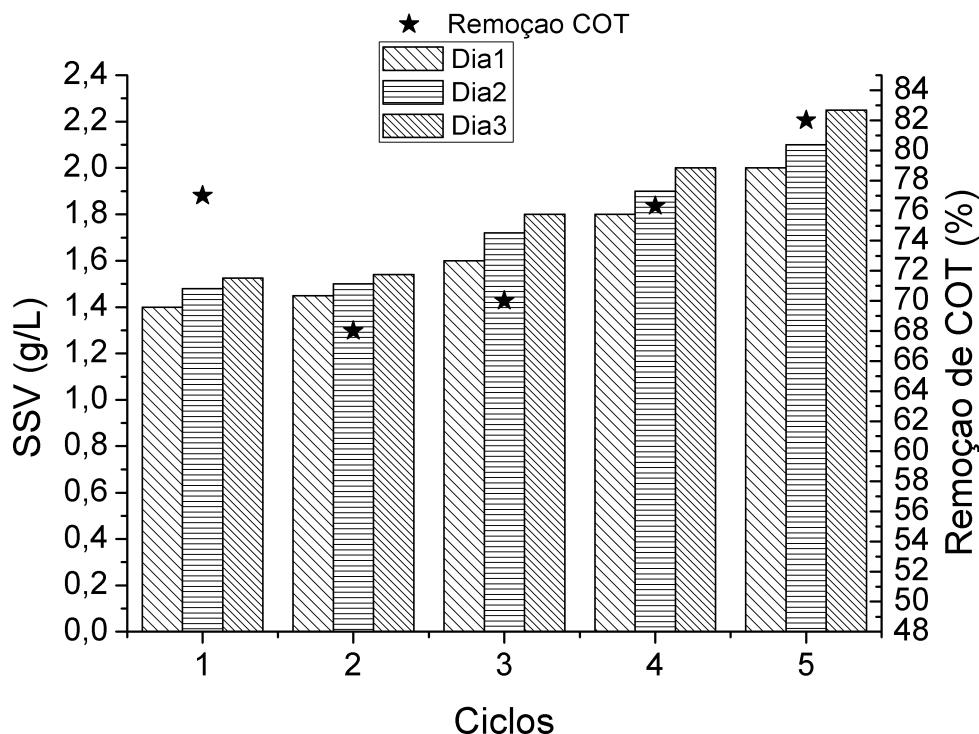


Figura 4.43: Remoções de COT e concentração de SSV como função dos ciclos no RBS na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em HCl 0,25 mol/L.

A Tabela 4.19 mostra os valores de SOUR (no final de cada ciclo) e a quantificação de células no início e no final de cada ciclo no RBS. Nota-se, que houve uma pequena redução no valor de SOUR e na contagem de célula no 2º ciclo, confirmando a hipótese de adaptação das células com a adição da quitosana e justificando também a menor redução de TOC neste ciclo.

Nos demais ciclos a variação de SOUR pode ser atribuída ao aumento dos SSV devido a presença da quitosana. Este fato pode ser confirmado pelo aumento na contagem de células viáveis até o quarto ciclo, mostrando que a quitosana apresentou como um agente coagulante natural eficiente para a sedimentação da cultura mista. Ao contrário da *Moringa oleifera* em que observou-se claramente uma redução na contagem de células nos últimos ciclos. Comparando os resultados obtidos para o SOUR e a remoção de TPH no início e no final do quinto ciclo com os valores utilizando cloreto férrico com poliacrilamida, dentre os coagulantes testados, a quitosana apresentou os melhores resultados para a sedimentação de cultura mista.

A redução na turbidez no PCC também mostra, que a quitosana foi o coagulante mais eficiente na remoção de sólidos suspensos em relação a semente de *Moringa oleifera* e aos sais inorgânicos testados com cloreto férrico e polieletrolito. Estes resultados foram interessantes do ponto de vista ambiental, pois permite a utilização de agentes

naturais e biodegradáveis em todo processo de tratamento de efluente contaminado com óleo diesel e gasolina. Isto torna, o processo de tratamento de efluente contaminados com hidrocarbonetos sustentável e ambientalmente correto.

Tabela 4.19: Contagem celular em cada ciclo de operação (no início e fim) e valores de SOUR no fim de cada ciclo no RBS, na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em HCl 0,25 mol/L.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º ciclo
SOUR (mgO <sub>2</sub> /gSSV.h)	63,1	55,2	59,8	55,3	52,2
Início (UFC/mL)	$1,2 * 10^7$	$5,1 * 10^8$	$6,2 * 10^7$	$1,3 * 10^8$	$1,6 * 10^8$
Final (UFC/mL)	$4,7 * 10^8$	$7,5 * 10^7$	$9,2 * 10^7$	$2,7 * 10^8$	$3,8 * 10^8$

#### 4.3.4 Reator Batelada Seqüencial Empregando Quitosana solubilizada em Ácido Acético

Para determinar o comportamento da cultura mista  $C_1$ , foi realizado um reator batelada sequencial operado em 5 ciclos. A concentração de quitosana foi de 50 mg/L solubilizada em ácido acético 5% (v/v). Este experimento foi realizado com o propósito de comparação entre a solubilização da quitosana em HCl e em ácido acético. Os resultados de remoção de COT e de SSV em cada ciclo estão apresentados na Figura 4.44. No primeiro ciclo onde a adição de quitosana ocorreu apenas no final do ciclo, para sedimentar a cultura mista  $C_1$ , a remoção de COT foi de 72%.

Observou-se nos ciclos posteriores, uma diminuição na remoção no 2º ciclo para 65% e um aumento nos ciclos posteriores atingindo 73%. Observa-se que houve uma adaptação dos micro-organismos à quitosana adicionada. Este fato pode ser comprovado pelo comportamento do SSV. No primeiro ciclo, onde não houve adição de quitosana, a concentração final de SSV foi de 1,7 g/L e no final do quinto ciclo foi de 2,15 g/L. Entretanto, para a quitosana solubilizada em HCl pode ser observado que a remoção de COT foi de  $82 \pm 1,2\%$ , valor este muito superior ao encontrado para quitosana solubilizada em ácido acético que foi de 73%.

A Tabela 4.20 mostra os valores de SOUR (no final de cada ciclo) e a quantificação de células no início e no final de cada ciclo no RBS. Nota-se, que houve uma pequena redução no valor de SOUR e na contagem de célula no 2º ciclo, confirmando a hipótese de adaptação das células com a adição da quitosana e também a menor redução de COT neste ciclo.

Nos demais ciclos a variação de SOUR pode ser atribuída ao aumento dos SSV devido

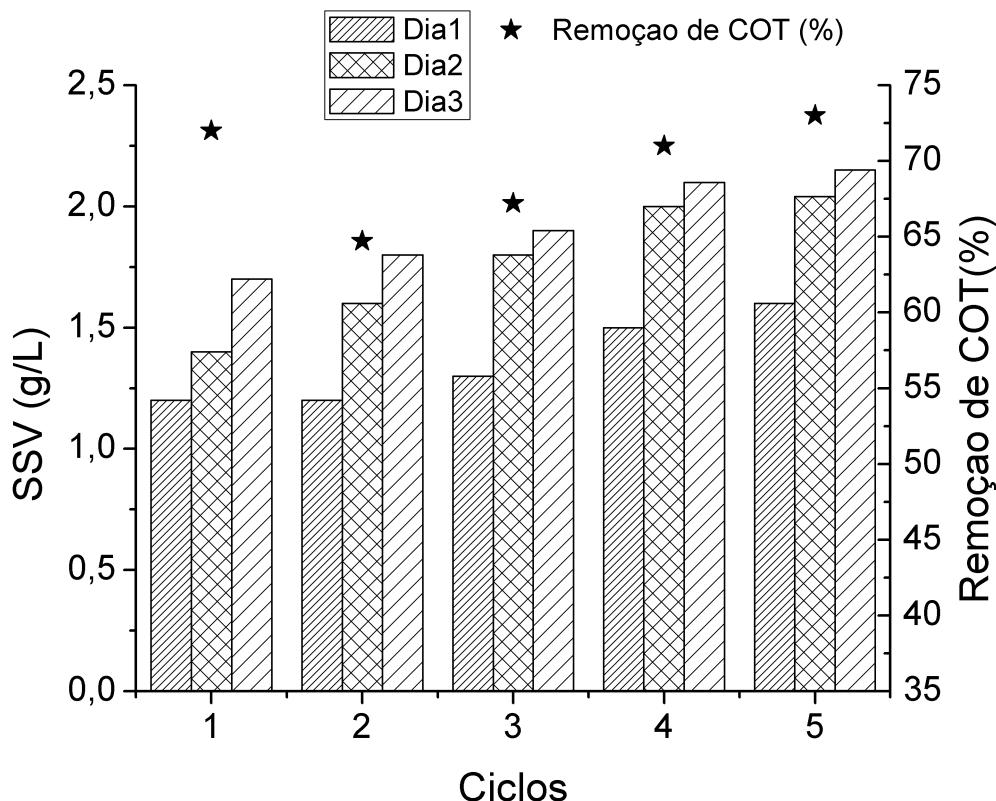


Figura 4.44: Remoções de COT e concentração de SSV como função dos ciclos no RBS na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em ácido acético 5%.

à presença da quitosana solubilizada em ácido acético 5%. Os resultados de SOUR da quitosana solubilizada em ácido acético (Tabela 4.20) foi menor do que a solubilizada em HCl (Tabela 4.19), obtendo valores de 55,3 e 52,2  $mgO_2/gSSV.h$ , respectivamente. Isto pode ser devido ao efeito da adição a cada ciclo de um ácido orgânico.

Tabela 4.20: Contagem celular em cada ciclo de operação (no início e fim) e valores de SOUR no fim de cada ciclo no RBS, na concentração de 50 mg/L de quitosana solubilizada em ácido acético 5%.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo	5º Ciclo
SOUR ( $mgO_2/gSSV.h$ )	60,1	55,2	56,8	55,3	52,2
Início (UFC/mL)	$1,5 \times 10^7$	$4,1 \times 10^8$	$6,2 \times 10^7$	$1,3 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$
Final (UFC/mL)	$3,7 \times 10^8$	$8,5 \times 10^7$	$9,2 \times 10^7$	$2,7 \times 10^8$	$3,8 \times 10^8$

## 4.4 Reator contínuo

Para investigar a comportamento da cultura mista  $C_1$  em reator contínuo, utilizou-se 50 mg/L de quitosana solubilizada em 0,25 mol/L de HCl que foram obtidos das condições otimizadas no PCC e que apresentaram melhores resultados no RBS. As respostas monitoradas foram SSV, remoção de TPH, remoção de turbidez e pH.

### 4.4.1 Determinação do tempo de residência do reator

Os dados de condutividade em função do tempo de operação está apresentado na Figura 4.45. Com o auxílio do Origin 8.0, construiu-se a curva de  $F(t)$  versus tempo. De acordo com a área acima das curvas  $F(t)$  em função do tempo foi determinado o tempo de residência experimental que apresentou os seguintes valores: 1,67, 2,68 e 3,75 dias para os tempos teóricos de 2, 3 e 4 dias, respectivamente. Estes resultados mostram, que o tempo de residência médio experimental ( $\tau_{exp}$ ) está aproximadamente igual ao teórico ( $\tau_{teorico}$ ). Esta comparação sugere, que no sistema não há predominância de curto circuito ( $\tau_{teorico} < \tau_{exp}$ ) e nem mesmo está ocorrendo formação de zonas mortas ( $\tau_{teorico} > \tau_{exp}$ ). Portanto, o reator está bem homogeneizado.

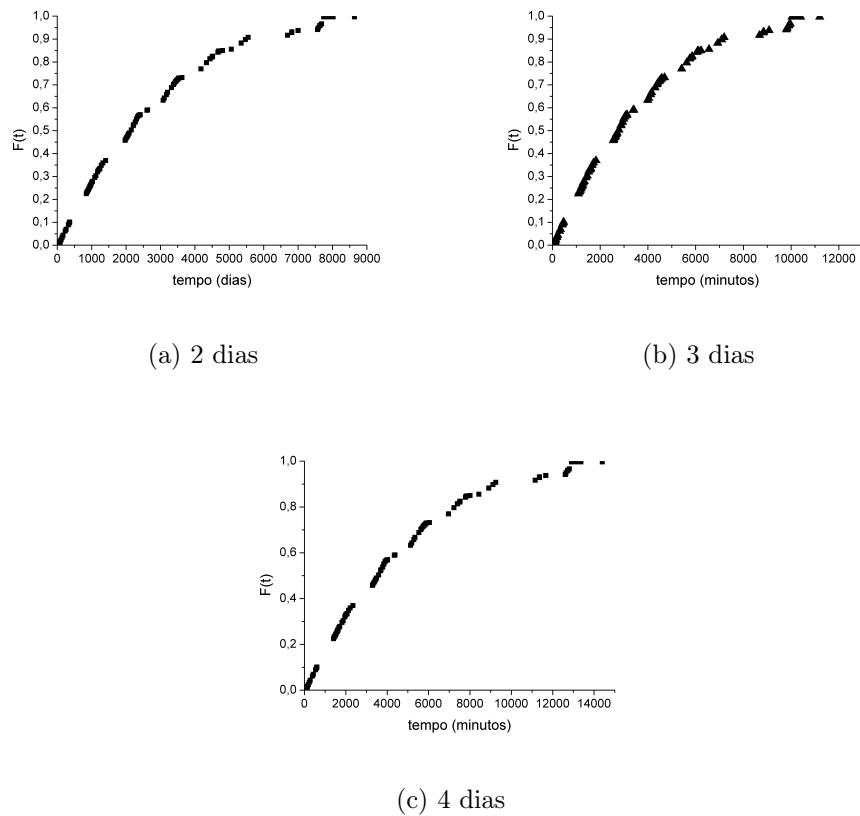


Figura 4.45: distribuição  $F(t)$  versus tempo.

#### 4.4.2 Resultados do sistema contínuo

#### 4.4.2.1 Resultados do SSV

Os resultados de SSV dos ciclos estão apresentados nas Figuras 4.46, 4.47, 4.48. Para o tempo de residência de 2 dias de operação sem aeração observa-se na Figura 4.46(a) que a concentração no reator começou em 1,8 g/L alcançando um máximo de 2,1 g/L em 5 dias de operação ocorrendo posteriormente uma diminuição até a estabilização em 1,8 g/L. Em relação a concentração no clarificado observa-se na Figura 4.46(a) que houve uma estabilização a partir do 2º dia na concentração de 0,5 g/L.

Para o mesmo tempo de residência (2 dias) com aeração observa-se na Figura 4.46(b) que a concentração no reator começou em 1,7g/L, no 2º dia de operação houve um aumento alcançando um máximo de 1,9 g/L e estabilizando em 1,7 g/L a partir do 10º dia de operação. Para o clarificado a concentração estabilizou em 0,3 g/L a partir do 2º dia .

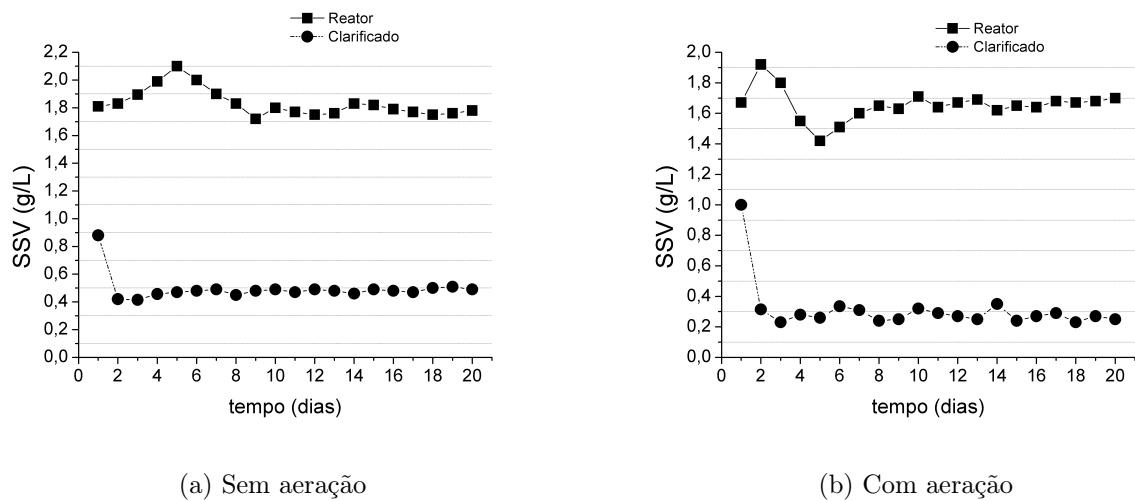


Figura 4.46: Resultados de SSV para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Para o tempo de residência de 3 dias de operação sem aeração observa-se na Figura 4.47(a) que a concentração no reator começou em 1,2 g/L estabilizando em 1,7 g/L após 5 dias de processo. Em relação a concentração no clarificado observa-se na Figura 4.47(a) que houve uma estabilização a partir do 12º dia na concentração de 0,6 g/L.

Para o mesmo tempo de residência anterior (3 dias) com aeração observa-se na Figura 4.47(b) que a concentração no reator começou em 1,7 g/L, no 2º dia de operação houve um aumento alcançando um máximo de 2,2 g/L e estabilizando em 1,7 g/L no 8º dia de processo. Para o clarificado a concentração estabilizou em 0,3 g/L a partir do 2º dia de operação.

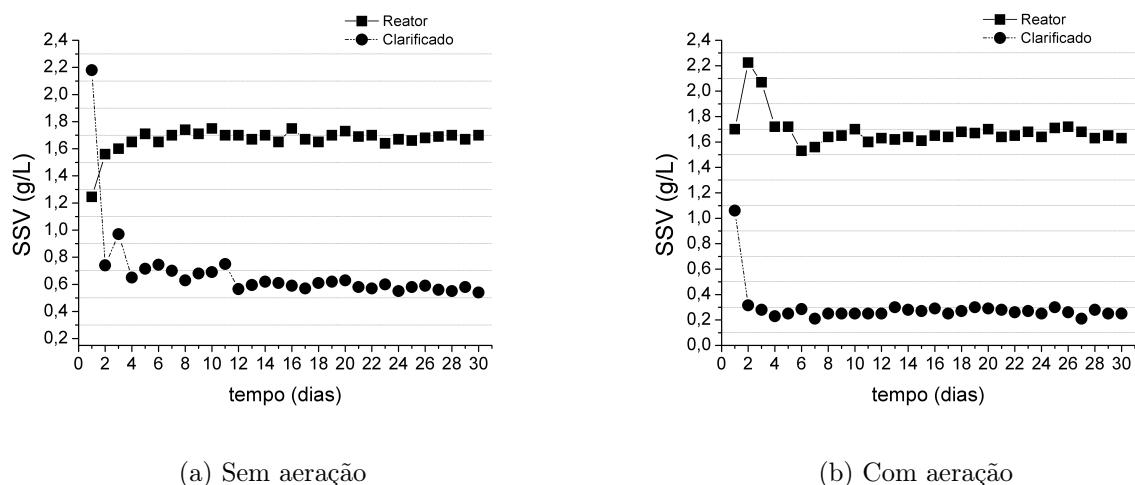


Figura 4.47: Resultados de SSV para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Para o tempo de residência de 4 dias de operação sem aeração observa-se na Figuras 4.48(a) que a concentração no reator começou em 1,6 g/L estabilizando em 1,9 g/L após 13 dias de operação. Em relação a concentração no clarificado observa-se na Figura 4.48(a) que houve uma estabilização a partir do 14º dia na concentração de 0,4 g/L. Para o mesmo tempo de residência (4 dias) com aeração, observa-se na Figura 4.48(b) que a concentração no reator começou em 1,6 g/L, estabilizando em 1,8 g/L no 12º dia de processo. Para o clarificado a concentração estabilizou em 0,3 g/L após 12 dias de operação.

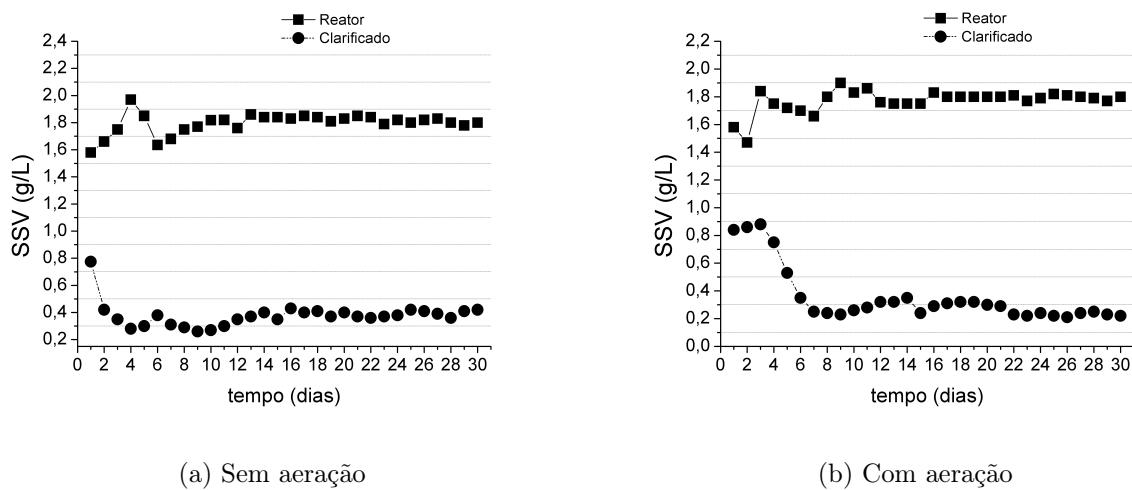


Figura 4.48: Resultados de SSV para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Ao comparar os resultados apresentados nas Figuras 4.46 a 4.48 observa-se que a concentração de SSV ao final do processo no reator e no clarificador mostraram-se próximas, independente do tempo de residência e do processo com e sem aeração. Medindo a concentração de oxigênio dissolvido (O.D.) no sistema com e sem aeração obteve-se as seguintes concentrações  $3,0 \pm 0,5$  e  $0,3 \pm 0,1$  mgO<sub>2</sub>/L, respectivamente. Os resultados mostram, que devido a agitação vigorosa, mesmo sem a entrada de ar, o sistema ainda manteve o O<sub>2</sub> dissolvido no meio, isto é, não houve anaerobiose total do sistema. Este fato pode explicar a proximidade dos valores obtidos para o SSV com e sem aeração.

#### 4.4.2.2 Resultado de Remoção de TPH

Os resultados das remoções de TPH dos ciclos estão apresentados nas Figuras 4.49, 4.50, 4.51. Observa-se nas Figuras 4.49(a)e 4.49(b), que a remoção de TPH no reator para o tempo de residência de 2 dias foram de 50% nos experimentos sem aeração e de 55% nos experimentos com aeração.

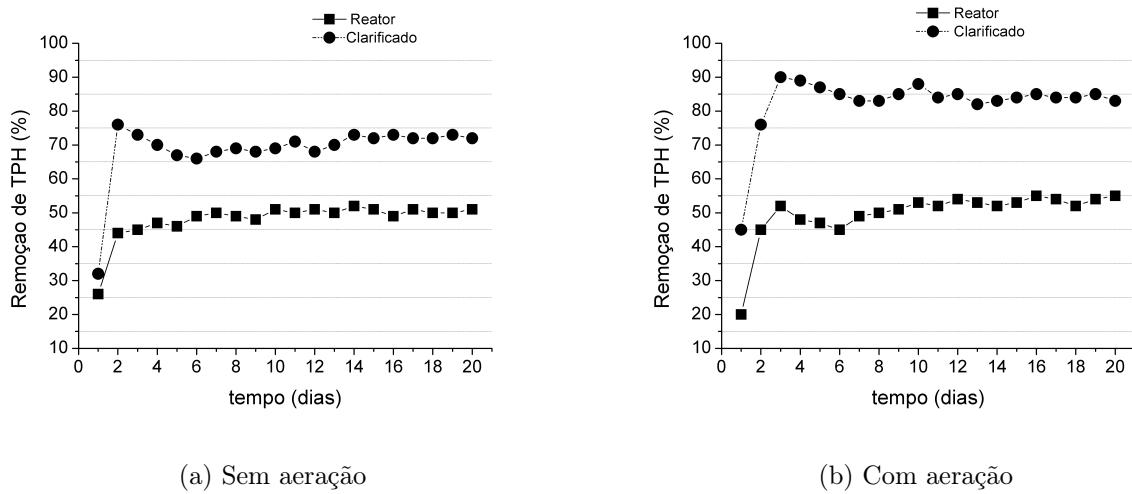


Figura 4.49: Resultados de remoção de TPH para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

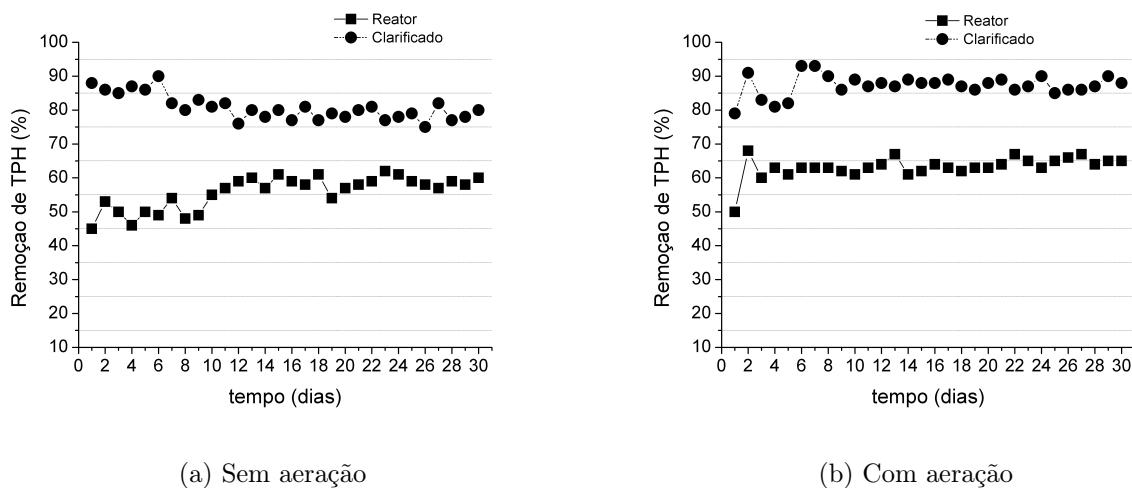


Figura 4.50: Resultados de remoção de TPH para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Para o tempo de residência de 3 dias (Figuras 4.50(a) e 4.50(b)) houve uma remoção nos reatores de 60% para os experimentos sem aeração e de 65% para os experimentos com aeração. Os melhores resultados de remoção de TPH no reator foram observados nas Figuras 4.51(a) e 4.51(b) que apresentaram valores de 70% e 75% para os experimentos sem aeração e com aeração respectivamente, para o tempo de 4 dias.

Para as remoções de TPH no clarificado, observa-se que para o tempo de residência de 2 dias sem aeração a diferença entre a remoção de TPH no reator e clarificado foi de 22% obtendo uma remoção no clarificado de 72%. A diferença entre a remoção de TPH no clarificado e no reator para o tempo de residência de 2 dias com aeração foi de 30%, com isso a remoção no clarificado foi de 85%.

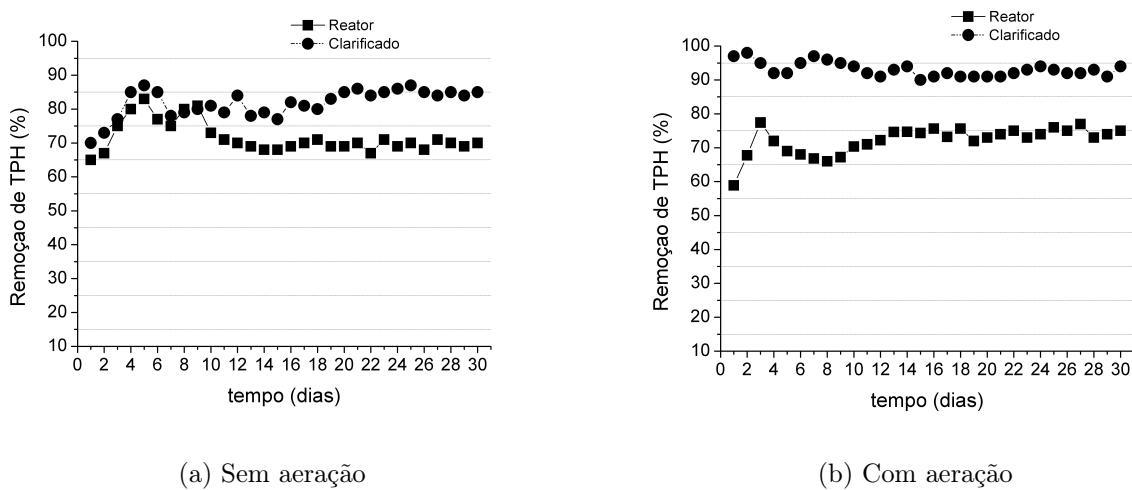


Figura 4.51: Resultados de remoção de TPH para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Para o tempo de residência de 3 dias sem aeração a remoção no clarificado em relação ao reator foi de 20% e nos experimentos com aeração foi de 23% apresentando valores de remoção de TPH final foi de 80% e 88%, respectivamente.

Observa-se, que os maiores valores de remoção de TPH no clarificado foi de 93% nos experimentos de tempo de residência de 4 dias com aeração, os valores de remoção de TPH para o clarificado para os 4 dias sem aeração foi de 85%. As diferenças entre as remoções no reator e clarificado foram de 15% nos experimentos sem aeração e de 18% nos experimentos com aeração.

Os melhores resultados para remoção de TPH no reator contínuo foi para o tempo de residência de 4 dias em processo com aeração. Para todos os tempos de residência testados (2, 3 e 4 dias), no processo com aeração, o efluente que saiu do clarificador apresentou remoção superior ao sistema batelada seqüencial para o primeiro ciclo. Porém, apenas com o tempo de residência de 4 dias a saída do reator apresentou remoção próxima da saída do reator batelada.

Pode-se verificar ao analisar todos os resultados obtidos, que problemas de homogeneização do meio e de ampliação da escala (o reator contínuo apresentava volume 2 vezes maior do que o reator batelada) podem ter colaborado para o aumento no tempo de residência do reator (3 dias no processo batelada (VIEIRA, 2008)) e 4 dias para o processo contínuo). Além disso, nota-se que no reator contínuo os valores de SSV foram inferiores ao batelada, mesmo com o reciclo de célula. Verificou-se, que aumentando o reciclo de célula não havia alteração na remoção de TPH. Porém, os resultados de remoção na saída do clarificador, para todos os tempos testados, foram superiores aos obtidos no reator batelada, o que torna o processo contínuo atrativo para o tratamento de grandes quanti-

dades de efluentes gerados. Vale ressaltar, que foi realizado experimento com tempo de residência de 6 dias e os resultados foram muito semelhantes ao obtido com 4 dias em relação a todas as respostas estudadas.

#### 4.4.2.3 Resultado da Remoção de turbidez

Os valores médios de turbidez apresentados no reator eram de 2200 NTU. Os resultados da remoção de turbidez dos ciclos estão apresentados nas Figuras 4.52, 4.53, 4.54. As remoções de turbidez foram calculadas pela relação entre a turbidez do clarificado e a do reator.

As remoções de turbidez variaram entre 85% no experimento com tempo de residência de 2 dias sem aeração (Figura 4.52(a)) a 95% no experimento com 4 dias com aeração (Figura 4.54(b)). Os experimentos de 2 dias com aeração apresentaram remoção de turbidez de 87%. Os experimentos com tempo de residência de 3 dias sem aeração apresentou remoções de 88% e com aeração de 90%.

As remoções de turbidez que apresentaram valores próximos aos obtidos no PCC (Figura 4.42) de  $89 \pm 2\%$  foram obtidos no tempo de residência de 4 dias com aeração com remoção de 93%.

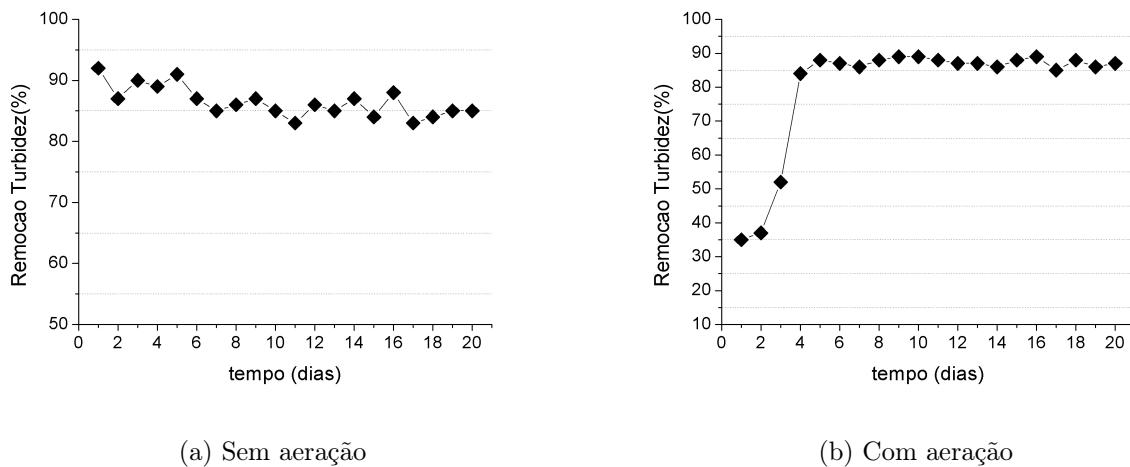


Figura 4.52: Resultados de remoção de turbidez para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Os resultados de remoção de turbidez mostraram, que o processo com aeração apresentou valores superiores ao sem aeração para todos os tempos estudados. Vale ressaltar que para 4 dias de operação com aeração, a turbidez do efluente na saída do clarificador era de 110 NTU (turbidez inicial de 2200 NTU), visualmente este efluente era bem

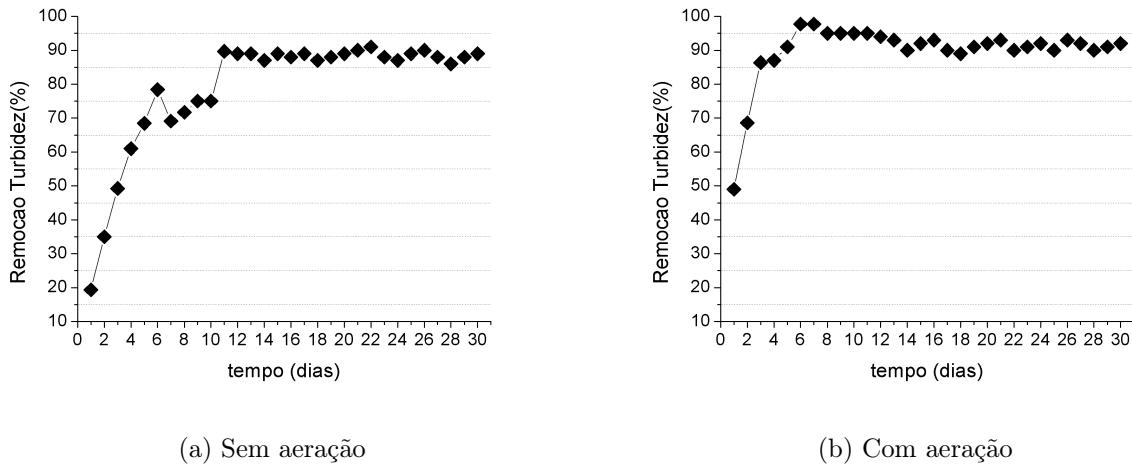


Figura 4.53: Resultados de remoção de turbidez para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

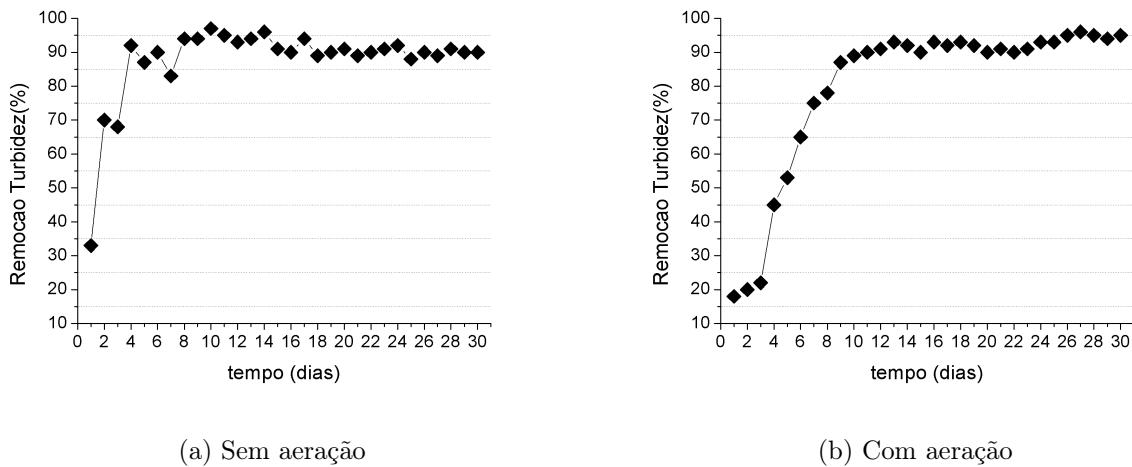


Figura 4.54: Resultados de remoção de turbidez para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

límpido.

Para o tempo de residência de 4 dias a remoção de TPH e de turbidez com aeração foi, respectivamente, 8% e 2% maior do que o processo sem aeração. Estes resultados mostram que deve-se fazer um estudo econômico para verificar se o gasto com aeração do processo é viável com relação ao aumento na remoção de TPH e de turbidez.

Os valores obtidos de remoção de turbidez e de TPH na saída do clarificador para o tempo de residência de 4 dias com aeração foram de 95% e 93%, respectivamente. Estes resultados mostram, que o processo contínuo do tipo tanque agitado com reciclo de célula, utilizando a quitosana com agente de sedimentação dos micro-organismos é um processo

promissor a ser aplicado no tratamento de efluente contaminado com hidrocarbonetos.

#### 4.4.2.4 Resultados de pH

Os resultados dos pH dos ciclos estão apresentados nas Figuras 4.55, 4.56, 4.57.

Para os experimentos com tempo de residência de 2 dias no reator, os valores de pH foram de 7 na condição sem aeração e 7,3 com aeração. No clarificado os pH foram de 6 para ambos as condições experimentais.

Nos experimentos com tempo de residência de 3 dias ambos as condições aeradas e sem aeração apresentaram pH de 7,8 no reator. Entretanto, o pH no clarificado foi de 6,6 nas condições sem aeração e de 6,4 nas condições aeradas.

Para os experimentos com tempo de residência de 4 dias o pH foi de 7 nas condições sem aeração e de 7,2 nas aeradas obtidas no reator. O pH no clarificado foi de 6 para os experimentos sem aeração e de 6,6 nos com aeração.

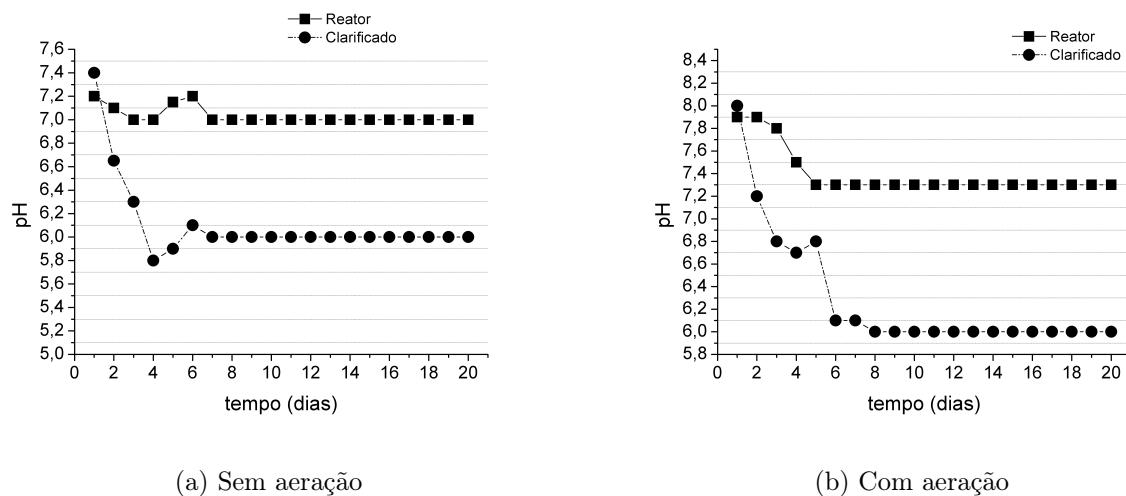


Figura 4.55: Resultados de pH para o tempo de residencia de 2 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

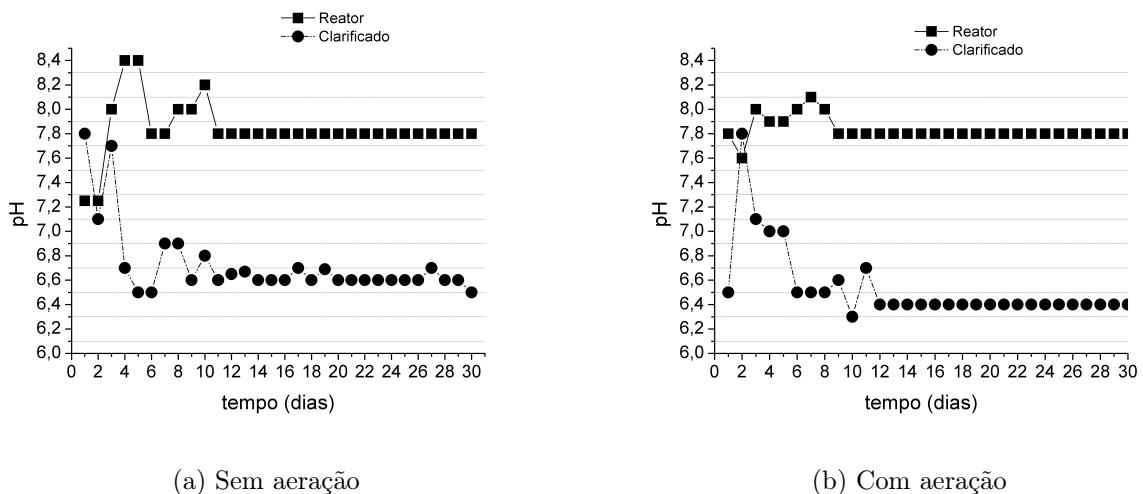


Figura 4.56: Resultados de pH para o tempo de residencia de 3 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

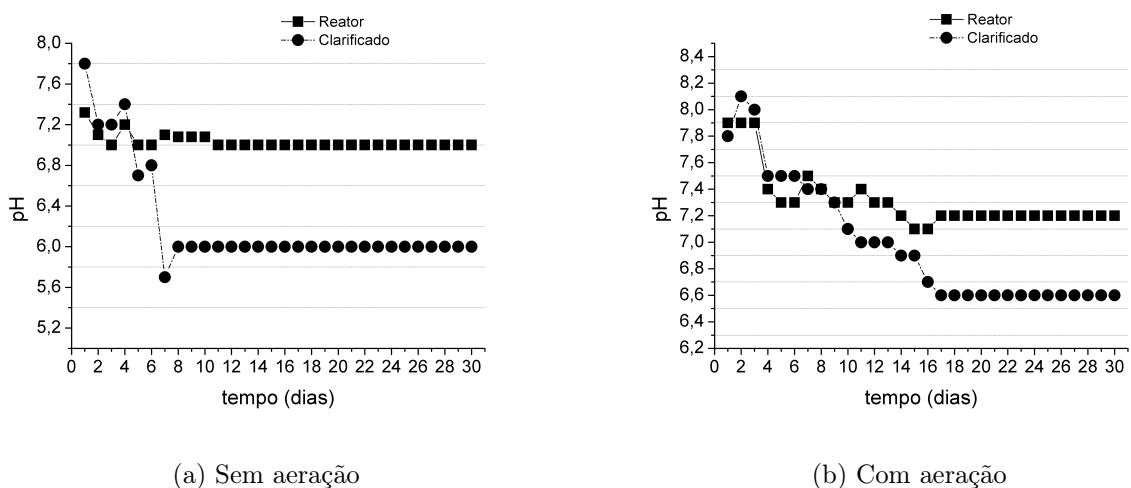


Figura 4.57: Resultados de pH para o tempo de residencia de 4 dias, sem aeração (a) e com aeração (b).

Os resultados apresentados neste item mostram, que para todos os tempos de residência testados (2, 3 e 4 dias) o pH na saída do reator foi de 7,0 a 7,8 e na saída do clarificador foi de 6 a 6,6. Como o pH do afluente na entrada do reator era 7,0 a 8,0, os resultados mostram que a biodegradação não promoveu alterações significativas no pH. Em todos os experimentos a quitosa promoveu uma pequena redução no pH, possivelmente devido ao seu caráter ácido. Vale ressaltar, que o pH não foi corrigido durante o processo.

#### 4.4.2.5 Resumo dos valores obtidos e determinação dos parâmetros operacionais

A Tabela 4.21 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros operacionais ( $F/M$ ,  $\Theta_c$ , IVL,  $C_v$ ) no reator para os tempos de residência de 2, 3 e 4 dias ambos com e sem aeração. Na literatura temos, que para sistemas convencionais de lodo ativado a idade do lodo varia entre 4 - 10 dias e para sistemas de lodo ativado com aeração prolongada a idade do lodo varia entre 18 e 30 dias (SPERLING, 1997). No entanto, como o sistema utilizado possuía características de lodo ativado com aeração prolongada, devido a estar sempre com  $O_2$  dissolvido no meio, adotou-se variações entre 20 a 30 dias de idade de lodo para os experimentos realizados.

No período do regime transitório todo o sedimentado era retornado ao reator para não haver perda de micro-organismos, em alguns casos eram adicionados micro-organismos provenientes de aclimatação em erlenmeyer, para manter uma mesma concentração de micro-organismos. Após o regime transiente, no regime permanente foi utilizado a Equação 3.16 para determinar o reciclo da cultura mista proveniente do sedimentador sendo a vazão deste reciclo foi em média de 0,17 mL/min.

De acordo com a Tabela 4.21, observa-se que a carga mássica ( $F/M$ ) (Equação 3.13) variou de 0,61 a 0,90 kgDQO/kgSSV.dia. A idade do lodo variou de 20 a 30 dias como o esperado. Os valores de IVL próximos de 100 mL/g (referencial) foi obtido para os tempos de retenção de 3 e 4 dias. Além disso, no tempo de residência de 4 dias, obteve-se o melhor resultado de remoção de TPH no reator e no clarificado nas condições com e sem aeração. Desta forma, em termos de eficiência de remoção de TPH o tempo de residência de 4 dias foi o melhor, mantendo um IVL na faixa recomendada de 100 mg/L.

Tabela 4.21: Resultados finais para o sistema contínuo no tempo de residência de 2, 3 e 4 dias.

Paramêtros	2 dias		3 dias		4 dias	
	SA	CA	SA	CA	SA	CA
Dias de Operação	20		30		30	
Idade do lodo(dias)	21	20	25	26	29	30
F/M (kgDQO/kgSSV.dia)	0,61	0,70	0,75	0,90	0,64	0,70
IVL(mL/g)	82	87	97	95	100	105
Remoção de turbidez(%)	85	87	89	92	90	95
$C_v(\text{Kg}/m^3.\text{dia})$	2,1		1,4		1,0	
Reator						
SSV(mg/L)	1,78	1,7	1,7	1,63	1,8	1,8
pH	7	7,3	7,8	7,8	7	7,2
Remoção de TPH(%)	51	55	60	65	70	75
Clarificado						
SSV(mg/L)	0,49	0,25	0,54	0,25	0,42	0,22
pH	6	6	6,5	6,4	6	6,6
Remoção de TPH(%)	72	83	80	88	85	94

SA- Processos sem aeração; CA- Processos com aeração; IVL- Indice volumétrico de lodo; SSV- Sólidos suspensos voláteis; TPH- hidrocarbonetos totais de petróleo.



---

---

# CAPÍTULO 5

---

## Conclusões e Sugestões

Este capítulo apresenta as principais conclusões e propõe sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

### 5.1 Conclusões

- A quitosana foi melhor coagulante comparado ao cloreto férrico e *Moringa oleifera* para a sedimentação da cultura mista  $C_1$ . As condições selecionadas foram a concentração de quitosana de 50 mg/L e 0,25 mol/L de HCl. Nas condições otimizadas a remoção de turbidez, SOUR e IVL foram de  $60,3 \pm 1,2 \text{mgO}_2/\text{gSSV.h}$ ,  $104,7 \pm 3 \text{mL/g}$  e  $89 \pm 2\%$ , respectivamente.
- No RBS, a *Moringa oleifera* na concentração de 6 g/L sem secagem e sem a adição de polieletrólio apresentou uma diminuição na remoção de COT e um aumento na concentração de SSV e uma redução na quantidade de células vivas, portanto o aumento de massa orgânica foi proveniente da *Moringa oleifera* que não foi consumida totalmente pela cultura mista. Estes resultados obtidos mostram a dificuldade de utilização das sementes de *Moringa oleifera*, como agente coagulante da cultura mista, em processo contínuo com reciclo de biomassa no tratamento de efluente contaminado com óleo diesel e gasolina.
- Os melhores resultados obtidos no RBS, na concentração de quitosana de 50 mg/L solubilizada em ácido clorídrico 0,25 mol/L, observou-se um aumento na remoção de

COT e de SSV, alcançando um máximo de remoção de  $82 \pm 1; 2\%$  para o COT e de 2,25 g/L para o SSV no final do 5º ciclo.

- A remoção de COT após 5 ciclos de operação no RBS, para a quitosana solubilizada em ácido acético (73%) foi inferior a solubilizada em HCl (82%), concluindo-se que a utilização de ácidos inorgânicos proporcionou melhores resultados do que os ácidos orgânicos.
- No reator contínuo, com a concentração otimizada de quitosana (50 mg/L) solubilizada em HCl 0,25 mol/L, foram monitorados o tempo de residência de 2, 3 e 4 dias em regimes com e sem aeração. Os melhores resultados obtidos foram no tempo de residência de 4 dias com aeração, apresentando remoções de turbidez de 95%, remoções de TPH de 75% no reator e de 94% no clarificado e um SSV no reator em 30 dias de operação de 1,8 g/L.
- Estes resultados são interessantes do ponto de vista ambiental, pois permitem o uso de agentes naturais e biodegradáveis para o tratamento de efluentes contendo o óleo diesel e gasolina, tornando o tratamento sustentável e ambientalmente amigável.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

- Ampliação de escala com automação do processo;
- Caracterização físico-química e biológica da cultura mista;
- Avaliação detalhada do reciclo célula;
- Avaliação econômica do processo em termos de aeração contínua e intermitente de tempo de residência em função da remoção de TPH;
- Avaliação do reuso e disposição do lodo biológico gerado;
- Avaliação da reutilização do efluente em outros processos de tratamento e para consumo da água de forma industrial ou potável.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, M. et al. Improvement of coagulation flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere*, v. 58, p. 47–56, 2005.
- AHMAD, A. et al. Optimization of coagulation flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *J. Hazard. Mater.*, v. 145, p. 162–168, 2007.
- AHMAD, A. L. et al. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 879–882, 2011.
- AHMADA, A. et al. Improvement of alum and pacl coagulation by polyacrylamides (pams) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, p. 510–517, 2008.
- ALEXANDER, M. *Biodegradation and bioremediation*. [S.l.]: Academic Press, 1994. 302 p.
- ALEXANDRE, M. *Biodegradation e Bioremediation*. 2nd. ed. San Diego, Califórnia,: Academic Press, 1996. 239 p.
- ALVAREZ-COHEN, L.; SPEITEL-JR, G. Kinetics of aerobic cometabolism of chlorinated solvents. *Biodegrad.*, v. 12, p. 105–126, 2001.
- ATLAS, R.; BARTHA, R. Biodegradation of petroleum in seawater at low temperatures. *Journal Microbial*, v. 18, p. 1851–1855, 1972.
- ATLAS, R. M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiological Reviews*, v. 45, p. 180–209, 1981.
- ATLAS, R. M. *Microbiology - Fundamental and applications*. 2nd. ed. [S.l.]: Mcmillan Publishing Co, 1988.
- ATLAS, R. M. Microbial hydrocarbon degradation: Bioremediation of oil spill. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 52, p. 149–156, 1991.
- BERNARDO, L. D. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. [S.l.]: BES, 1993.

- BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Pretreatment of palm oil mill effluent (pome) using moringa oleifera seeds as natural coagulant. *Journ. Hazard. Mat.*, v. 145, p. 120–126, 2007.
- BIELECKA, K. et al. Examination of biodegradation of hydrocarbons in emulsified systems. *Publish J. Environ Stud.*, v. 11, p. 11–16, 2002.
- BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 63–67, 2000.
- BOOPATHY, R. Anaerobic degradation of no. 2 diesel fuel in the wetland sediments of barataria terrebonne estuary under various electron acceptor conditions. *Biores. Techn.*, v. 86, p. 171–175, 2003.
- BOOPATHY, R. Anaerobic biodegradation of no. 2 diesel fuel in soil: a soil column study. *Bioresource Technology*, v. 94, p. 143–151, 2004.
- BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial*. [S.l.]: Editora Edgard Blucher, 2001.
- BOSSELT, I. D.; BARTHA, R. *The fate of petroleum in soil ecosystems*. [S.l.]: Macmillan Publishing Co, 1984.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters*. New York: John Wiley e Sons, 1978.
- BROWN, L. Oil-degrading microorganisms. *Chem. Engin. Progress*, p. 35–40, 1987.
- CERNIGLIA, C. E.; GIBSON, D. T. Algal oxidation of aromatic hydrocarbons: formation of 1-naphthol from naphthalene by agmenellum quadruplicatus strain pr-6. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 88, p. 50–58, 1979.
- CETESB. *Texto explicativo relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo*. 07 2011. 15 de julho de 2011. Disponível em: <[www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)>.
- CHAN, C. H.; LIM, P. E. Evaluation of sequencing batch reactor performance with aerated and unaerated fill periods in treating phenol-containing wastewater. *Bioresour. Technol.*, v. 98, p. 1333–1338, 2007.
- COPELAND, R. *Enzymes: A Practical Introduction to Structure, Mechanism, and Data Analysis*. New York: VCH Publishers, 1996.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de Águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema É grave? *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 2, p. 50–54, 1997.
- COSTA, T. B. D. *Desempenho de Reator em Batelada Sequencial (RBS) com Enchimento Escalonado no Tratamento de Esgoto Sanitário Doméstico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina- Centro Tecnológico- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2005.
- CUNHA, C. D. da et al. *Biorremediação de Água Subterrânea Contaminada com Gasolina e Análise Molecular da Comunidade Bacteriana Presente*. [S.l.]: CETEM/MCT, 2008.

- DAVIES, J. S.; WESTLAKE, W. S. Crude oil utilization by fungi. *Can. J. Microbia*, v. 25, p. 146–156, 1978.
- DAVIS, J.; MADSEN, S. Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. *Chemosp.*, v. 33, p. 107–130, 1996.
- DÍAZ, M. P. et al. Isolation and characterization of novel hydrocarbon-degrading euryhaline consortia from crude oil and mangrove sediments. *Mar. Biotechnol.*, v. 2, p. 522–532, 2000.
- DELARCO, P.; FRANCA, F. D. Biodegradation of crude oil in sandy sediment. *Intern. Biodet. Biodegrad.*, v. 44, p. 87–92, 1999.
- DIAZ, E. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. *International Microbiology*, v. 7, p. 173–180, 2004.
- DORN, P.; SALANITRO, I. Temporal biological assesment of oil contaminated sails before and after bioremediation. *Chemosp.*, v. 40, p. 419–426, 2000.
- EBELING, J. M.; RISHEL, K. L.; SIBRELL, P. L. Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquacult. Eng.*, v. 33, p. 235–249, 2005.
- EBELING, J. M.; WELSH, C. F.; RISHEL, K. L. Performance evaluation of an inclined belt filter using coagulation/flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from microscreen backwash effluent. *Aquacult. Eng.*, v. 35, p. 61–77, 2006.
- FERNANDES, M.; CORSEIUL, H. Contaminação de Águas subterrâneas por derramento de gasolina: Efeito cossolvência. In: : *3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA)*. [S.l.: s.n.], 1996.
- GIRMA, K. et al. Coordination chemistry of acrylamide. *Coord. Chem. Rev.*, v. 249, p. 1283–1293, 2005.
- GOGOI, B. K. et al. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Adv. Environ. Res.*, v. 7, p. 767–782, 2003.
- GONCALVES, F. dos S. Petroleo e combustiveis industriais. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. *Trabalho de Conclusao em Engenharia Quimica*. [S.l.], 2012.
- GONZALEZ, T. et al. Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: Evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unit. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 6–14, 2007.
- GRISHCHENKOV, V. et al. Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions. *Process Biochem.*, v. 35, p. 889–896, 2000.
- GRUIZ, K.; KRISTON, E. In situ bioremediation of hydrocarbon in soil. *J. soil contam.*, v. 4, p. 163–173, 1996.

- GUIBAL, E.; ROUSSY, J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (chitosan). *React. Funct. Polym.*, v. 67, p. 33–42, 2007.
- GUIDA, M. et al. Optimization of alum-coagulation/flocculation for cod and tss removal from five municipal wastewater. *Desalination*, v. 211, p. 113–127, 2007.
- GUIMARAES, K. O. R. *Biorremediação aeróbia e anaeróbia de solo argiloso contaminado com óleo cru*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2003.
- HAWS, N. W.; BALL, W. P.; J., B. G. Modelling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments. *Jour. of Contamin. Hydrol.*, v. 82, p. 255–292, 2006.
- IBP. *Gasolina Automotiva*. 2012. [Http://www.ibp.org.br](http://www.ibp.org.br). 21 de agosto de 2012. Disponível em: <<http://www.ibp.org.br>>.
- JAMINSON, V.; RAYMOND, R.; HUDSON, I. Biodegradation of high-octane gasoline. *Dev. Ind. Microbial*, v. 16, p. 305–312, 1975.
- JONES, G. L. Bacterial growth kinetics measurement and significance in the activated-sludge process. *Water Res.*, v. 7, p. 1475–1492, 1973.
- KATAOKA, A. P. A. G. *Biodegradacao de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microorganismos isolados de landfarming*. Tese (Doutorado) — Instituto de Biociencias, Unesp, Rio Claro, 2001.
- KATAYON, S. et al. Effect of natural coagulant application on microfiltration performance in treatment of secondary oxidation pond effluent. *Desalination*, v. 204, p. 204–212, 2007.
- KIM, I.; KIM, S.; JANG, A. Characterization of aerobic granules by microbial density at different cod loading rates. *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 18–25, 2008.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.*, v. 46, p. 1–27, 2000.
- LAKHA, S. et al. Microbial gene expression in soil: methods, applications and challenges. *J. Microbiol. Meth.*, v. 63, p. 1–19, 2005.
- LAPINSKAS, J. Degradation of hydrocarbon contamination in soil and groundwater. *Chem. Ind.*, v. 23, p. 784–789, 1989.
- LEAHY, J.; COLWELL, R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbial Review*, v. 54, p. 305–315, 1990.
- LEE, J. et al. Mass balance of nitrogen, and estimates of cod, nitrogen and phosphorus used in microbial synthesis as a function of sludge retention time in a sequencing batch reactor system. *Biores. Techn.*, v. 99, p. 7788–7796, 2008.
- LETHOMAKI, L.; NIEMELA, S. Improving microbial degradation of oil in soil. *AMBIO*, v. 4, p. 126–129, 1975.
- LI, Y.; LIU, Y.; XU, H. Is sludge retention time a decisive factor for aerobic granulation in sbr? *Biores. Techn.*, v. 99, p. 7672–7677, 2008.

- LIBANIO, M. et al. Avaliação do emprego de sulfato de alumínio e do cloreto férrico na coagulação de águas naturais de turbidez média ecor elevada. In: *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. [S.l.: s.n.], 1997. p. 1365–1373.
- LIEBEG, E. W.; CUTRIGHT, T. J. The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micro nutrients in a pah contaminated soil. *International Biodeterioration e biodegradation*, v. 44, p. 55–64, 1999.
- LOVANH, N.; HUNT, C.; ALVAREZ, P. J. J. Effect of ethanol on btex biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. *Water Res.*, v. 36, p. 3739–3746, 2002.
- LUCAS, A.; RODRIGUES, L.; FERNÁNDEZ, F. J. V. J. Kinetics of stored wastewater substrates by a mixed microbial culture. *Biochem. Engineer. Journ.*, v. 26, p. 191–197, 2005.
- LUO, Y. ling et al. Effect of trace amounts of polyacrylamide (pam) on long-term performance of activated sludge. *Journ. Hazard. Mat.*, v. 189, p. 69–75, 2011.
- MACE, S.; MATA-ALVAREZ, J. Utilization of sbr technology for wastewater treatment: An overview. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5539–5553, 2002.
- MACGILLIVRAY, A. R.; SHIARIS, M. P. Biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by yeasts isolated from coastal sediments. *Applied & Environ. Microb.*, v. 59, p. 1613–1618, 1993.
- MARIANO, A. P. *Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e Águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista- Instituto de Geociencia e Ciencias Exatas, 2006.
- MOERI, E.; COELHO, R.; MARKEI, A. *Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas*. [S.l.]: Editora Signus, 2004. 219 p.
- MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; PRASAD, K. K. Treatment of complex chemical wastewater in a sequencing batch reactor (sbr) with an aerobic suspended growth configuration. *Process Biochem.*, v. 40, p. 1501–1508, 2005.
- MORA, F. R. et al. Effect of organic carbon shock loading on endogenous denitrification in sequential batch reactors. *Biores. Techn.*, v. 88, p. 215–219, 2003.
- MORGAN, P.; WATKINSON, R. Assessment of the potencial for in situ biotreatment of hydrocarbon contaminated soils. *Water Sci. And tech.*, v. 22, p. 63–68, 1990.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using moringa oleifera. *Water Res.*, v. 29, p. 703–710, 1995.
- OKUDA, T. et al. Isolation and characterization of coagulant extracted from moringa oleifera seed by salt solution. *Water Res.*, v. 35, p. 405–410, 2001.
- OLIVEIRA, F. *Biorremediação de Solo Arenoso Contaminado por Óleo Cru*. Dissertação (Mestrado) — Escola de Química - UFRJ, 2001.

- OUDOT, J. et al. Capacités dégradatives de bactéries et de champignons isolés d'un sol contaminé par un fuel. *Can. J. Microbiol.*, v. 33, p. 232–243, 1987.
- PAUL, E. A.; CLARK, F. G. *Soil Microbiology and Biochemistry*. San Diego: . Academic Press, 1989. 340 p.
- PAVANELLI, G. *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada*. Dissertação (Mestrado) — Escolade Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo., São Carlos, 2001.
- PELCZAR, M. et al. *Microbiologia conceitos e aplicações*. 2nd. ed. [S.l.]: Makron Books, 1996.
- PETROBRÁS. *Gasolinhas Petrobras*. 2012. Disponível em: <<http://www.br.com.br>>.
- PETROBRÁS. *Óleo Diesel*. agosto 2012. [www.br.com.br](http://www.br.com.br). 12 de agosto de 2012. Disponível em: <[www.br.com.br](http://www.br.com.br)>.
- POON, C.; CHU, C. The use of ferric chloride and anionic polymer in the chemically assisted primary sedimentation process. *Chemosphere*, v. 39, p. 1573–1582, 1999.
- PRASAD, R. K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using moringa oleifera seeds: Use of optimum response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, v. 165, p. 804–811, 2009.
- PRINCE, M.; SAMBASIVAM, Y. Bioremediation of petroleum wastes from the refining of lubricant oils. *Environ. Progress*, v. 12, p. 5–11, 1993.
- PROVIDENT, M.; LEE, H.; TREVORS, J. Select factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds. *Journ. of Indust. Microb.*, v. 12, p. 379–395, 1993.
- QIAN, J. et al. Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentration. *Eur. Polym. J.*, v. 40, p. 1699–1704, 2004.
- REARDON, F. K. et al. Biodegradation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures by pure and mixed bacterial cultures. *Env. Heal. Perspec.*, v. 110, p. 1005–1011, 2002.
- RENAULT, F. et al. Chitosan for coagulation/flocculation process- an eco-friendly approach. *Eur. Polym. J.*, v. 45, p. 1337–1348, 2009.
- ROBERTS, G. A. F. *Chitin Chemistry*. [S.l.]: Macmillan Press, 1992.
- ROBINSON, K. et al. Bioremediation removes gasoline residues. *Pollution Engineering*, v. 22, p. 76–79, 1990.
- ROMANTSCHUK, M. et al. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. *Environ. Pollut.*, v. 107, p. 179–185, 2000.
- ROSA, D. R.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. Production and utilization of a novel solid enzymatic preparation produced by penicillium restrictum in activated sludge systems treating wastewater with high levels of oil and grease. *Environ. Eng. Sci.*, v. 23, p. 5, 2006.

- SANTOS, R. et al. Influência do etanol da biodegradação do benzeno em aquíferos contaminados com derramamentos de gasolina. In: *3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA)*. [S.l.: s.n.], 1996.
- SARIKA, R.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Treatment of olive mill effluents part ii. complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environ. Int.*, v. 31, p. 297–304, 2005.
- SENA, R. F. *Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina. Faculdade de Engenharia Química., 2005.
- SILVA, A. C. *Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado*. Tese (Doutorado) — COPPE/UFRJ, Engenharia Civil, 2002.
- SINDICOM. *Bases de Distribuição*. Setembro 2012. [Http://www.sindicom.com.br/](http://www.sindicom.com.br/). 20 de Setembro de 2012. Disponível em: <<http://www.sindicom.com.br/>>.
- SIRIANUNTAPIBOON, S.; YOMMEE, S. Application of a new type of moving biofilm in aerobic sequencing batch reactor (aerobic-sbr). *Journal of Environmental Management*, v. 78, p. 149–156, 2006.
- SOARES, A. C.; LEAL, J. E.; AZEVEDO, I. R. de. Diagnóstico da rede de distribuição de derivados de petróleo no brasil e sua representação em um sig. In: *XXIII Encontro Nac. de Eng. de Produção*. [S.l.: s.n.], 2003.
- SOHRABI, M.; MOGHAREI, A. *Some aspects of bioremediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons*. [S.l.]: Afinidad LVI, 1999. 483 p.
- SOUSA, M. F. V. Q. et al. Desenvolvimento de bioprocesso de degradação de Óleo diesel. In: *XVI Simpósio Nacional de Bioprocessos. SINAFERM*. [S.l.: s.n.], 2007.
- SPAIN, J. C.; VELD, P. A. V. Adaptation of natural microbial communities to degradation of xenobiotic compounds: Effects of concentration, exposure time, inoculum, and chemical structure. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY*, v. 45, p. 428–435, 1983.
- SPERLING, M. V. *Lodos Ativados*. 2. ed. [S.l.: s.n.], 1997.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. *Demanda Química de Oxigênio (DQO)*. 20. ed. [S.l.], 1998. 5220D.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. *Specific Oxygen Uptake Rate (SOUR)*. 20. ed. [S.l.], 1998. 2710b.
- TIBURTIUS, E.; ZAMORA, P.; EAL, E. Contamination of waters by btxs and processes used in the remediation of contaminated sites. *Quím. Nova*, v. 27, p. 1–16, 2004.
- TOWNSEND, G. T.; PRINCE, R. C.; SUFLITA, J. M. Anaerobic biodegradation of alicyclic constituents of gasoline and natural gas condensate by bacteria from an anoxic aquifer. *FEMS Microbiol. Ecol.*, v. 49, p. 129–135, 2004.

- URURAHY, A. et al. *Effect of Aeration on Biodegradation of Petroleum Waste.* [S.l.]: Revista de Microbiologia, 1998.
- VENKATESWARAM, K.; HARAYAMA, S. Sequential enrichment of microbial populations exhibiting enhanced biodegradation of crude oil. *Can. J. Microbiol.*, v. 41, p. 767–775, 1995.
- VETEC. *FISPQ*. abril 2012. [Http://www.vetecquimica.com.br/](http://www.vetecquimica.com.br/). 10 de abril de 2012. Disponível em: <<http://www.vetecquimica.com.br/>>.
- VIEIRA, P. A. *Avaliação da Biodegradação de Efluente Contendo Óleo Diesel e Gasolina Empregando Culturas Mistas.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, 2004.
- VIEIRA, P. A. *Biotratamento de efluente contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.* Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, 2008.
- VIEIRA, P. A. et al. Statistical analysis and optimization of nitrogen, phosphorus and inoculum concentrations for the biodegradation of petroleum hydrocarbons by response surface methodology. *World J. Microbiol Biotechnol.*, v. 25, p. 427–438, 2009.
- VIEIRA, P. A. et al. Biodegradation of diesel oil and gasoline contaminated effluent employing intermittent aeration. *J. Hazard. Mater.*, v. 168, p. 1366–1372, 2009.
- VIEIRA, P. A. et al. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. *Journ. Hazard. Mat.*, v. 140, p. 52–59, 2007.
- VIEIRA, R. B. *Estudo da coagulação de cultura mista utilizada na biodegradação de efluente de terminais de combustíveis.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2009.
- WALKER, P.; KELLEY, T. Solids, organic load and nutrient concentration reductions in swine waste slurry using a polyacrylamide (pam)-aided solids flocculation treatment. *Bioresour. Technol.*, v. 90, p. 151–158, 2003.
- WESKA, R. F. et al. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes. use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, v. 80, p. 749–753, 2007.
- WIBOWO, S. et al. Effect of chitosan type on protein and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan alginate complexes. *Biores. Techn.*, v. 98, p. 539–545, 2007.
- WIDDEL, F.; RABUS, R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Environ. Biotechnol.*, v. 12, p. 259–276, 2001.
- WONG, S. et al. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (pam) in polymer induced flocculation. *J. Hazard. Mater.*, v. 135, p. 378–388, 2006.
- YU, H. O.; GU, G. W.; SONG, L. P. The effect of fill mode on the performance of sequencing-batch reactors treating various wastewaters. *Bioresource Technology*, v. 58, p. 49–55, 1996.

- ZENG, D.; WU, J.; KENNEDY, J. F. Application of a chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydr. Polym.*, v. 71, p. 135–139, 2008.
- ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Sep. Purif. Technol.*, v. 32, p. 93–98, 2003.



---

## Apêndice A

### **Curva de calibração para quantificação da DQO**

#### **Calibração de DQO**

Os resultados da calibração da DQO, estão apresentados na Figura A.1 e foi realizada de acordo com o procedimento descrito no Standard methods 5220 D. Devido ao alto valor de carga orgânica presente no efluente, as amostras foram diluídas em 1:50 (de acordo com o método descrito no Standard methods 5220 D).

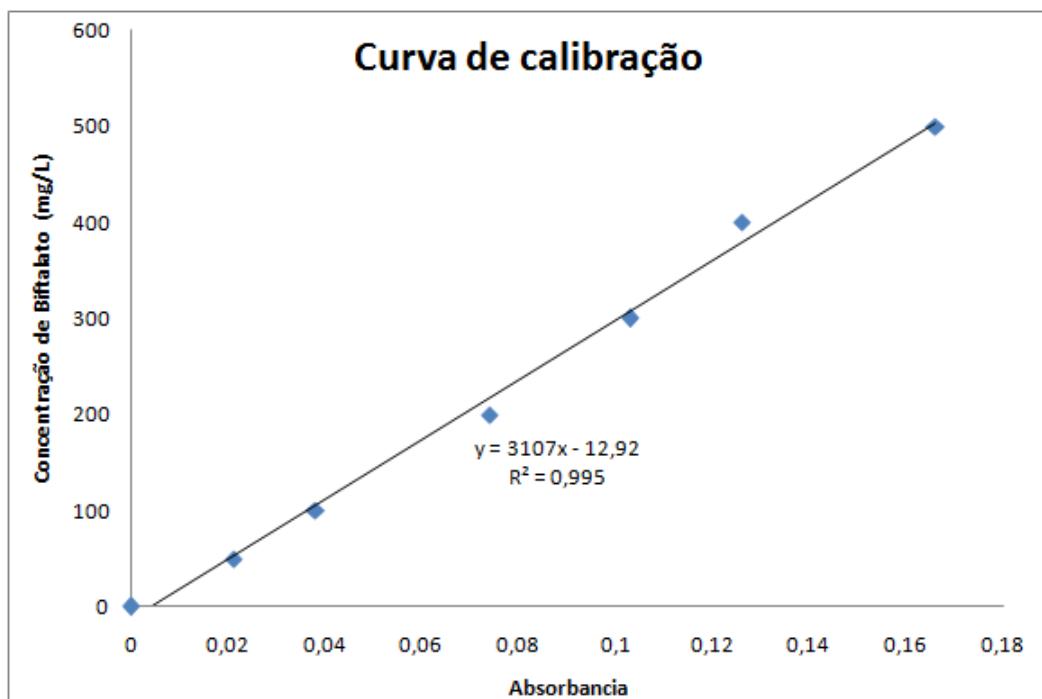


Figura A.1: Calibração da DQO