



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA COAGULAÇÃO DE CULTURA MISTA UTILIZADA NA
BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE TERMINAIS DE
COMBUSTÍVEIS**

RAFAEL BRUNO VIEIRA

UBERLÂNDIA-MG

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA COAGULAÇÃO DE CULTURA MISTA UTILIZADA NA
BIODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE TERMINAIS DE
COMBUSTÍVEIS**

Rafael Bruno Vieira

Orientadores: **Dra. Vicelma Luiz Cardoso**
 Dr. Eloízio Júlio Ribeiro

**Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Uberlândia como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de
mestrado em Engenharia Química.**

Uberlândia – MG

2009

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE RAFAEL BRUNO VIEIRA, APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 20/03/2009.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso
Orientadora (FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Eloizio Júlio Ribeiro
Co-Orientador (FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
(DEQ/UEM)

Dr^a. Alcina Maria Fonseca Xavier
(UFU)

FICHA CATALOGRÁFICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Vieira, Rafael Bruno, 1981-

Estudo da coagulação de cultura mista utilizada na biodegradação de efluente de terminais de combustíveis / Rafael Bruno Vieira. - 2009.

109 f. : il.

Orientadores: Vicelma Luiz Cardoso e Eloízio Júlio Ribeiro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Sedimentação e depósitos - Teses. 3. Petróleo - Biodegradação - Teses. 4. Coagulação - Teses. 5. Floculação - Teses. I. Cardoso, Vicelma Luiz. II. Ribeiro, Eloízio Júlio. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Dedico este trabalho aos meus pais: **JOÃO
BATISTA E SANTINA.**

Muito Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. Aos meus pais, João Batista e Santina, e aos meus irmãos Patrícia e Frederico.

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 Flávia, Jonas, Arinan, Maurielem e Sandra entre outros 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: Zuleide, Roberta, Anísio, Silvino e José Henrique, sempre dispostos a ajudar.

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

À CAPES 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.

À CAPES pelo apoio financeiro destinado a infra-estrutura dos laboratórios.

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

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	iii
Lista de símbolos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract	viii
 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 4
2.1 – Gasolina.....	4
2.2 – Óleo Diesel.....	5
2.3 – Terminais de Distribuição de Combustíveis (Óleo Diesel e Gasolina) no Brasil.....	6
2.4 – Microrganismos Capazes de Biodegradar Hidrocarbonetos.....	7
2.4.1 – Produção de Biosurfactantes.....	10
2.5- Efeito de Fatores Físicos e Químicos na Biodegradação.....	11
2.6 - Limitações Metabólicas.....	17
2.7- Metabolismo de Degradação de Hidrocarbonetos.....	19
2.8- Importância da Característica de Sedimentabilidade dos Microrganismos nos Processos de Tratamento de Efluentes.....	24
2.8.1- Coagulação e Floculação.....	25
2.8.1.1- Mecanismos de Coagulação.....	28
2.9- Reatores Batelada Seqüencial (RBS).....	29
2.10- Reator Configurado para a Biodegradação de Efluentes Contaminados por Óleo Diesel e Gasolina.....	31

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1– Matéria-Prima: Efluente Contaminado.....	33
3.2– Fonte dos Microrganismos Empregados.....	34
3.3 – Adaptação das Culturas ao Efluente	35
3.4 – Utilização das Culturas no Reator.....	35
3.5 – Coagulantes e Polieletrólitos Utilizados.....	37
3.6 – Testes Preliminares.....	37
3.7 – Planejamentos Experimentais.....	38
3.7.1 – Desenvolvimento dos Experimentos.....	38
3.8 – Operação do Reator Batelada Seqüencial (RBS).....	43
3.9 – Cinética.....	44
3.10- Caracterização do Efluente ao Tratamento Biológico.....	44
3.11 - Análises Quantitativas.....	44
3.11.1 – Análise de Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos.....	44
3.11.2 – Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)	45
3.11.3- Quantificação do Crescimento de Biomassa.....	45
3.11.4- Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR).....	46
3.11.5- Índice Volumétrico de Lodo (IVL).....	46
3.11.6 - Demanda Química de Oxigênio – DQO.....	47
3.11.7 – Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO.....	47
3.11.8 – Determinação de Fósforo Total.....	47
3.11.9 – Determinação de Nitrogênio Total - Método Kjeldahl.....	47
3.11.10 – Carbono Orgânico Total.....	48

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 - Resultados dos Testes Preliminares.....	49
4.1.1 - Análise dos Testes Preliminares para o Cloreto Férrico.....	49
4.1.2 - Análise dos Testes Preliminares para o Sulfato de Alumínio.....	51
4.2 - 1º Planejamento Experimental – Otimização das Concentrações de Cloreto Férrico e Poliacrilamida no Efeito da Coagulação.....	54
4.2.1 - Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o IVL a Partir das Variáveis Estudadas.....	55
4.2.2 - Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o SOUR a Partir das Variáveis Estudadas.....	59
4.2.3- Teste de Reprodutibilidade Empregando as Melhores Condições de Concentrações de Cloreto Férrico e Poliacrilamida Obtidas pelo Planejamento Experimental.....	62
4.3 – 2º Planejamento Experimental – Otimização das Concentrações de Sulfato de Alumínio e Poliacrilamida no Efeito da Coagulação.....	63
4.3.1 - Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o IVL a partir das Variáveis Estudadas.....	64
4.3.2- Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o SOUR a Partir das Variáveis Estudadas.....	68
4.3.3- Teste de Reprodutibilidade Empregando as Melhores Condições de Concentrações de Sulfato de Alumínio e Poliacrilamida Obtidas Pelo Planejamento Experimental.....	71
4.4 – Análise dos Resultados no Reator RBS.....	72
4.5- Cinética.....	75
4.6- Caracterização do Efluente Após Tratamento Biológico.....	79
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	80
5.1 – Conclusões.....	80
5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do sistema de distribuição de combustíveis partindo das refinarias.....	7
Figura 2.2 - Esquema da degradação de uma substância orgânica por um microrganismo.Fonte: Mello, (2007).....	16
Figura 2.3 - Rota de degradação de hidrocarbonetos alifáticos.....	20
Figura 2.4 - Rota metabólica de composto aromático: benzeno.....	22
Figura 2.5 Rota metabólica de composto aromático: tolueno.....	23
Figura 2.6 - Rota metabólica de hidrocarbonetos poliaromáticos: naftaleno....	24
Figura 2.7 - Operação esquemática de um RBS.....	30
Figura 2.8 - Esquema da unidade experimental empregado nos experimentos (VIEIRA, 2008).....	31
Figura 2.9 - Foto da unidade experimental.(VIEIRA, 2004).....	32
Figura 3.1 - Lagoa mostrando a canaleta e o bocal de descarga do efluente na mesma.....	33
Figura 3.2 - Localização das lagoas de efluente do terminal de combustível na Fazenda Rio das Pedras, de onde foram obtidas as amostras dos solos.....	34
Figura 3.3 - Esquema da unidade experimental empregado nos experimentos (Vieira 2008).....	36
Figura 3.4 –Rotametro (Vieira,2008).....	36
Figura 3.5 – Desenho esquemático das tubulações de distribuição de ar e de coleta de amostras.....	37
Figura 4.1 - Concentração de cloreto férrico em função IVL.....	50
Figura 4.2 - Concentração de cloreto férrico em função do SOUR.....	51
Figura 4.3 - Concentração de sulfato de alumínio em função do IVL.....	52
Figura 4.4 - Concentração de sulfato de alumínio em função do SOUR.....	54
Figura 4.5 - Distribuição de resíduos relativos ao IVL.....	56
Figura 4.6 - Valores preditos em função dos observados relativos ao IVL.....	57
Figura 4.7 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta IVL em função da concentração de cloreto férrico (X_1) e concentração de poliacrilamida (X_2).....	58

Figura 4.8 - Distribuição dos resíduos relativos ao SOUR.....	60
Figura 4.9 - Valores preditos em função dos observados relativos ao SOUR...	60
Figura 4.10 Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta da SOUR em função da concentração de cloreto férrico (X_1) e concentração de poliacrilamida(X_2).....	61
Figura 4.11 - Distribuição dos resíduos relativo ao IVL.....	66
Figura 4.12 - Valores preditos em função dos observados relativos ao IVL....	66
Figura 4.13 Superfície de resposta para a resposta IVL em função da concentração de sulfato de alumínio(X_1) e concentração de poliacrilamida (X_2).....	67
Figura 4.14 Distribuição dos resíduos relativo ao SOUR.....	69
Figura 4.15 - Valores preditos em função dos observados relativos ao SOUR.	69
Figura 4.16 - Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta da SOUR em função da concentração de sulfato de alumínio (X_1) e concentração de poliacrilamida(X_2).....	70
Figura 4.17 - Valores da remoção de TPH em relação aos ciclos.....	74
Figura 4.18 -Valores de SSV em relação aos dias corridos.....	74
Figura 4.19 - Valores do SSV durante 31 dias de processo.....	76
Figura 4.20 - Valores da remoção de TPH em relação aos dias corridos.....	77
Figura 4.21 - Valores de SOUR em relação aos dias corridos.....	78

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.....	5
Tabela 2.2 - Gêneros microbianos hábeis na degradação de hidrocarbonetos de petróleo.....	10
Tabela 3.1 - Caracterização do efluente antes e após a correção nas concentrações de nutrientes (adicionado de fertilizantes e extrato de levedo)	34
Tabela 3.2 - Variáveis de processo estudadas no planejamento e os valores de seus respectivos níveis.....	40
Tabela 3.3 - Matriz do planejamento experimental 1.....	41
Tabela 3.4 - Variáveis de processo e os valores dos seus respectivos níveis.....	42
Tabela 3.5 - Matriz do planejamento experimental 2.....	43
Tabela 4.1 - Resposta de IVL e SOUR para concentrações variadas de cloreto férrico.....	49
Tabela 4.2 - Resposta de IVL e SOUR para concentrações variadas de sulfato de alumínio.....	52
Tabela 4.3 - Resultados de IVL e SOUR em diferentes condições experimentais de acordo com a matriz do planejamento composto central.....	54
Tabela 4.4 - Resultados da regressão múltipla para o IVL, com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.....	55
Tabela 4.5 - Resultados da regressão múltipla para o SOUR.....	59
Tabela 4.6 Valores das variáveis concentração de cloreto férrico (CF) e poliacrilamida (CP) após otimização.....	62
Tabela 4.7 - Comparativo dos resultados de SOUR nas condições experimentais do ponto central (E9 a E11) e do ponto otimizado (P _{ot}).....	63

Tabela 4.8 - Resultados de IVL e SOUR em diferentes condições experimentais de acordo com a matriz do planejamento composto central.....	64
Tabela 4.9 - Resultados da regressão múltipla para IVL com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância.....	65
Tabela 4.10 - Resultados da regressão múltipla para o SOUR.....	68
Tabela 4.11 - Valores das variáveis concentração de Sulfato (CS) e concentração de Polieletrólito (CP) após otimização.....	71
Tabela 4.12 - Comparativo dos resultados de IVL e SOUR nas condições experimentais do ponto central (E9 a E11) e do ponto otimizado (P_{ot}).....	72
Tabela 4.13 - Valores da taxa específica de consumo de oxigênio para cada ciclo.....	75
Tabela 4.14 - Caracterização do efluente após tratamento biológico.....	79

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C_I	Cultura Mista
<i>CETESB</i>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CF	Concentração de cloreto férrico
CP	Concentração de poliacrilamida aniônica
CSA	Concentração de sulfato de alumínio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
$-OH$	Grupo hidroxila
PCC	Planejamento Composto Central
RBS	Reator batelada sequencial
$SOUR$	Specific oxygen uptake rate
SS	Sólidos suspenso
STD	Sólidos totais dissolvidos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TOC	Carbono Orgânico Total
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
$UASB$	Upflow anaerobic sludge blanket

Símbolos Numéricos

X_{-I}	Valor do nível inferior da variável estudada
X_0	Valor do nível central da variável estudada
X_{+I}	Valor do nível superior da variável estudada
R^2	Coefficiente de Correlação

α	Alfa de ortogonalidade
X_1	Variável estudada 1
X_2	Variável estudada 2
t	t de student
ρ	Nível de significância

RESUMO

O presente trabalho avaliou a capacidade de utilizar coagulantes isolados ou em combinação com um polieletrólito aniônico, que faz papel de auxiliante, na sedimentação da cultura mista C_1 utilizada na biodegradação de hidrocarbonetos presentes em efluente contaminado por óleo diesel e gasolina. Os coagulantes utilizados foram sulfato de alumínio e cloreto férrico e o auxiliante a poliacrilamida aniônica. Em testes preliminares, realizados em equipamento *jar test*, foram utilizadas concentrações de coagulante de 50, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L para determinar a faixa que apresentasse os melhores resultados do índice volumétrico de lodo (IVL) e a taxa específica de consumo de oxigênio (SOUR). As concentrações que apresentaram melhores resultados foram de 100 a 300 mg/L de cloreto férrico e para efeito de comparação foi utilizada a mesma faixa para o sulfato de alumínio. Posteriormente, ao teste preliminar foi realizado um planejamento composto central (PCC) com duas variáveis: concentração de coagulante (cloreto férrico ou sulfato de alumínio) e concentração de polieletrólito (poliacrilamida aniônica). As concentrações dos coagulantes utilizados variaram de 85,3 a 314,7 mg/L e as concentrações de poliacrilamidas variaram de 0 a 3,2 mg/L. Para o PCC com o cloreto férrico como coagulante os melhores resultados de IVL e SOUR foram $100,2 \pm 1,0$ mL/g e $58,3 \pm 1,2$ mgO₂/g.h, respectivamente, para uma concentração de 200 mg/L de cloreto férrico e 1,3 mg/L de poliacrilamida aniônica. Com o sulfato de alumínio como coagulante e com o auxílio de polieletrólito foram bons os resultados de SOUR. Entretanto, os resultados de IVL não foram satisfatórios. Foi utilizado um sistema de reator batelada seqüencial (RBS) em que se analisou o comportamento da cultura mista C_1 em relação a adição de coagulante/auxiliante para vários ciclos sucessivos verificando a remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), sólidos suspensos voláteis (SSV) e SOUR. Em 5 ciclos no reator RBS, observou-se um aumento na remoção de TPH de $75 \pm 1,0\%$ para $79 \pm 0,5\%$ e os sólidos suspensos voláteis (SSV) aumentaram de 1300 mg/L para 2500 mg/L e houve uma redução no SOUR de $58,9 \pm 1,0\%$ para $50,5 \pm 2,0\%$ nesse mesmo período. Em relação a cinética as maiores taxas de remoção de TPH e de crescimento celular ocorreram até o terceiro dia de processo, mostrando que a degradação dos hidrocarbonetos foi ocasionado predominantemente pela ação microbiológica. O tempo necessário para aumentar a biodegradação de $83,3 \pm 1,3\%$ (sétimo dia) para $93,5 \pm 1,4\%$ no vigésimo quinto dia, foi elevado, não mostrando ser viável o aumento do tempo de processo para melhorar a biodegradação. O comportamento mostrado no estudo da cinética em relação a remoção de TPH, ao SSV e ao SOUR, mostraram que para a biodegradação da gasolina e óleo diesel empregando a cultura mista C_1 , em processo com aeração intermitente, a atividade microbiana estava relacionada com o crescimento da biomassa e com a remoção de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: sedimentação de cultura mista, biodegradação de óleo diesel e gasolina, reator batelada seqüencial e coagulação/floculação.

ABSTRACT

The present work evaluated the capacity of the utilization of isolated coagulants or in combination with a anionic polyelectrolyte, that made the paper of auxiliante in sedimentation of the mixed cultures (C_1) used in biodegradation of hydrocarbons presents in contaminated effluent for diesel oil and gasoline. The coagulants utilized were aluminum sulphate and ferric chloride and the auxiliante the anionic polyelectrolyte. In preliminary tests, accomplished in jar test equipment, concentrations were used of 50, 100, 150, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L for determination of strip that showed the best result of sludge volumetric index (SVI) and the specific oxygen uptake rate (SOUR). The concentrations that showed the best results ranged form 100 to 300 mg/L of ferric chloride and for comparison effect were used the same strip for the aluminum sulphate. After the preliminary tests, was made a central composite design (CCD) with two variables: coagulants concentration (ferric chloride and aluminum sulphate) and polyelectrolyte concentration (anionic polyacrylamide). The concentrations of coagulants used ranged from 85,3 to 314,7 mg/L and concentrations of polyacrylamide ranging from 0 to 3,2. For the CCD with ferric chloride as coagulant the best result of IVL and SOUR were $100,2 \pm 1,0$ mL/g and $58,3 \pm 1,2$ mgO₂/g.h, respectively, at a concentration of 200 mg/L ferric chloride and 1,3 mg/L of anionic polyacrylamide. With the aluminum sulphate as coagulnat and with the assistance of polyelectrolyte were good results from SOUR, however, the results of IVL were not satisfactory. We used a sequential batch reactor (SBR) system, which examined the behavior of the mixed culture C_1 for the addition of coagulant/auxiliante for several successive cycles verifying the removal of TPH, SSV and SOUR. In 5 cycles in the sequential batch reactor, we observed an increase in the removal of TPH of $75 \pm 1.0\%$ to $79 \pm 0.5\%$ and the volatile suspended solids increased from 1300 mg/L to 2500 mg/L and had a reduction of SOUR ranging from $58.9 \pm 1.0\%$ to $50.5 \pm 2.0\%$ in that period. Regarding the kinetics the highest rates of TPH removal and cell growth occur until the third day of proceedings, showing that the degradation of hydrocarbons occurred predominantly by the action microbiologic. The increase of the biodegradation of $83.3 \pm 1,3 \%$ (seventh day) to $93.5 \pm 1.4\%$ (twenty-fifth day), was high, showing not to be viable to increase the time to improve the process of biodegradation. The behavior shown in the study of the kinetics of TPH removal, volatile suspended solids and specific rate of oxygen consumption, showed that for the biodegradation of gasoline and diesel fuel using a mixed culture C_1 , in the process with intermittent aeration, microbial activity was related with the growth of biomass and the removal of hydrocarbons.

Keywords: mixed culture of sedimentation, biodegradation of diesel oil and gasoline, sequential batch reactor and coagulant / flocculant.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Uma atenção especial tem sido dada às contaminações de efluentes gerados em terminais de distribuição de combustíveis. O efluente gerado nestes locais geralmente apresenta uma elevada carga orgânica de difícil degradação pelos microrganismos, pelo fato de apresentarem hidrocarbonetos constituintes da gasolina e do óleo diesel. A utilização de culturas puras e mistas em processos de descontaminação de locais poluídos vem sendo uma alternativa tecnológica bastante promissora, por muitas vezes serem capazes de proporcionar limpeza ou diminuição da carga poluidora que possa estar presente em solo ou em meio líquido.

No Brasil a distribuição de combustível é feita através de dutos que levam a gasolina e o óleo diesel das refinarias até determinados centros urbanos do país, estrategicamente localizados. A partir destes centros a distribuição é realizada em caminhões tanques utilizando a rede rodoviária existente. Durante o carregamento desses caminhões eventualmente ocorre derrames dos combustíveis, gerando assim o resíduo. Este efluente também pode ocorrer durante o abastecimento de automóveis em postos de gasolina.

Culturas mistas de microrganismos advindas de locais contaminados por derivados de petróleo, quando empregadas no tratamento de efluentes contendo óleo diesel e gasolina, podem apresentar dificuldade na formação de flocos, comprometendo a sua sedimentabilidade. Por este motivo, a adição de coagulantes pode ser uma alternativa na tentativa de aumentar a sedimentabilidade destes microrganismos. Com a maior capacidade de formação de flocos, estes tornam-se mais resistentes mecanicamente, o que confere uma maior facilidade de operação em sistemas contínuos.

Grande parte dos materiais presentes em um efluente é responsável por sua contaminação, não são passíveis de serem removidos pela simples separação física. Os processos físico-químicos aplicados com o objetivo de clarificar efluentes são baseados na desestabilização dos colóides por coagulação/floculação, e separação das fases por sedimentação ou flotação (GHANDI, 2005; MARLISE, 2006).

Coagulação/floculação é um processo essencial em tratamento de água e em águas residuais industriais. Vários estudos tem sido reportados na literatura visando a remoção de

sólidos suspensos no tratamento de águas residuais industriais, especialmente com respeito a otimização do desempenho de coagulantes, determinação de condições experimentais, avaliação do pH e investigação da adição de floculantes (AMUDA et al., 2007)

O processo de coagulação demonstra uma alta eficiência de remoção de diferentes parâmetros, principalmente demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos (SS). O processo é baseado no uso de sais de Al(III) ou Fe(III) sozinhos ou em combinações com sais de cálcio e o uso de polímeros como floculantes (GUIDA et al., 2006)

A coagulação, segundo Di Bernardo (1993), “geralmente realizada com sais de alumínio ou ferro, resulta de dois fenômenos: o primeiro essencialmente químico consiste nas reações do coagulante com a água e de espécies hidrolisadas com carga positiva e depende da concentração do cátion e do pH final da mistura; o segundo, essencialmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja o contato com as impurezas presentes na água”. Santos (2001) comenta que a utilização de coagulantes no tratamento de águas residuais, bem como de alguns polieletrólitos, tem sido muito difundido, em virtude da potencialidade do uso de processos físico-químicos, principalmente quando associados aos processos biológicos anaeróbicos. Neste sentido a coagulação e floculação seguidas da sedimentação ou flotação podem ser utilizadas em diversos pontos de um sistema de tratamento de efluentes, desde um afluente bruto, até o pós-tratamento, precedendo a desinfecção. Outra aplicação destas operações é na sedimentação de culturas empregadas na biodegradação de efluentes.

O tratamento biológico aeróbio de efluentes, de origem doméstica ou industrial, exige contato dos componentes reativos (substrato, biomassa e oxigênio). Uma maneira de aumentar esse contato, reduzindo assim o tamanho da unidade tratamento, é aumentar a concentração de biomassa no interior dos reatores biológicos. Em reatores convencionais, como no processo de lodos ativados, o aumento da concentração de biomassa fica limitado pela condição de transferência de oxigênio e pelo fato de que, em concentrações mais elevadas, a biomassa não pode ser prontamente separada da fase líquida pela simples ação da gravidade (BARBOSA, 2004).

Vários métodos de tratamento têm sido utilizados para melhorar o desempenho das estações de tratamento de águas residuais, incluindo o uso de processos físicos, químicos e biológicos. Dos métodos propostos, os reatores sequenciais de batelada (RSB) constituem-se em uma importante alternativa de tratamento biológico (KETCHUM JR et. al., 1987).

O método de reatores bateladas sequenciais (RBS) de tratamento de águas tem recebido considerável atenção por que ele é compacto, fácil de operar e manter, e capaz de eliminar

nutrientes. O RBS é um sistema de lodo ativado de abastecimento e descarga (batelada) em que as características de operação podem ser variadas pelo controle do período de tempo de cada ciclo. O sistema é operado em um modo cíclico, com cada ciclo incluindo períodos de abastecimento, reação (com ou sem aeração), estabelecimento, descarga e inatividade. O processo RBS é flexível em que o tempo de aplicação para um ciclo pode ser rapidamente variado de acordo com as necessidades operacionais, incluindo carregamento hidráulico, eficiência econômica de exigência de potência, ou níveis de tratamento para designados contaminantes (RODRIGUEZ et al., 2003; FONTENOT et al., 2007; CHAN AND LIM, 2007; SIRIANUNTAPIBOON AND HONGSRISUWAN, 2007).

Ainda hoje, nos processos de tratamento de resíduos com hidrocarbonetos ocorre a predominância das tecnologias aeróbias, que embora efetivas, apresentam custos elevados por conta do suprimento de oxigênio, comparativamente com os processos anaeróbios. Os resultados obtidos nos estudos de biodegradação de efluentes contaminados com gasolina e óleo diesel por Vieira *et al.* (2007, 2008 e 2009) empregando a aeração intermitente como uma alternativa ao processo com aeração contínua, mostrou como uma opção interessante economicamente e em termos de remoção de hidrocarbonetos.

Vieira (2008) em seu estudo de biotratamento de efluente contaminado por hidrocarbonetos de petróleo, constatou que a cultura mista C_1 empregada no processo com aeração intermitente apresentava dificuldade na formação de flocos, comprometendo a sua sedimentabilidade. Como uma alternativa a este problema, visando aumentar a sedimentabilidade desta cultura, este presente estudo propõe a adição de agentes coagulantes (Al_2SO_4 e $FeCl_3$) e polieletrólito (poliacrilamida aniônica). Aumentando a capacidade de formação de flocos, a cultura pode se tornar mais resistente mecanicamente, conferindo uma maior facilidade de operação em sistemas contínuos.

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a sedimentação da cultura mista, utilizada no tratamento de efluentes de terminais terrestres de distribuição de combustíveis, empregando coagulante auxiliante.

Os objetivos específicos deste estudo foram:

Comparar o desempenho entre dois coagulantes e entre esses dois coagulantes juntamente com polieletrólito aniônico.

Avaliar o comportamento da cultura mista C_1 em um sistema de reator batelada seqüencial (RBS), com adição de coagulantes/auxiliante através de análises físicas e químicas.

Avaliar a cinética da cultura mista C_1 ao longo de 31 dias com a adição de coagulante/auxiliante.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Gasolina

A gasolina é um combustível obtido do refino do petróleo sendo composta, basicamente, por uma mistura de hidrocarbonetos. Os processos de refino utilizados na produção da gasolina compreendem várias etapas. De modo geral, o processo inicial consiste na separação física, denominada destilação. Da destilação aproveita-se a nafta para a produção da gasolina. Dessa mesma destilação obtêm-se várias frações, uma delas denominada gasóleo. O gasóleo passa pelo processo de craqueamento catalítico, do qual é obtida uma outra nafta chamada nafta de craqueamento que pode ser adicionada à nafta de destilação para a produção de gasolina (<http://www.br.com.br/portalbr>, 2007).

A gasolina é líquida, volátil, inflamável e constituída quimicamente por uma mistura complexa de mais de 400 hidrocarbonetos. As características e especificações dos componentes da gasolina são regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) (<http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/Produtos/gasolina.asp>, 2007). De acordo com a portaria N.º 309/2001 (anuário da ANP, 2001), as características são: cor, aspecto, massa específica, número de octano motor (MON), número de octano pesquisa (RON), índice antidetonante (IAD), curva de destilação, teor de álcool etílico anidro (AEAC), pressão de vapor, goma atual, teores máximos de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos (GUIMARÃES *et al.*, 2004).

Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas com menor cadeia carbônica (normalmente cadeias de 4 a 12 átomos de carbono), cuja faixa de destilação varia de 30 à 220°C. Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações (<http://www.br.com.br/portalbr>, 2007).

Com relação à composição os compostos aromáticos (BTEx- benzeno, tolueno etilbenzeno e xileno) 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 2.1 (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

A gasolina pode conter também os antioxidantes que têm como objetivo evitar a formação da chamada “goma”, proveniente da oxidação da fração que permanece aderida às paredes do carburador e válvulas, impedindo um melhor desempenho dos automóveis. Os detergentes e dispersantes utilizados como aditivos diminuem consideravelmente a formação de depósitos no sistema de alimentação, melhorando a “performance” do motor (CUNHA e LEITE, 2000).

A fração BTEX da gasolina é considerada de maior importância no contexto ambiental, uma vez que, estes compostos são mais solúveis em água em relação aos demais hidrocarbonetos (ver Tabela 2.1), são tóxicos e legislados. O benzeno é classificado como carcinogênico, enquanto tolueno e xileno são classificados como tóxicos sistêmicos (MEHLMAN, 1990).

Tabela 2.1- Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	Log K^a_{ow}
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^a_{ow} : coeficiente de partição octanol-água. Fonte: TIBURTIUS *et al.*, 2004.

2.2 – Óleo Diesel

O óleo diesel é um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (<http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/Produtos/diesel.asp>, 2007).

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 e outros. Estes hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono, sendo normalmente, maiores do que aquelas que compõem a gasolina. O óleo diesel é formulado pela mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto

(http://www.refap.com.br/produtos_diesel.asp, 2005). Este produto é uma mistura de hidrocarbonetos de faixa de destilação entre 150° C e 380° C (<http://www.manguinhosdistribuidora.com.br/index.jsp?categoria=26&produto=40>, 2007).

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, correspondendo a 34% em volume do barril de petróleo. Na maioria dos outros países do mundo, esta demanda situa-se entre 15 e 25% volume do barril de petróleo, sendo a gasolina o produto que comanda o refino, situação mais fácil de atender em função das características dos petróleos e dos esquemas de refino disponíveis mundialmente (<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet05.shtml>, 2005).

As especificações do óleo diesel tipo B e D estão definidas pela Agência Nacional de Petróleo pela Portaria ANP n.º 310 de 27/12/2001 e Regulamento Técnico ANP n.º 06/2001. As especificações do óleo diesel tipo marítimo estão definidas pela Agência Nacional de Petróleo de acordo com a Portaria n.º 32 de 04/08/1997 e Regulamento Técnico DNC n.º 02/1997 (http://www.refap.com.br/produtos_diesel.asp, 2005).

2.3– Terminais de Distribuição de Combustíveis (Óleo Diesel e Gasolina) no Brasil

O setor de distribuição de combustíveis no Brasil passou por diversas transformações nos últimos anos. A distribuição de combustíveis inicia-se em cada uma das refinarias existentes no país. Os produtos são transferidos e armazenados nas bases de distribuição, onde ocorre o suprimento dos caminhões tanque e mistura com produtos próprios da companhia. Da base de distribuição os produtos seguem para os clientes finais da empresa, como postos de abastecimento, grandes consumidores e atacadistas. A Figura 2.1 ilustra o sistema de distribuição de combustíveis partindo das refinarias (RODRIGUES e SALIBY, 1996).

Uma base de distribuição, de uma maneira simplificada, é composta por tanques para armazenagem de combustíveis e baias para o carregamento dos caminhões-tanque. Os caminhões em sua maioria são compartimentalizados, possibilitando desta forma o carregamento e transporte de diversos tipos de combustíveis e quantidades. Em cada baia de atendimento, existem bicos de carregamento para cada tipo de combustível.

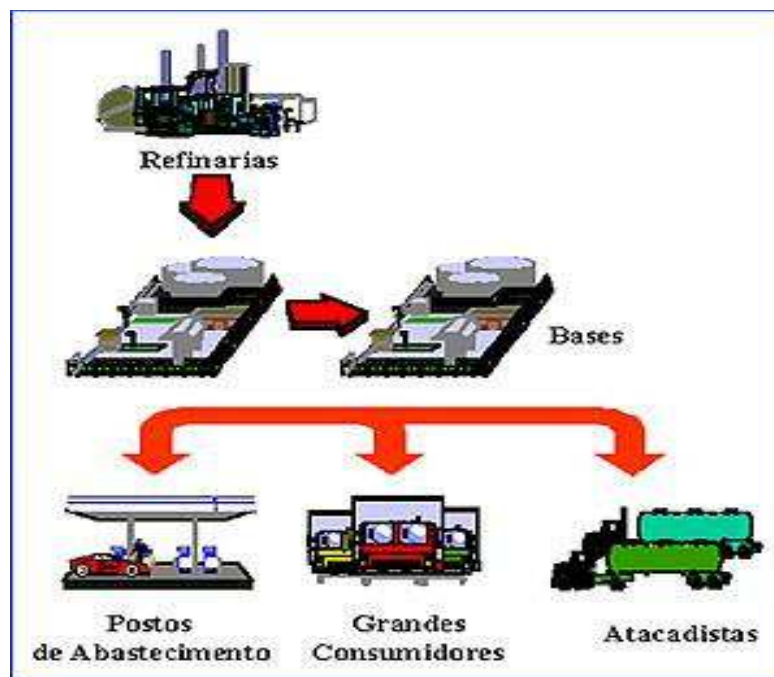


Figura 2.1- Esquema do sistema de distribuição de combustíveis partindo das refinarias.

2.4- Microrganismos Capazes de Biodegradar Hidrocarbonetos

A capacidade microbiana em degradar alguns compostos orgânicos também ocorre em locais contaminados, mesmo que os componentes sejam completamente xenobióticos (difícil degradação) e nenhuma rota metabólica de degradação natural exista. Existem, pelo menos, duas rotas naturais principais que resultam em microrganismos capazes de degradar um ou mais compostos orgânicos em um determinado local (ROMANTSCHUK *et al.*, 2002):

1) A microbiota nativa se expõe ao contaminante xenobiótico por um longo período, suficiente para a evolução genética criar a rota metabólica de degradação do composto. 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 microbiota nativa, a qual está adaptada às condições locais, é exposta ao contaminante xenobiótico. Esta população adquire genes e rotas de degradação de microrganismos advindos de outro local. Nestes casos, pode ocorrer a transferência de material genético por conjugação, transdução ou transformação. Todos estes processos ocorrem nos ambientes naturais, porém também são relativamente lentos.

Desde 1895 tem sido relatada a degradação microbiana de hidrocarbonetos, quando Miyoshi mostrou que ocorria a assimilação de parafinas por microrganismos. Em 1905, Shongen e Kaserer detectaram quase simultaneamente, que ocorria o consumo de metano por seres microscópicos (BROWN, 1987; PRINCE e SAMBASIVAM, 1993).

Em solo e em água contaminados por hidrocarbonetos são encontrados muitos microrganismos hábeis na degradação destes compostos, sendo na maioria dos casos, os grandes responsáveis pelo desaparecimento destes nos sítios contaminados (GRUIZ e KRISTON, 1996; PIEDADE *et al.*, 2000; ; GRISHCHENKOV *et al.*, 2000; BIELICKA *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; MACGILLIVARY e SHIARIS, 1993), as cianobactérias, as algas e mesmo os protozoários também apresentam capacidade de degradação (CERNIGLIA e 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 apresentaram 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 (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), que é considerada um dos grandes problemas de contaminação advindo da gasolina, é relatada na literatura como compostos capazes de serem consumidos por microrganismos 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).

Lehtomaki e Niemela (1975) avaliaram a biodegradação de hidrocarbonetos no solo proveniente de um derramamento accidental, pela adição de bactérias e leveduras, e demonstraram 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 primeiramente pela comunidade de bactérias e fungos. Em ambiente marinho, as bactérias são

os microrganismos 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. Estudos demonstraram que os gêneros isolados mais comuns são *Penicillium* e *Verticillium* (ATLAS, 1984).

Segundo Davies e Westlake (1978), a degradação de vários hidrocarbonetos se torna possível com a utilização de culturas mistas, sugerindo a cooperação de bactérias e leveduras na degradação do óleo cru.

Segundo Leblanc e Fitzgerald (1990), as bactérias executam melhor a degradação de hidrocarbonetos quando se encontram em culturas mistas. 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.

Em uma cultura mista, o produto metabólico pode ser degradado por uma outra espécie e o ataque de outros microrganismos pode levar a uma completa degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um microrganismo capaz de degradar o composto de interesse totalmente (KATAOKA, 2001).

Deste modo, estudos realizados com cultura mista possuem vantagens sobre estudos realizados com cultura pura. A primeira e mais importante é que a capacidade biodegradativa de uma comunidade é muito maior quantitativa e qualitativamente. Segundo, a resistência da comunidade às substâncias tóxicas pode ser muito maior porque há uma maior probabilidade de que um organismo que possa detoxificá-las esteja presente, e finalmente, o fato de que a mineralização de compostos xenobióticos algumas vezes requer a união da atividade de múltiplas enzimas (GRADY, 1985).

A Tabela 2.2 apresenta os principais gêneros microbianos potencialmente degradadores de hidrocarbonetos.

Tabela 2.2 - Gêneros microbianos hábeis na degradação de hidrocarbonetos de petróleo.

Bactérias		Fungos		
		Filamentosos		Leveduras
<i>Achromobacter</i>	<i>Serratia</i>	<i>Acremonium</i>	<i>Lulworthia</i>	<i>Candida</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Shingomonas</i>	<i>Aspergillus</i>	<i>Mortierella</i>	<i>Debaryomyces</i>
<i>Aeromonas</i>	<i>Spirillum</i>	<i>Aureobasidium</i>	<i>Mucor</i>	<i>Rhodotorula</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Streptomyces</i>	<i>Beauveria</i>	<i>Oxyvirus</i>	<i>Sporobolomyces</i>
<i>Arthobacter</i>	<i>Vibrio</i>	<i>Botrytis</i>	<i>Paecilomyces</i>	
<i>Bacillus</i>	<i>Xanthomonas</i>	<i>Ceriporiopsis</i>	<i>Penicillium</i>	
<i>Brevibacterium</i>		<i>Chrysosporium</i>	<i>Phialophora</i>	
<i>Burkholderia</i>		<i>Cladosporium</i>	<i>Phoma</i>	
<i>Chomobacterium</i>		<i>Cochliobolus</i>	<i>Pleurotus</i>	
<i>Comamonas</i>		<i>Colorospora</i>	<i>Rhizopus</i>	
<i>Corynebacterium</i>		<i>Coniothyrium</i>	<i>Scolecobasidium</i>	
<i>Cytophaga</i>		<i>Coriopsis</i>	<i>Scopulariopsis</i>	
<i>Flavobacterium</i>		<i>Cryphonectria</i>	<i>Spicaria</i>	
<i>Gluconobacter</i>		<i>Cylindrocarpon</i>	<i>Sprotrichum</i>	
<i>Micrococcus</i>		<i>Dendryphiella</i>	<i>Tolypocladium</i>	
<i>Mycobacterium</i>		<i>Drechslera</i>	<i>Trametes</i>	
<i>Nocardia</i>		<i>Fusarium</i>	<i>Trichoderma</i>	
<i>Pasteurekka</i>		<i>Geotrichum</i>	<i>Varicosporina</i>	
<i>Proteus</i>		<i>Glicocladium</i>	<i>Verticillium</i>	
<i>Pseudomonas</i>		<i>Gongronella</i>		
<i>Rhodococcus</i>		<i>Graphium</i>		
<i>Sarcina</i>		<i>Humicola</i>		

Fonte: TRINDADE (2002), DEL'ARCO e DE FRANÇA (1999) e CRAVO JR. (1998).

2.4.1 – Produção de Biosurfactantes

Os surfactantes são moléculas que apresentam uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, podendo ser sintéticos, quando obtidos a partir de sínteses químicas, ou biosurfactantes, quando produzidos por microrganismos (CASSIDY & HUDAK, 2001; CETESB, 2003).

O crescimento celular na presença de hidrocarbonetos é frequentemente acompanhado pela emulsificação da fonte insolúvel de carbono na fase aquosa (REDDY *et al.*, 1982). Em alguns casos, isto é devido à indução da síntese de agentes emulsionantes extracelulares destinados à quebra dos hidrocarbonetos (ILORI *et al.*, 2005). Estes agentes emulsionantes são denominados de biosurfactantes.

Os biosurfactantes, são moléculas anfipáticas, produzidas por ampla variedade de bactérias, fungos filamentosos e leveduras. Tem como principal propriedade a capacidade de diminuir a tensão superficial e promover a emulsificação de líquidos imiscíveis. Os microrganismos com tal capacidade produzem as moléculas de biosurfactantes utilizando

vários substratos incluindo açúcares, hidrocarbonetos e resíduos agroindustriais (NITSCHKE e PASTORE, 2002; MESQUITA, 2004).

A emulsão de compostos como água e óleo, que normalmente não acontece, devido à alta tensão de superfície da água é facilitada pela molécula do biossurfactante. Esta molécula apresenta duas partes, uma com afinidade por água e outra por óleo, e a superfície da bactéria se altera com a produção dessa substância, facilitando a aderência ao hidrocarboneto sem danificar a membrana. Além disto, o biossurfactante tem a capacidade de estabilizar a gota de óleo emulsificada, aumentando a área exposta a este. Uma vez aderidas ao óleo através do biossurfactante, as bactérias podem formar emulsões muito pequenas na membrana externa ou consumir o poluente. Quando o composto oleoso contido nas gotas desaparece, os microorganismos colonizam outras gotas, dando continuidade ao processo. Além do emprego para a recuperação ambiental, os biossurfactantes são utilizados na retirada de metais pesados do ambiente, na perfuração e a exploração de poços de petróleo, na manipulação e transporte de combustíveis e em várias indústrias (alimentos, medicamentos, cosméticos, materiais de construção e outras) para formação e estabilização de emulsão e como detergente, dispersante, umectante, espumante e antiespumante (KREPSKY *et al.*, 2006).

2.5- Efeito de Fatores Físicos e Químicos na Biodegradação

Para que as condições ambientais favoreçam a atuação dos microrganismos, 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.

a) Temperatura

A temperatura tem uma grande influência no crescimento dos microrganismos, 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 microrganismo é determinada pelo ambiente externo, pois estes não possuem meios de controle de temperatura interna (ALEXANDER, 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 microrganismos psicrofílos crescem melhores em temperaturas de 15 a 25 °C, embora possam crescer em temperaturas mais baixas. Os mesófilos, que são a maioria dos microrganismos, 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 e 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 (BOSSERT e 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).

b) 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 microrganismos com capacidade de transformar os compostos de interesse (SPAIN e VAN VELD, 1983).

c) Concentração celular do inóculo

A quantidade de microrganismos ativos iniciais que participam do processo também é um fator que influencia as taxas de biodegradação. Microrganismos que são capazes de estocar e consumir rapidamente o substrato, na forma mais balanceada tem uma forte vantagem competitiva sobre outros microrganismos, 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).

d) pH

Para maioria dos microrganismos 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 (LEAHY e COLWELL, 1990; DEL'ARCO e DE FRANÇA, 1999).

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.

e) Nutrientes

Para crescer, todos os microrganismos 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 microrganismo 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 atmosférico 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, 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 (LIEBERG e 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 e propostos 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 microrganismos 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 -C₂₁ e n -C₃₀. Em média foi obtido 30% de biodegradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: 1-metil-nafaleno, 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 muito 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 microrganismos 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.

f) 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 microrganismo empregado no tratamento e das condições operacionais.

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

A Figura 2.2 apresenta o esquema simplificado da degradação aeróbia de uma substância orgânica por microrganismos.

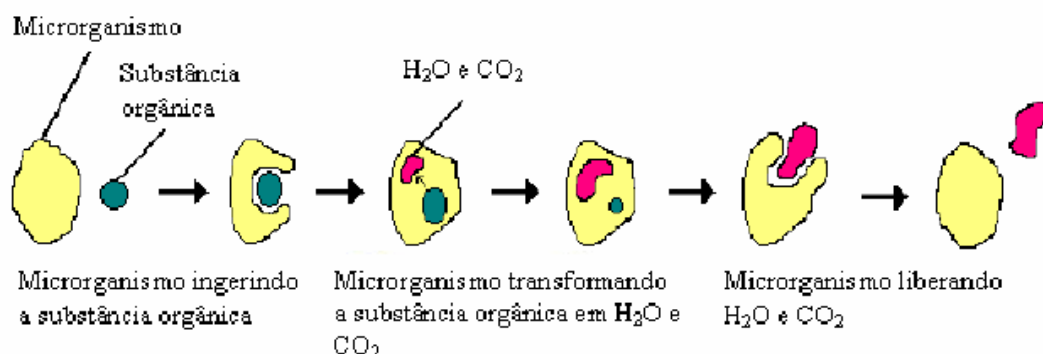


Figura 2.2 - Esquema da degradação de uma substância orgânica por um microrganismo.

Fonte: Mello, (2007).

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 estabelecido que vários microrganismos são capazes de degradar estes hidrocarbonetos sob condições estritamente anóxicas (WIDDEL e 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 microrganismos envolvem a oxidação do substrato por oxigenases e pelo fato do oxigênio ser um fator limitante em muitos ambientes naturais (BOOPATHY, 2004).

2.6 - 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 encontra-se descritos as principais barreiras metabólicas.

a) 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, cíclicos e poliaromáticos.

b) Cometaabolismo

De acordo com Boopathy (2000), o cometaabolismo pode ser definido como o metabolismo de um composto que não serve como fonte de carbono e energia, o qual só pode ser alcançado na presença de um substrato primário (indutor enzimático).

Segundo Haws *et al* (2006), no cometaabolismo 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 microrganismos.

Embora o cometaabolismo 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 cometaabólica, os cometaabólitos 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).

c) Inibição do metabolismo

A presença de petróleo e seus derivados em níveis tóxicos para os microrganismos é vastamente relatada na literatura (LEAHY e COLWELL, 1990; DAVIS e MADSEN, 1996; BOOPATHY, 2000; DEL'ARCO e de FRANÇA, 2001).

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 microrganismos degradadores como também para outros microrganismos (DORN e 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.* (1999) 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 microrganismos 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 (*noncompetitive*) ou sem competição (*uncompetitive*) 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 e SPEITEL, 2001; REARDON *et al.*, 2002).

2.7- Metabolismo de Degradação de Hidrocarbonetos

Estudos metabólicos foram implementados sobre as rotas metabólicas de biodegradação aeróbica para alcanos, cicloalcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) (JUHASZ e NAIDU, 2000; CERNIGLIA, 1997; SUTHERLAND, 1992) e mais recentemente os mecanismos do catabolismo anaeróbico dos hidrocarbonetos (SPORMANN e WIDDEL, 2000; LOVELY, 2000; WIDDEL e RABUS, 2001).

De acordo com Van Hamme *et al.* (2003), mais significativamente, através do desenvolvimento e aplicações de técnicas moleculares, o estudo dos processos de catabolismo tem avançado substancialmente, e muitos mecanismos catalíticos novos estão sendo caracterizados. A abordagem molecular tem também contribuído para a caracterização mais detalhada da estrutura da membrana da bactéria.

Por via aeróbia, a primeira etapa de biodegradação consiste na oxidação do hidrocarboneto, que é promovida por enzimas oxigenases. Nesta via o oxigênio é utilizado comoceptor final de elétrons e os produtos finais são, principalmente, CO₂ e H₂O. Na respiração anaeróbia substratos inorgânicos desempenham a função de aceptores finais de elétrons, sendo que o CO₂ é reduzido a metano, sulfato a sulfeto, nitrato a nitrogênio molecular ou íon amônio (URURAHY, 1999 *apud* ENGLER e KENZIE).

A seguir, serão apresentados os principais aspectos bioquímicos envolvidos na biodegradação dos hidrocarbonetos específicos, segundo Van Hamme *et al.* (2003).

Substâncias orgânicas são degradadas no ambiente por meio de diversas transformações bem caracterizadas. A molécula orgânica é transformada (degradada) por enzimas que residem dentro da parede celular da bactéria. Cada transformação é realizada por uma enzima específica, muitas vezes associada com um microrganismo específico. O processo envolve a adsorção da molécula orgânica dentro do sítio ativo da enzima, que então adere sobre a molécula, adicionando ou removendo cataliticamente átomos de hidrogênio e oxigênio para o substrato orgânico.

O volume e a forma dos substratos orgânicos determinam se a molécula ajustará ou não dentro do sítio ativo da enzima. Entretanto, ligeiras modificações na estrutura molecular irão alterar fortemente a habilidade para transformar as moléculas orgânicas.

O processo interação enzima/substrato transforma as moléculas orgânicas. Embora haja muitas substâncias químicas orgânicas, há basicamente duas rotas de degradação.

O aspecto comum de ambas as rotas de degradação é a adição de uma função –OH (grupo hidroxila) à molécula. O primeiro passo na quebra das substâncias orgânicas é adicionar o -OH à molécula. O passo que se segue à adição da hidroxila depende se a molécula é aromática ou se é uma série de hidrocarbonetos alifáticos.

A Figura 2.3 mostra o esquema da rota metabólica de degradação de hidrocarbonetos alifáticos. Pode-se observar por esta figura, que o primeiro passo na degradação de uma série de hidrocarbonetos alifáticos é a inserção de um grupo hidroxila sobre um terminal do carbono metil. Isto pode ser considerado a inserção de um átomo de oxigênio dentro de uma ligação carbono-hidrogênio. Este produto resultante é denominado de álcool. O segundo passo envolve a perda de dois átomos de hidrogênio, formando um aldeído. O terceiro passo envolve a oxidação do carbono terminal, transformando um aldeído a um ácido carboxílico. Na β oxidação, o ácido carboxílico é reduzido em comprimento por dois átomos de carbono formando um novo, uma série mais curta de ácido carboxílico e duas moléculas de CO_2 .

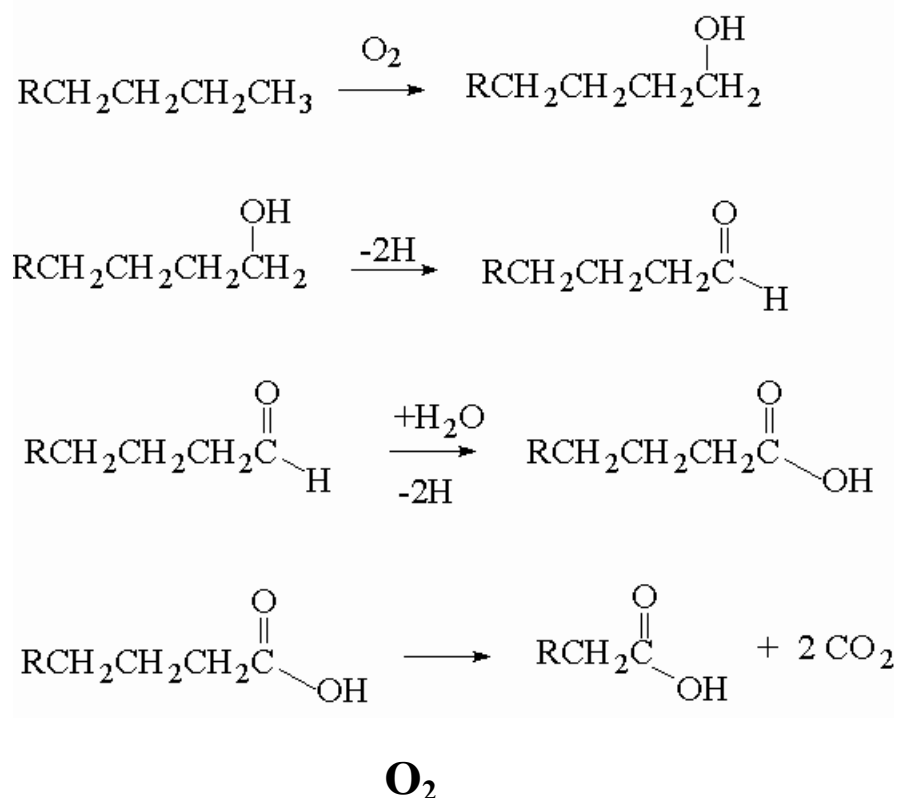


Figura 2.3- Rota de degradação de hidrocarbonetos alifáticos.

A molécula mais simples na classe de compostos aromáticos é o benzeno. Ao benzeno adiciona-se oxigênio em uma das ligações de duplas, carbono-carbono para a forma epóxido. O epóxido então reage com a água para formar uma molécula chamada 3,5 ciclohexadieno-1, 2-diol. Em alguns microrganismos, o intermediário diol pode se formar diretamente sem produzir o composto epóxido. Uma vez formado, o intermediário ciclohexadieno é convertido a uma molécula aromática contendo dois grupos hidroxila adjacentes (catecol). O catecol é degradado pela rota a ácidos acéticos e succínico, como mostra na Figura 2.4.

Compostos que contenham ambos componentes alifáticos e aromáticos são degradados sequencialmente, com a porção alifática sendo degradada primeiro. A porção alifática será quebrada com dois carbonos ao mesmo tempo (pelo processo de β -oxidação) até ser removido. O produto final antes de o anel aromático ser degradado é um ácido carboxílico. O ácido carboxílico é então transformado a 3,5 ciclohexadieno- 1,2- diol, antes de ser convertido a catecol, cuja degradação é realizada pela rota ilustrada na Figura 2. 4.

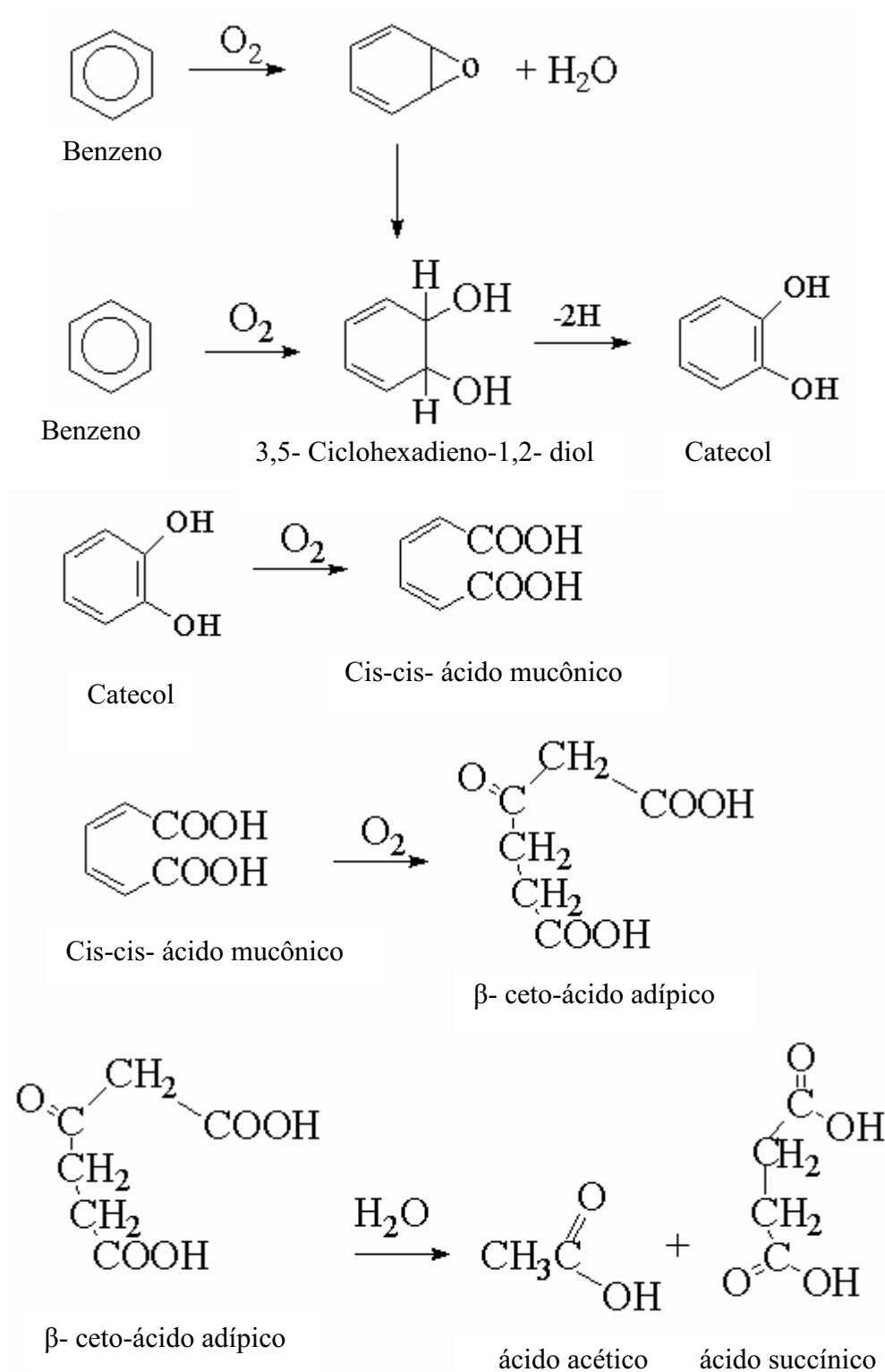


Figura 2.4- Rota metabólica de composto aromático: benzeno.

O tolueno (metilbenzeno) é a molécula mais simples que ilustra os compostos que contem ambos componentes alifáticos e aromáticos. A Figura 2.5 mostra a rota metabólica deste tipo de composto.

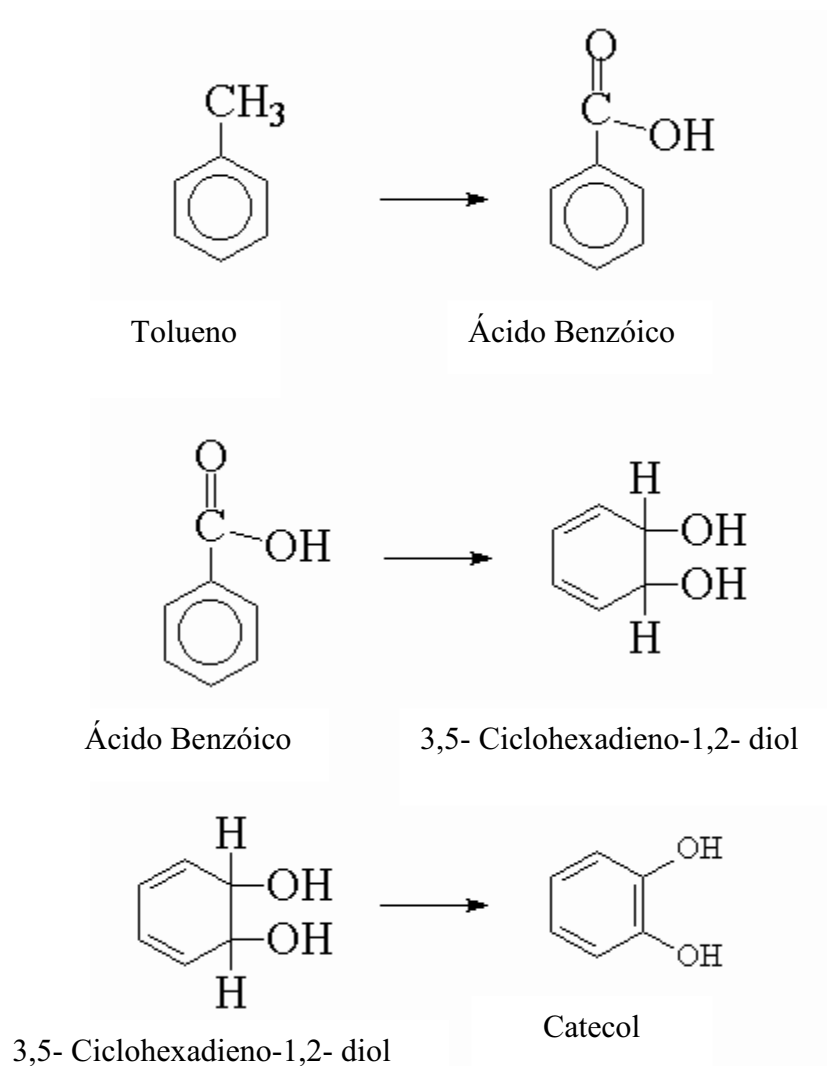


Figura 2.5- Rota metabólica de composto aromático: tolueno.

O naftaleno é o hidrocarboneto poliaromático mais simples. A degradação do naftaleno ocorre em um anel, formando uma substância que é análoga a 3,5-ciclohexadieno-1,2- diol. Esta substância é o, 1,2- dihidroxinaftaleno, sendo então transformado a ácido salicílico que é então modificado a catecol. O catecol então segue a sua rota proporcionando produtos finais de degradação tais como ácido acético e succínico. A Figura 2.6 apresenta a rota de degradação do naftaleno.

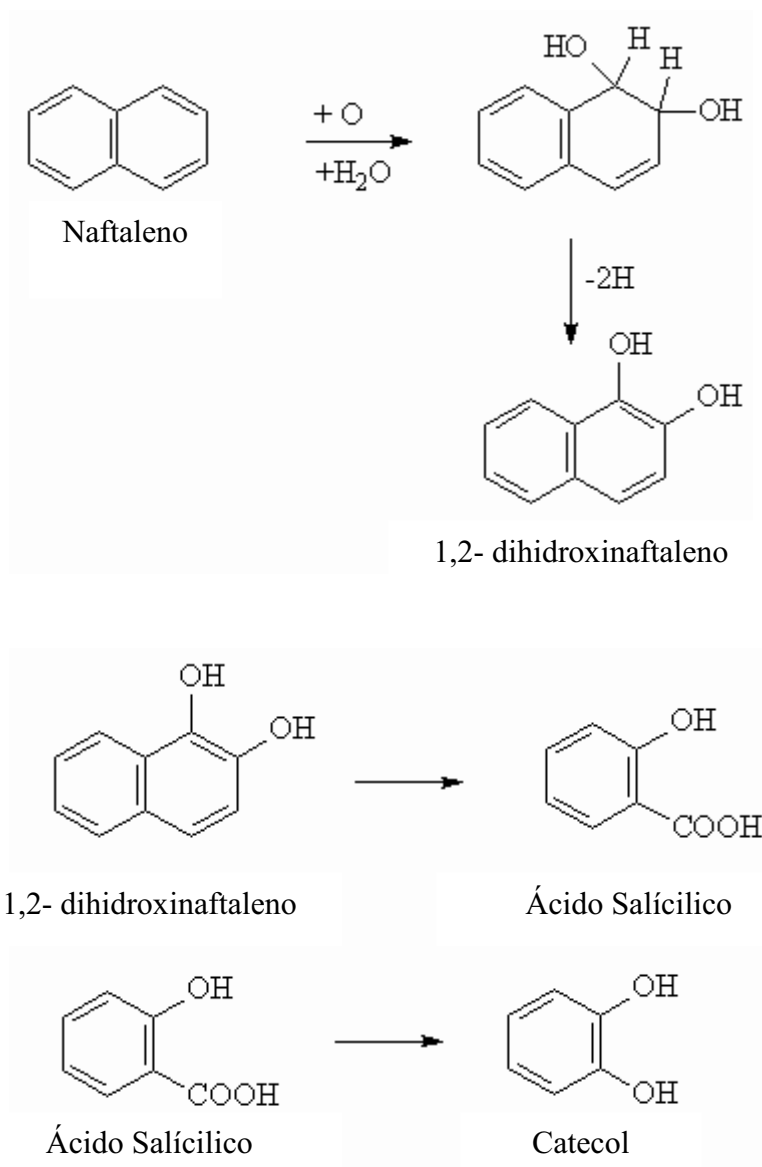


Figura 2.6- Rota metabólica de hidrocarbonetos poliaromáticos: naftaleno.

2.8- Importância da Característica de Sedimentabilidade dos Microrganismos nos Processos de Tratamento de Efluentes

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado em nível mundial para o tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, em situações em que uma elevada qualidade do efluente é necessária e a disponibilidade de área é limitada. Neste sistema a biomassa utiliza o substrato presente no esgoto afluente para se desenvolver. No decantador secundário ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado. Parte dos sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário é recirculado

para o reator, para se manter uma desejada concentração de biomassa no mesmo, a qual é responsável pela elevada eficiência do sistema.

A biomassa é separada no decantador secundário devido à sua propriedade de flocular e de sedimentar. Tal se deve à produção de uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das bactérias, protozoários e outros microrganismos, responsáveis pela remoção da matéria orgânica, em flocos macroscópicos. Os flocos possuem dimensões bem superiores às dos microrganismos individualmente, o que facilita sua sedimentação.

Em virtude da recirculação do lodo, a concentração de sólidos em suspensão no tanque de aeração, nos sistemas de lodos ativados, é bastante elevada. Nestes, o tempo de detenção do líquido (tempo de retenção hidráulica) é baixo, da ordem de horas, implicando em que o volume do reator seja bem reduzido. No entanto, devido à recirculação dos sólidos, estes permanecem no sistema por um tempo superior ao do líquido. É esta maior permanência dos sólidos no sistema que garante a elevada eficiência dos sistemas de lodos ativados, já que a biomassa tem tempo suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica dos esgotos (<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabCarlos/Cap-5.pdf>, 2009).

Para efeito de comparação, os reatores anaeróbios tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) possuem também retenção de biomassa no compartimento de reação, onde se desenvolve um manto de lodo, que é atravessado pelo esgoto, e uma recirculação de parte da biomassa, que é carregada pela fase líquida efluente desse compartimento. Esta recirculação é alcançada através de sua sedimentação no compartimento de decantação, seguida de retorno, por simples gravidade, para o compartimento de reação. Desta forma, tanto no reator UASB quanto no sistema de lodos ativados, o tempo de permanência da biomassa é superior ao do líquido, garantindo a elevada capacidade do sistema, associada à sua elevada eficiência (<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabCarlos/Cap-5.pdf>, 2009).

Como pode ser observado pelas discussões anteriores, a capacidade de sedimentação da biomassa tanto nos processos aeróbios como nos processos anaeróbios proporcionam uma elevada eficiência de remoção da matéria orgânica em um menor tempo de operação.

2.8.1- Coagulação e Flocculação

No tratamento físico-químico de efluentes, os processos de coagulação/flocculação são principalmente usados para remover o material em estado 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 alume, um sulfato duplo de alumínio e potássio, sendo este último (alume), 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.

Na literatura, 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. A floculação, que ocorre quase que simultaneamente com a coagulação, visa a eliminação de sólidos suspensos (SS), assim como o máximo de matéria orgânica possível. O processo 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 polieletrólitos (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 (LIBÂNIO 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 (<http://www.cori.unicamp.br/jornadas/completos/ufsm/tratamento%20de%20efluente%20de%20industria%20de%20.doc>, 2009).

Recentemente, o uso de polieletrólitos sintéticos como flocculantes 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 poli(acrilamida). 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 susceptível a uma ampla faixa de reações químicas incluindo adições nucleofílicas, reações de radicais livres e Diels-Alder (GIRMA et al, 2005). A flocculação de partículas suspensas ocorre via ligação dupla. A poli(acrilamida) (PAM) é um flocculante polimérico muito utilizado, pois possibilita a síntese de poli(acrilamidas) (PAMs) com várias funcionalidades (cargas positivas, neutras ou negativas). Esta característica da PAM produz um bom desempenho de ajuste a custos relativamente baixos. A vantagem dos flocculantes poliméricos está relacionada a sua habilidade em produzir flocos grandes, 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 flocculação dos flocculantes recai principalmente sobre o tipo de flocculante 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 flocculantes ou polieletrólitos, especialmente aqueles de alto peso molecular, resultou no melhoramento do desempenho industrial de processos de separação (ZHONG et al, 2003; WALKER and KELLEY, 2003). Segundo Ovenden e Xiao (2002), uma boa flocculação da argila é observada quando alumina coloidal (micropartículas catiônicas) é utilizada em conjunto com PAMs catiônicos e não iônicos, mas um efeito sinérgico é observado em conjugação com a PAM aniônica. 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).

2.8.1.1- Mecanismos de Coagulação

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

a) 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 na presença 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 (DI BERNARDO, 1993).

b) Adsorção e Neutralização de Cargas

Ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante colóide e colóide-solvente. Mendes *apud* 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 da dupla camada.

c) 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 (DI BERNARDO, 1993).

c) 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- Reatores Batelada Sequencial (RBS)

Os processos que envolvem lodos ativados operados em batelada, mais conhecidos como RBS (reator batelada seqüencial), têm sido propostos como alternativa aos processos contínuos convencionais. No reator batelada seqüencial (RBS), a biomassa encontra-se em suspensão, tal como ocorre no processo de lodos ativados, no entanto, o RBS é um processo em semi-batelada, que ocorre em geral em um único tanque, onde reação e separação tomam lugar em momentos diferentes. Desse modo, o RBS pode ser encarado como um processo periódico, isto é, as condições do meio variam com o tempo (CYBIS apud RODRIGUES et al 2000). Em função disso, grandes economias de capital podem ser feitas, uma vez que não há necessidade das estruturas exigidas para a sedimentação e retorno do lodo, como no processo convencional de lodos ativados. A Figura 2.7 apresenta esquematicamente o ciclo de um RBS.

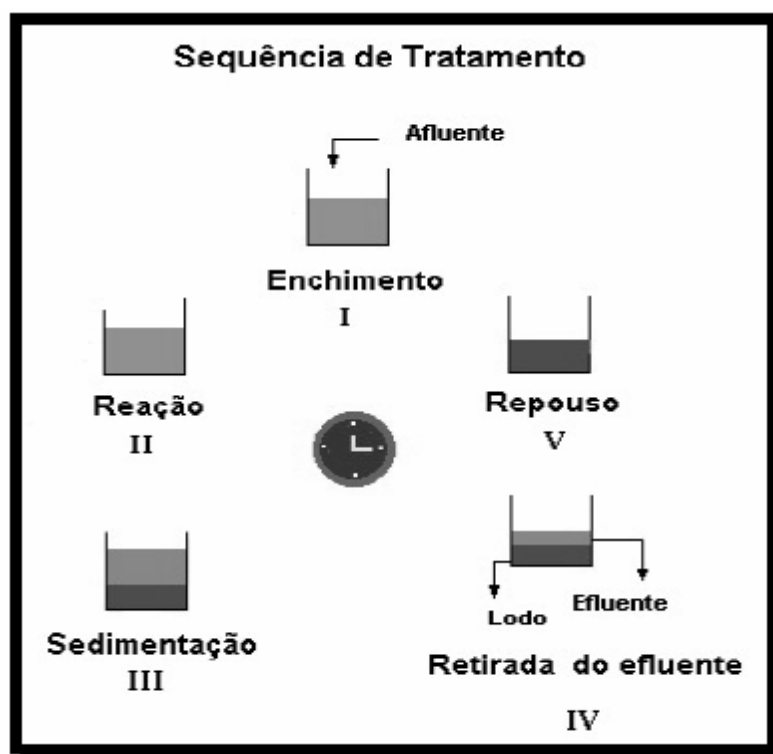


Figura 2.7– Operação esquemática de um RBS.

O RBS obedece a um ciclo de operação pré-determinado, composto por cinco etapas básicas: enchimento, reação, clarificação, retirada do efluente e repouso. Antes de começar o enchimento, já existe no reator a biomassa que permaneceu da fase anterior. Na etapa de reação, o liquor é misturado e/ou aerado, de acordo com o objetivo do processo biológico. Na fase de sedimentação, sem mistura, os sólidos são sedimentados, para então, durante a próxima fase, de retirada, o efluente clarificado ser removido. Depois dessa fase, o liquor permanece no reator em repouso até o começo do próximo ciclo (CYBIS and PICKBRENNER, 2000).

A separação sólido-líquido em um reator batelada seqüencial (RBS) é altamente dependente das propriedades físicas e bioquímicas dos agregados microbianos biofloculados conhecidos como partículas como flóculos ou grânulos, e também podem ser considerados como um importante fator no desempenho do processo RBS. Embora a granulação em alguns processos anaeróbicos e anóxicos tais como UASB é bem documentada, granulação em RBS com alta razão H/D (altura da coluna/ diâmetro da coluna) tem sido estudada por poucos pesquisadores. Muitos dos casos estudados têm focado no desenvolvimento de grânulos aeróbicos largos e densos no RBS e no melhoramento da eficiência da separação sólido líquido e remoção de DQO (BEUN et al., 1999, 2002; TAY et al., 2001, 2002; KIM et al.,

2004; DI IACONI et al., 2006; IVANOV et al., 2006; LI et al., 2006; LIU AND LIU, 2006; LIU AND TAY, 2006; WANG et al., 2007; XU et al., 2006; ZHENG et al., 2006).

2.10- Reator Configurado Para a Biodegradação de Efluentes Contaminado por Óleo Diesel e Gasolina

Vieira (2008) desenvolveu durante o seu trabalho uma configuração de reator que atendesse as características do efluente estudado (Figura 2.8). Esta configuração permitiu uma maior homogeneização do efluente pela presença do agitador mecânico e das chicanas no interior do reator. Além disto a disposição das entradas de: ar, medidor de oxigênio, medidor de pH e saídas de gases promoveram uma maior facilidade de operação.

A construção do reator em material acrílico não apresentou perdas de material oleoso retidas nas paredes do reator durante a agitação.

Este reator tinha dimensões de 19,5 cm de diâmetro e 18 cm de altura e era composto por 6 conexões na parte superior para acoplar o agitador mecânico-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. 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.

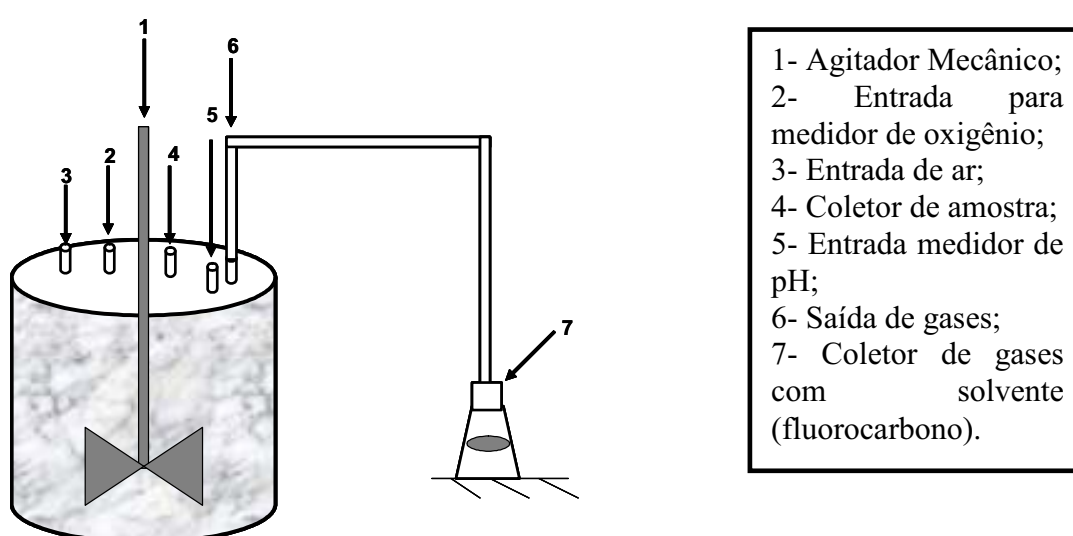


Figura 2.8- Esquema da unidade experimental empregado nos experimentos (VIEIRA, 2008).

Um dos grandes problemas enfrentados por Vieira foi o de ajustar o reator a uma configuração que promovesse uma mistura homogênea do efluente. Pois, este apresentava separação de fases em repouso. A primeira configuração de reator empregada utilizada por Vieira está apresentada na Figura 2.9.



Figura 2.9 - Foto da unidade experimental.
(VIEIRA, 2004)

Os reatores utilizados foram Kitassatos de volume de 4000 mL, com volume útil de 1824 mL. Estes reatores foram tampados com rolhas de borracha adaptadas com duas conexões, sendo uma para permitir a entrada de ar e a outra para conduzir a saída de gases provenientes do processo, conforme mostra a Figura 2.9. O fornecimento de ar foi realizado por uma rede com válvulas de distribuição de ar, na parte superior do reator, e a vazão foi medida através de rotâmetro. A retirada das amostras foram realizadas após a remoção das rolhas. As medidas de pH eram realizadas pela retirada de amostras do reator. A agitação foi conduzida sobre uma plataforma de agitação, a qual os reatores eram fixados.

Várias dificuldades de operação foram encontradas durante a operação destes reatores, principalmente em termo das perdas de material oleoso retido nas paredes destes reatores, que não eram contabilizadas nos resultados das análises de DQO e TPH.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1– Matéria-Prima: Efluente Contaminado

O efluente contaminado empregado neste estudo foi gerado em terminais de distribuição de combustíveis (óleo diesel e gasolina) como resultado de lavagens dos pátios e da parte externa dos caminhões responsáveis pelo transporte destes combustíveis.

O efluente foi coletado periodicamente em uma lagoa situada nos fundos do terminal, conforme mostra a Figura 3.1, e armazenado em galões de 50 litros, sob refrigeração a 4°C.

As amostras deste efluente foram coletadas de acordo com a norma da ABNT/NBR 9898 (1987)- Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.



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

De acordo com Vieira (2008), o efluente empregado neste trabalho apresentou as seguintes características antes e após a correção das concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (Tabela 3.1):

Tabela 3.1 - Caracterização do efluente antes e após a correção nas concentrações de nutrientes (adicionado de fertilizantes e extrato de levedo) .

Variáveis Medidas	Resultados Antes da Correção de Nutrientes (valor min – valor max)	Resultados 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-1)	15 – 35	125 – 192
Fósforo total (mg L-1)	5 – 15	125 – 140
*TOC (mg L-1)	2000 – 2950	2100 – 3050
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 (VIEIRA, 2008).

3.2– Fonte dos Microrganismos Empregados

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada a cultura mista (C₁) empregada no trabalho de Vieira (2008). A cultura mista denominada de C₁ foi isolada do solo contaminado de uma lagoa, que recebe como efluente gerado a água de lavagem do pátio do terminal de combustível, onde há derrames eventuais de gasolina e óleo diesel, conforme mostra a Figura 3.2 (VIEIRA, 2008).



Figura 3.2 – Localização das lagoas de efluente do terminal de combustível na Fazenda Rio das Pedras, de onde foram obtidas as amostras dos solos.

De acordo com Vieira (2008), nesta cultura foram isolados 6 membros de microrganismos, dos seis isolados 4 foram identificados, sendo eles: *Pseudomonas sp.*, *Serratia sp.*, *Klebsiella* e *Bacillus sp.* (VIEIRA, 2008).

3.3 – Adaptação das Culturas ao Efluente

A cultura mista foi colocada em erlenmeyers de 500 mL, tampados com rolhas de borracha (rolhas adaptadas) contendo 100 mL de efluente. A este sistema (cultura + efluente contaminado) foram adicionadas as seguintes concentrações otimizadas por Vieira 2008, 1,54 g/L fertilizante nitrato de amônio (0,509 g/L de nitrogênio (N)- marca Bunge); 0,86 g/L fertilizante superfosfato simples (0,068 g/L de fósforo (P) - marca Bunge) e 2 g/L de levedura cervejeira autolizada (LCA). Os fertilizantes citados anteriormente foram empregados como fontes de nitrogênio e fósforo.

O pH foi ajustado para 7,0 com solução de NaOH e HCl a 0,1 N e a densidade microbiana foi aumentada por cultivos de 72 horas. As condições experimentais adotadas foram temperatura ambiente de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitação de 150 rpm em mesa oscilatória. Em intervalos 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 (VIEIRA, 2008).

3.4 – Utilização das Culturas no Reator

Para a realização dos experimentos foi utilizado o mesmo reator empregado no trabalho de Vieira et al 2007, conforme mostra a Figura 3.3. Este reator tinha dimensões de 19,5 cm de diâmetro e 18 cm de altura e era composto por 6 conexões na parte superior para acoplar o agitador mecânico-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. 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. Foram adotadas as seguintes condições operacionais: vazão de ar 150 L/h – medida por rotâmetro (Figura 3.4) e controlada por uma válvula acoplada a linha; a aeração era realizada durante 5 minutos em intervalos de 33 horas; agitação de 150 rpm e volume útil de 5 L.

A Figura 3.5 mostra o esquema das tubulações de distribuição de ar dentro do reator e de coleta de amostras. Vale salientar, que estas tubulações e a pá do agitador mecânico eram feitos em aço inox.

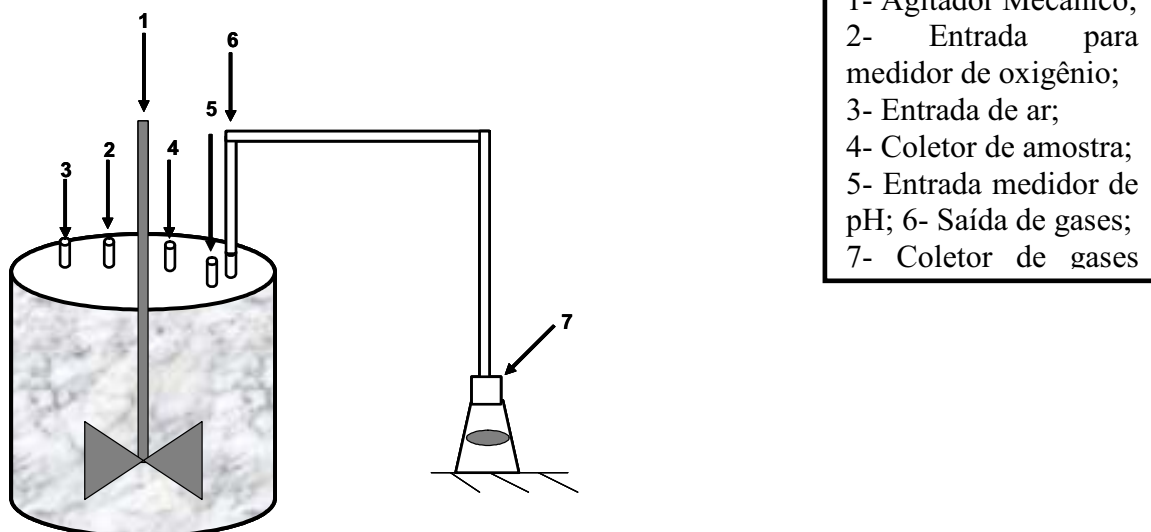


Figura 3.3- Esquema da unidade experimental empregado nos experimentos (VIEIRA, 2008).



Figura 3.4- Rotâmetro (VIEIRA,2008).

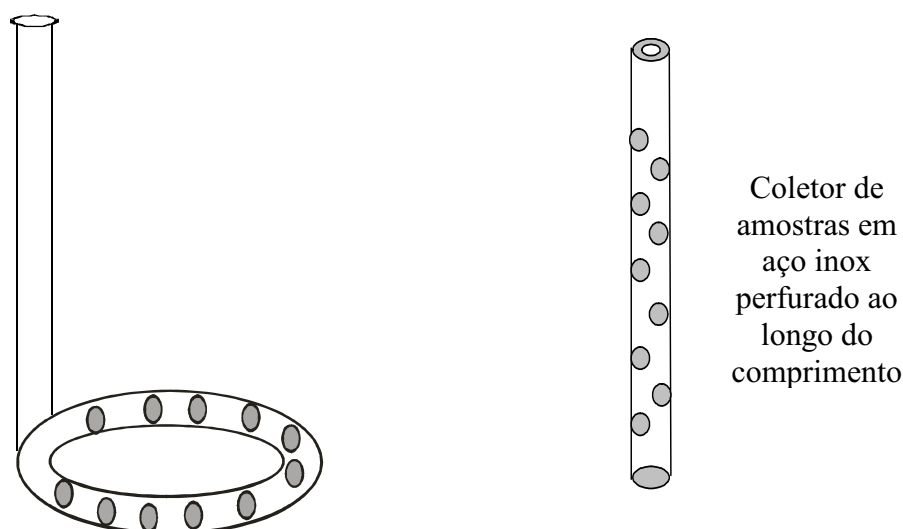


Figura 3.5- Desenho esquemático das tubulações de distribuição de ar e de coleta de amostras (VIEIRA,2008).

Neste reator foram adicionados $1,32 \pm 0,2$ g/L da cultura adaptada, conforme padronização do inoculo descrito por Vieira (2008) e 4 litros de efluente contaminado e com a concentração de nutriente corrigida, conforme descrito no item 3.3.

3.5 – Coagulantes e Polieletrólitos Utilizados

Os coagulantes utilizados em todos os testes foram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) e $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (VETEC). O polieletrólito utilizado foi a poliacrilamida aniônica (MAGNAFLOC LT27), gentilmente cedido pelo DEMA E (Departamento municipal de Água e Esgoto da cidade de Uberlândia – Brasil).

3.6 – Testes Preliminares

Os testes preliminares de coagulação consistiram de experimentos em que as concentrações de cloreto férrico e sulfato de alumínio variaram de 50 a 1000 mg/L. Este procedimento adotado foi realizado, visando determinar a melhor faixa de concentração para posterior uso no planejamento experimental.

Os experimentos foram realizados em um equipamento de *jar test* utilizando uma série de 6 Beckeres de vidro e o conteúdo dos frascos foram misturados por meio de uma unidade simultânea de agitadores com uma potência uniforme de 132 Watts. Em cada frasco foram

adicionados 250 mL do efluente e doses crescentes de coagulantes (Cloreto Férrico ou Sulfato de Alumínio) foram adicionados a cada Becker o mais rapidamente possível.

Após a adição de FeCl_3 ou Al_2SO_4 , o efluente foi inicialmente agitado em 80 rpm durante 2 minutos após a adição do coagulante. 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 e HCl a 0,1 N e as seguintes análises foram realizadas: índice volumétrico de lodo (IVL) e taxa específica de consumo de oxigênio (SOUR).

3.7 – Planejamentos Experimentais

3.7.1 – Desenvolvimento dos Experimentos

Os planejamentos experimentais foram desenvolvidos utilizando cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes e um polieletrólito aniônico, poliacrilamida como auxiliante.

Os experimentos dos planejamentos foram realizados em um equipamento de *jar test* utilizando uma série de 6 Beckers de vidro cujo conteúdo dos beakers foram misturados por meio de uma unidade simultânea de agitadores com uma potência uniforme 132 Watts. Volumes de 250 mL do efluente contaminado foram colocados em cada um dos beakers e doses crescentes de coagulantes (cloreto férrico ou sulfato de alumínio) foram adicionados a cada becker. O efluente foi inicialmente agitado a 80 rpm durante 2 minutos após a adição de FeCl_3 . Em seguida, o polieletrólito foi adicionado e novamente o sistema foi agitado durante 2 minutos a 80 rpm e por mais 15 minutos a 30 rpm. Após 30 minutos de decantação foram realizadas as análises de IVL e SOUR.

Os experimentos visando a otimização das condições operacionais foram realizados por 2 planejamentos experimentais do tipo composto central, cujos objetivos são descritos a seguir:

1º Planejamento: Definição da melhor concentração de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e polieletrólito.

Este planejamento foi escolhido com o propósito de verificar a influência das variáveis (concentração de cloreto férrico e concentração de poliacrilamida) no processo de coagulação do efluente contaminado por óleo diesel e gasolina, empregando a cultura mista C_1 .

As variáveis independentes deste processo foram:

X_1 – Concentração de cloreto férrico;

X_2 – Concentração de poliacrilamida,

No planejamento foram adotadas como respostas (variáveis dependentes) os resultados de índice volumétrico de lodo e taxa específica de consumo de oxigênio. Além disto, foi realizado o acompanhamento do pH ao longo do processo. Os níveis das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionalizada), utilizando a seguinte equação de codificação:

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

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;

A equação codificada para X_1 (concentração de cloreto férrico), foi:

$$X_1 = \frac{X - 200}{\frac{(300 - 100)}{2}} \quad (3.2)$$

A equação codificada para X_2 (concentração de poliacrilamida), foi:

$$X_2 = \frac{X - 1,6}{\frac{(3 - 0,2)}{2}} \quad (3.3)$$

O valor de α empregado foi de 1,147 para que o planejamento composto central fosse ortogonal, empregando três réplicas centrais.

Na Tabela 3.2, estão relacionadas as variáveis do processo e seus respectivos valores, de acordo com os níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Tabela 3.2- Variáveis de processo estudadas no planejamento e os valores de seus respectivos níveis.

Variáveis		Níveis				
		- α	-1	0	+1	+ α
X ₁	Concentração de Cloreto Férrico (mg/L)	85,3	100	200	300	314,7
X ₂	Concentração de Poliacrilamida (mg/L)	0	0,2	1,6	3	3,2

As concentrações de cloreto férrico e poliacrilamida adotados para os níveis listados na Tabela 3.2 foram baseados na literatura e nos testes preliminares. Amuda (2007) utilizou experimentos em jar test variando a concentração de 100 a 1000 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtendo o melhor resultado de remoção de sólidos suspensos, DQO e fósforo total na concentração de 300 mg/L. Em experimentos utilizando o coagulante em concentração de 300 mg/L juntamente com um polieletrólito (poliacrilamida não iônica) em concentração de 5 mg/L obteve um resultado de remoção de DQO 84%, valor esse próximo aos obtidos por Vieira 2008. Pattabi et al (1999) no estudo sobre a influência dos polieletrólitos no tratamento de águas de esgoto usando coagulantes inorgânicos, a dosagem ótima de cloreto férrico foi de 250 mg/L e a remoção de DQO nessa concentração foi de 85,2 % e que a concentração de cloreto férrico em combinação com um polieletrólito aniônico aumentou o percentual de remoção de DQO e diminuiu a concentração de cloreto férrico de 250 para 200 mg/L com o uso de 1 mg/L de polieletrólito.

Na Tabela 3.3 está apresentada a matriz do planejamento com os valores codificados e reais das variáveis estudadas no presente trabalho.

Tabela 3.3 – Matriz do planejamento experimental 1.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	(X ₁) FeCl ₃	(X ₂) Polímero	(X ₁) FeCl ₃ (mg/L)	(X ₂) Poliacrilamida (mg/L)
1	-1,00000	-1,00000	100,0	0,2
2	-1,00000	1,00000	100,0	3,0
3	1,00000	-1,00000	300,0	0,2
4	1,00000	1,00000	300,0	3,0
5	-α	0,00000	85,3	1,6
6	α	0,00000	314,7	1,6
7	0,00000	- α	200,0	0,0
8	0,00000	α	200,0	3,2
9	0,00000	0,00000	200,0	1,6
10	0,00000	0,00000	200,0	1,6
11	0,00000	0,00000	200,0	1,6

2° Planejamento: Definição da melhor concentração de sulfato de alumínio (Al₂SO₄. 14-18.H₂O) e poliacrilamida.

Este segundo planejamento foi realizado com a finalidade de verificar a coagulação do efluente com relação a concentração de sulfato de alumínio em combinação com o polieletrólito. As variáveis foram:

X₁ – Concentração de sulfato de alumínio;

X₂ – Concentração de poliacrilamida.

No planejamento foram adotadas como respostas (variáveis dependentes) os resultados de índice volumétrico de lodo e taxa específica de consumo de oxigênio. Além disto, foi realizado o acompanhamento do pH ao longo do processo.

Da mesma forma que o planejamento anterior os valores das variáveis estudadas foram colocados na forma codificada (adimensionalizada), utilizando as seguintes equações de codificação:

A equação codificada para X₁ (concentração de sulfato de alumínio), foi:

$$X_1 = \frac{X - 200}{(300 - 100)} \quad (3.4)$$

A equação codificada para X₂ (concentração de poliacrilamida), foi:

$$X_2 = \frac{X - 1,6}{\frac{(3 - 0,2)}{2}} \quad (3.5)$$

O valor de α empregado foi de 1,147 para que o PCC fosse ortogonal, empregando três réplicas centrais.

Na Tabela 3.4, estão relacionadas às variáveis do processo e seus respectivos valores, de acordo com seus níveis inferiores, centrais e superiores adotados.

Tabela 3.4- Variáveis de processo e os valores dos seus respectivos níveis.

Variáveis		Níveis				
Descriminação		- α	-1	0	+1	+ α
X ₁	Concentração de sulfato de alumínio (mg/L)	85,3	100	200	300	314,7
X ₂	Concentração de poliacrilamida (mg/L)	0	0,2	1,6	3	3,2

As concentrações de sulfato de alumínio e poliacrilamida adotados para os níveis listados na Tabela 3.4 foram baseados na literatura e nos testes preliminares. Gonzáles et al (2006) no estudo sobre sulfato de alumínio como coagulante para processamento de efluente de cortiça altamente poluído (avaliação dos parâmetros de sedimentabilidade e projeto de uma unidade espessante clarificadora), concluiu que aumentando a concentrações Al³⁺ de 83-166mg/L, piorou os parâmetros de sedimentabilidade (aumento do IVL), no entanto, a remoção de matéria orgânica aumentou com o aumento da dose de coagulante. Pattabi et al(1999) no estudo sobre a influencia dos polieletrólitos no tratamento de águas de esgoto usando coagulantes inorgânicos, a dosagem ótima de sulfato de alumínio foi de 300 mg/L e a remoção de DQO nessa concentração foi de 82,3 % e a concentração de sulfato de alumínio em combinação com um polieletrólito aniônico aumentou o percentual de remoção de DQO e diminuiu a concentração de sulfato de alumínio de 300 para 250 mg/L com o uso de 1 mg/L de polieletrólito.

A Tabela 3.5 apresenta a matriz do planejamento com os valores codificados e reais das variáveis estudadas X₁ e X₂ no presente trabalho.

Tabela 3.5 – Matriz do planejamento experimental 2.

Experimentos	Variáveis Codificadas		Variáveis Reais	
	(X ₁) Al ₂ SO ₄	(X ₂) Polímero	(X ₁) Al ₂ SO ₄ (mg/L)	(X ₂) Polímero (mg/L)
1	-1,00000	-1,00000	100,0	0,2
2	-1,00000	1,00000	100,0	3,0
3	1,00000	-1,00000	300,0	0,2
4	1,00000	1,00000	300,0	3,0
5	- α	0,00000	85,3	1,6
6	α	0,00000	314,7	1,6
7	0,00000	- α	200,0	0,0
8	0,00000	α	200,0	3,2
9	0,00000	0,00000	200,0	1,6
10	0,00000	0,00000	200,0	1,6
11	0,00000	0,00000	200,0	1,6

3.8 – Operação do Reator Batelada Sequencial (RBS)

Um reator cilíndrico de acrílico com um volume útil de 5 L foi utilizado para os experimentos (reator descrito no item 3.4). O reator foi inoculado com a cultura mista na concentração de 1,32 g/L (Vieira, 2008). O reator foi mantido a uma temperatura ambiente de $29 \pm 2^\circ\text{C}$. O período total do 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 de 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 (já adicionado das concentrações de nitrogênio, fósforo e LCA, conforme descrito no item 3.3) foi adicionado ao reator.

Utilizou-se o coagulante/auxiliante selecionado conforme resultado obtido aplicando a técnica de superfície de resposta e as concentrações otimizadas conforme análises das curvas de contorno determinadas a partir do planejamento composto central. No começo e fim de cada ciclo foram realizadas as análises de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), sólidos suspensos voláteis (SSV) e taxa específica de consumo de oxigênio (SOUR), descritos no item 3.11.

3.9 – Cinética

Após o 5º ciclo de operação do reator RBS foi feito o estudo da cinética de remoção de hidrocarbonetos totais de Petróleo (TPH) e do crescimento de microrganismos. O reator operou durante 31 dias sem interrupção, sendo mantido a temperatura ambiente $29 \pm 3^{\circ}\text{C}$, com pH controlado em torno de 7 com solução de NaOH e HCl a 0,1 N e aerado por 5 minutos em intervalos de 33 horas. Diariamente foram realizadas as análises de SSV, SOUR e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH).

3.10 – Caracterização do Efluente ao Tratamento Biológico

As seguintes análises foram realizadas para a caracterização do efluente de acordo com a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998): a demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada segundo a metodologia de refluxo fechado pelo método titulométrico; demanda biológica de oxigênio (DBO); nitrogênio total pelo método Kjeldahl e fósforo total pelo método colorimétrico por redução com ácido ascórbico. A caracterização em relação ao carbono orgânico total (TOC) foi realizada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho Rosemount Analytical Dohrmann Division, modelo DC-190.

A análise de óleos e graxas pelo método gravimétrico modificado (Macedo, 2003). A dosagem de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) foi realizada segundo metodologia descrita por Vieira et al. (2007).

3.11 - Análises Quantitativas

3.11.1 – Análise de Sólidos Suspensos Totais, Voláteis e Fixos

A análise de suspensos totais, voláteis e fixos para a caracterização do lodo biológico foi realizada seguindo o método gravimétrico descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20a Edição (1998).

3.11.2 – Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

A dosagem de TPH foi realizada em um espectrofotômetro 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, CH₂ e CH₃ são medidas em um comprimento de onda próximo de 3,4 µm. O equipamento opera numa faixa de comprimento de onda de 3,8 a 3,5 µm, sendo capaz de medir as configurações CH (3,8 µm), CH₂ (3,42 µm) e CH₃ (3,50 µm) e possui o *software* para converter as medições em teor total de hidrocarboneto (U. S. EPA, 2001).

Para as análises foram utilizados 10 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).

3.11.3- 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 mL de amostra do reator, esta foi centrifugada a 12500 rpm, que corresponde a 18500g, por 20 minutos, as células precipitadas foram separadas do sobrenadante e lavadas. Após 3 lavagens consecutivas, a biomassa foi transferida para béqueres de 50 mL e levados à estufa a 90±2°C, mantidas até peso constante.

3.11.4- Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (SOUR)

A taxa específica de consumo de oxigênio dissolvido (SOUR) foi adaptada da metodologia descrita do Standard Methods 5710 B (APHA, 1992). 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 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.

3.11.5- 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 100mg/L (Ahmad et al ,2007; Tay et al, 2002). 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.

- 1- Colete a amostra e encha uma proveta graduada de 1000 ml;
- 2- Registre o volume ocupado pelo lodo em ml/litro;
- 3- Misture 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.

$$IVL \left(\frac{mL}{g} \right) = \frac{V \times 1000}{SST}$$

sendo:

V o volume do lodo decantado em 30 minutos em ml/l;

SST os sólidos suspensos totais.

3.11.6 - Demanda Química de Oxigênio – DQO

A análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada pelo método de oxidação por dicromato de potássio em meio ácido, empregando o procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998).

3.11.7 – Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO₅

Para a determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) foi utilizado o Método de incubação a 20°C em cinco dias, descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998).

3.11.8 – Determinação de Fósforo Total

O fósforo foi determinado pelo Método colorimétrico por redução com ácido ascórbico (*STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater*, 1998), usado para determinação de formas específicas de compostos fosforados, em águas e efluentes aquosos. O método é usado numa faixa de 0,01 mg/L a 0,5 mg/L de fósforo. Esta faixa aplica-se a medidas fotométricas efetuadas a 880 nm em células de 20 mm a 25 mm. Maiores concentrações também podem ser determinadas desde que às amostras sejam convenientemente diluídas ou pela medição da cor em 625 nm a 650 nm.

O método tem como princípio a formação de um complexo de antimônio-fosfato-molibdato, pela reação do molibdato de amônio e do tartarato de potássio e antimônio com o ortofosfato. Este complexo é reduzido pelo ácido ascórbico para formar uma coloração azul característica do complexo de molibdênio. A intensidade da cor é proporcional à concentração de fósforo.

3.11.9 – Determinação de Nitrogênio Total - Método Kjeldahl

O método Kjeldahl foi usado na quantificação de nitrogênio total, que consiste na determinação da soma do nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal. O método aplica-se em amostras de água de abastecimento público, águas residuárias e efluentes domésticos, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998).

Esta metodologia de análise consistiu em três etapas para determinação do nitrogênio total de amostras líquidas. Na primeira etapa do processo foi realizada a digestão da amostra em ácido sulfúrico concentrado na presença da mistura catalisadora (sulfato de cobre/sulfato de potássio- 1/1). A digestão da amostra foi realizada até a obtenção de coloração incolor ou azul clara (digestão de aproximadamente 3 horas).

Na segunda etapa foi realizado o processo de destilação da amostra (após a digestão) na presença da solução de hidróxido de sódio a 60%. A fração da amostra destilada obtida foi recolhida em frascos de erlenmyer de 250 mL, contendo solução de ácido ascórbico a 2%, com 3 gotas de mistura de indicadores (vermelho de metila e verde de bromocresol – 0,1% alcoólica). A destilação foi processada até a virada do indicador de róseo para azul esverdeado. Após a virada foi prorrogado o processo de destilação por mais 15 minutos.

A última etapa consistiu da titulação da amostra destilada com ácido clorídrico a 0,04 N. O ponto de viragem observado foi de azul (esverdeado) para incolor.

A concentração de nitrogênio foi obtida pelas seguintes equações:

$$\text{Nitrogênio (g / L)} = \frac{(V_A - V_B) \times 560}{V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}} \quad (3.6)$$

$$\% \text{Nitrogênio (g / L)} = \frac{N_{\text{ácido clorídrico}} \times (V_A - V_B) \times 100}{V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}} \quad (3.7)$$

Sendo: V_A = Ácido clorídrico gasto na mistura da amostra;

V_B = Ácido clorídrico gasto na titulação do branco;

V_{amostra} = Volume de amostra utilizado;

$N_{\text{ácido clorídrico}}$ = Normalidade do ácido clorídrico.

3.11.10 – Carbono Orgânico Total

A metodologia e as condições operacionais empregadas na análise de carbono orgânico total (TOC) estão de acordo com a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998), gentilmente realizada pela empresa Cargil Agrícola S/A Uberlândia-MG. Esta análise foi realizada pela técnica de combustão catalítica a alta temperatura, empregando o aparelho Rosemount Analytical Dohrmann Division, modelo DC-190.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Resultados dos Testes Preliminares

4.1.1 - Análise dos Testes Preliminares Para o Cloreto Férrico

Os resultados de IVL e SOUR obtidos nos testes preliminares variando a concentração do cloreto férrico estão apresentados na Tabela 4.1. Os testes foram realizados em duplicata e as análises de cada teste também em duplicata.

Tabela 4.1-Resposta de IVL e SOUR para concentrações variadas de cloreto férrico.

FeCl ₃ (mg/L)	IVL (mL/g)	SOUR (mgO ₂ /gSVS por h)
50	42,9 ± 2,5	50,1 ± 1,0
100	53,8 ± 2,3	49,3 ± 1,5
150	64,75 ± 3,0	46,2 ± 0,9
200	75,2 ± 2,2	45,2 ± 1,0
300	95,7 ± 2,5	42,1 ± 0,7
400	112,2 ± 2,4	38,7 ± 1,3
600	120,5 ± 2,7	34,9 ± 1,0
800	129,7 ± 2,5	32,1 ± 1,1
1000	140,7 ± 3,2	28,7 ± 0,7

Obs* IVL- índice volumétrico de lodo e SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio; pH=7,0.

Visando facilitar a análise do comportamento do IVL e SOUR com a variação da concentração de cloreto férrico (Tabela 4.1) foram construídas as Figuras 4.1 e 4.2. Observa-se por meio da Figura 4.1, que o IVL aumentou linearmente até a concentração de 400 mg/L e a partir deste valor foi verificado um aumento numa proporção menor. Na concentração de 300 mg/L de cloreto férrico obteve-se um valor próximo de 100 mL/g de IVL. Ahmad et al (2007) considera que valores em torno de 100mL/g para IVL é um lodo com boa sedimentabilidade. Tay et al (2002) apud Kim et al 2007 relatou que lodos geralmente tem boas características de sedimentabilidade se o valores de IVL variam de 80 a 120 mL/g.

Portanto, o resultado apresentado no presente estudo (Figura 4.1) na concentração de 300 mL/g atende a literatura apresentada, quanto as características de boa sedimentabilidade.

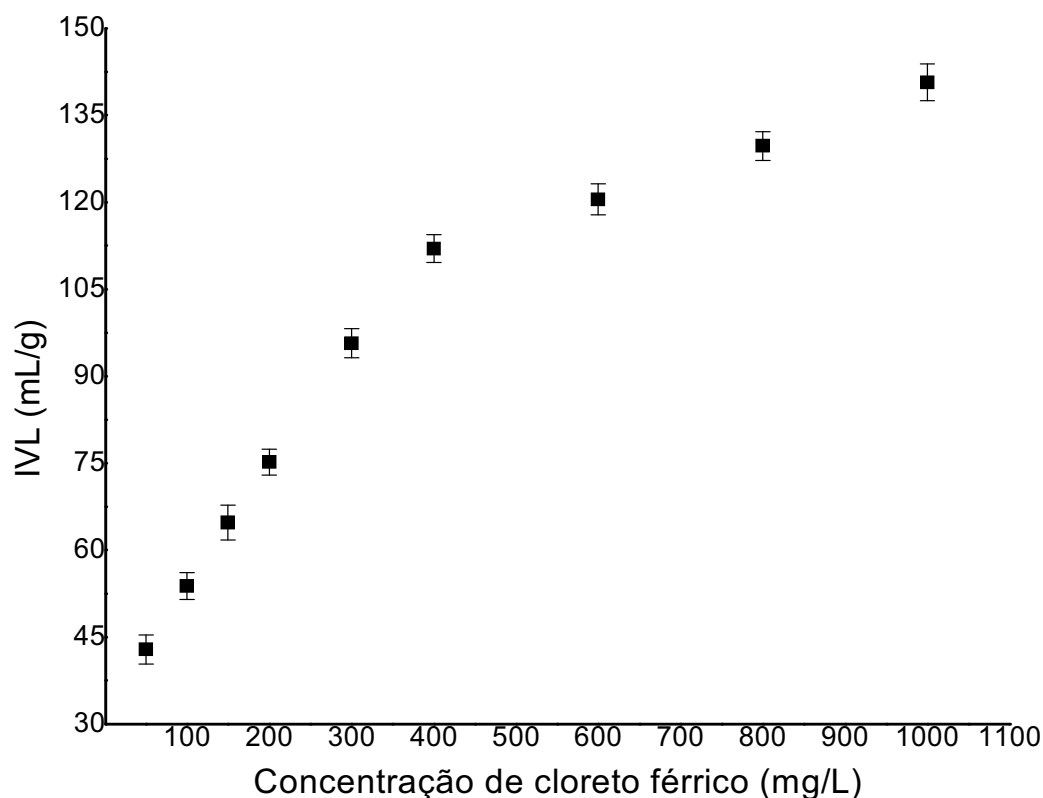


Figura 4.1- Concentração de cloreto férrico em função IVL.

Por meio da Figura 4.2, verifica-se que empregando baixa concentração de cloreto férrico (até 200 mg/L) observa-se uma elevada atividade microbiana (de 45 mgO₂/g SSV por h) e com o aumento da concentração de cloreto férrico esta atividade diminui.

Analisando conjuntamente os dados de IVL e de SOUR conclui-se, que a melhor faixa de concentração de cloreto férrico está entre os valores de 100 mg/L a 300 mg/L. Nesta faixa a utilização de cloreto férrico em baixas concentrações (até 200 mg/L) juntamente com a utilização de um polieletrólito pode aumentar o IVL para valores próximos aos recomendados na literatura sem que haja perda significativa na atividade microbiana.

Amuda (2007) em seu estudo sobre os processos de coagulação/floculação e condicionamento do lodo em tratamento de águas residuais em indústrias de bebida, utilizou concentrações de 100, 300, 500, 750 e 1000 mg/L de FeCl₃.6H₂O em testes num equipamento de jar test. Este autor obteve um valor ótimo para o FeCl₃.6H₂O de 300 mg/L. Nesta

concentração ocorreu uma eficiência de remoção de 73, 95 e 97 % de COD, TP e TSS, respectivamente.

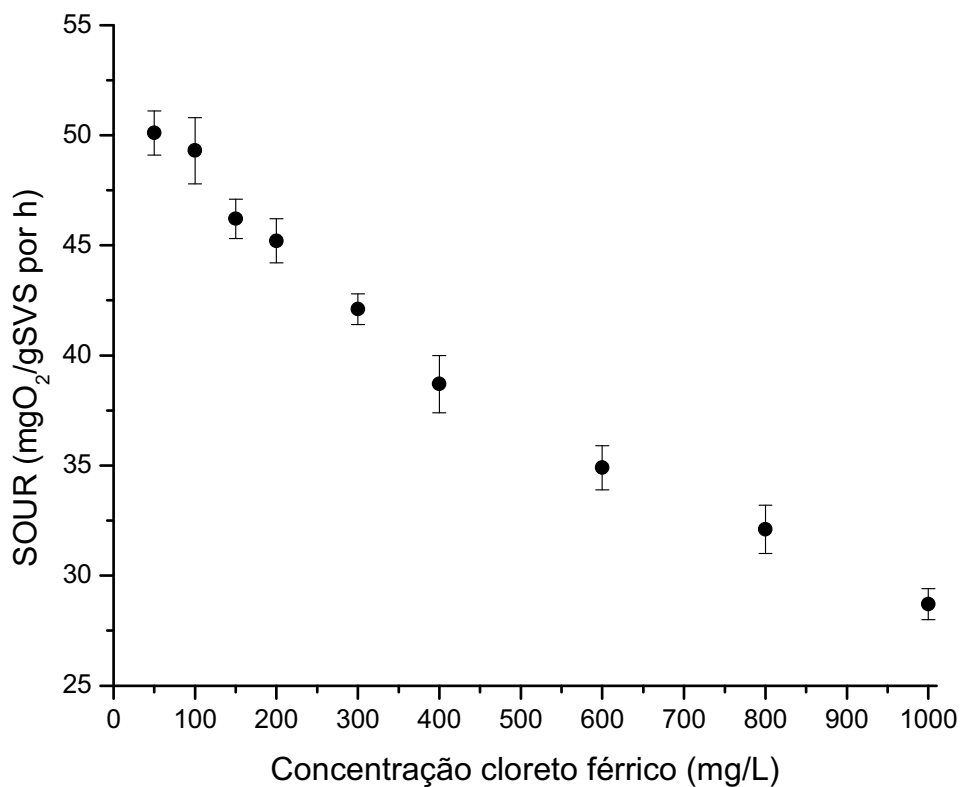


Figura 4.2- Concentração de cloreto férrico em função do SOUR

4.1.2 - Análise dos Testes Preliminares Para o Sulfato de Alumínio

Os resultados obtidos nos testes preliminares para a variação de concentração do sulfato de alumínio estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Resposta de IVL e SOUR para concentrações variadas de sulfato de alumínio.

Al_2SO_4 (mg/L)	IVL (mL/g)	SOUR ($\text{mgO}_2/\text{g SVS por h}$)
50	17,0 $\pm$ 2,0	59,3 $\pm$ 1,1
100	27,8 $\pm$ 1,5	50,8 $\pm$ 1,0
150	42,8 $\pm$ 3,0	47,6 $\pm$ 1,3
200	61,4 $\pm$ 2,0	44,4 $\pm$ 0,9
300	73,4 $\pm$ 1,0	41,3 $\pm$ 0,5
400	82,2 $\pm$ 2,0	35,8 $\pm$ 0,7
600	101,0 $\pm$ 2,5	30,1 $\pm$ 1,0
800	132,7 $\pm$ 2,0	27,5 $\pm$ 1,4
1000	162,5 $\pm$ 3,0	23,1 $\pm$ 1,5

Obs* IVL- índice volumétrico de lodo e SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio; pH=7,0.

Visando facilitar a análise do comportamento do IVL e SOUR com a variação da concentração de sulfato de alumínio (Tabela 4.2) foram construídas as Figuras 4.3 e 4.4.

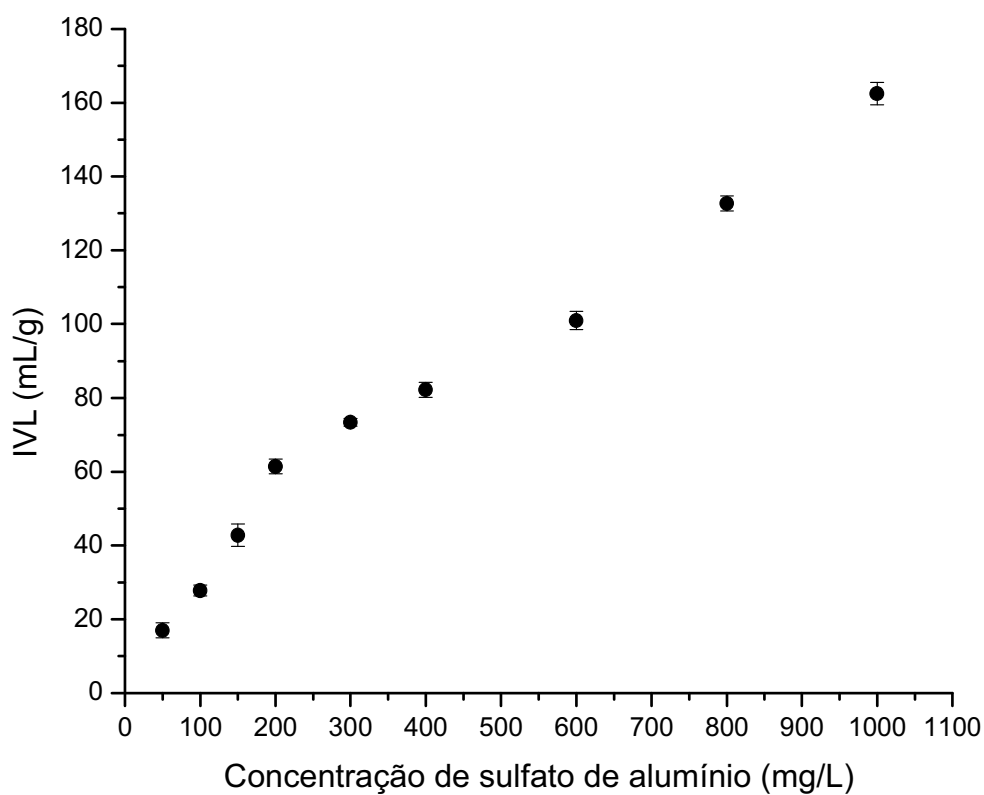


Figura 4.3- Concentração de sulfato de alumínio em função do IVL.

A Figura 4.3 mostra que há um aumento praticamente linear do IVL nas concentrações de sulfato de alumínio de 50 até 1000 mg/L, os valores obtidos de IVL para o sulfato de alumínio apresentaram para o intervalo de 80 a 120 mL/g de IVL concentrações variando de 400 a 800 mg/L de sulfato de alumínio.

Observa-se na Figura 4.4, que o SOUR decresce de 50,8 para 44,4 mgO₂/g SVS por h entre as concentrações de 100 a 200 mg/L, e a partir da concentração de 300 mg/L o SOUR diminui mais sensivelmente. Apesar dos valores de IVL, na concentração de 100 a 300 mg/L para o sulfato de alumínio estar abaixo do recomendado pela literatura adotou-se a mesma faixa no 2º planejamento experimental, visando a comparação dos dois coagulantes quando utilizados em conjunto com a poliacrilamida aniônica.

Mutairi (2004) utilizou experimentos conduzidos em jar test para determinar o desempenho do sulfato de alumínio (Al₂SO₄.6H₂O) e polímero orgânico (no tratamento de uma planta de tratamento de águas residuais de um matadouro). A faixa de alumínio usado foi entre 0 e 1000 mg/L. A melhor dosagem de alumínio para a remoção de COD, turbidez e sólidos suspensos foram 100, 150 e 250 mg/L. Comparando os resultados obtidos por este autor com os resultados obtidos nos testes preliminares deste presente trabalho (Tabela 4.2 e Figura 4.4) verifica-se, que as concentrações de sulfato de alumínio que promoveram melhores resultados foram próximos.

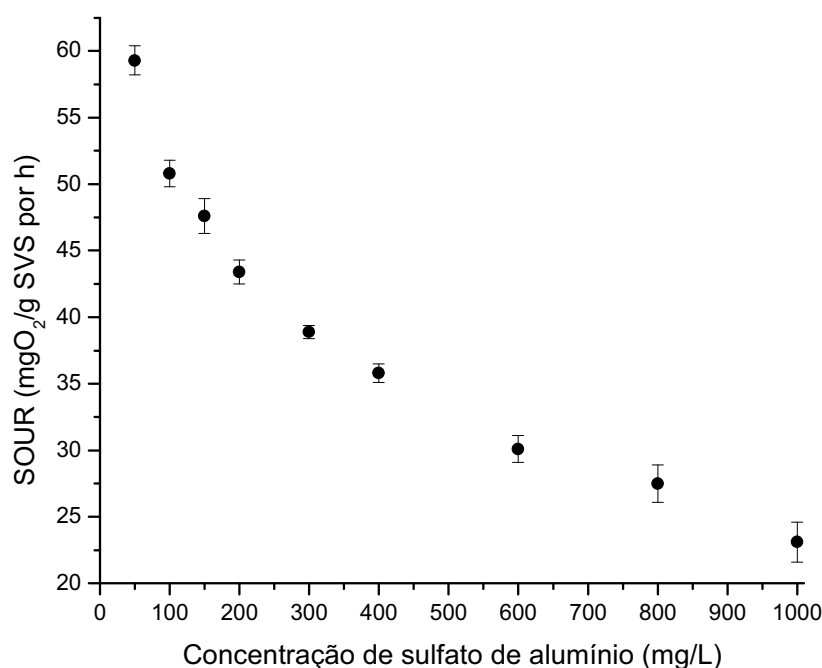


Figura 4.4- Concentração de sulfato de alumínio em função do SOUR.

4.2 - 1º Planejamento Experimental – Otimização das Concentrações de Cloreto Férrico e Poliacrilamida no Efeito da Coagulação

Após a definição das faixas de concentrações de cloreto férrico e sulfato de alumínio obtidos nos testes preliminares (item 4.1) foi realizado o 1º planejamento experimental. Os resultados médios de IVL e SOUR obtidos no planejamento composto central (PCC), a partir das variáveis estudadas: concentração de cloreto férrico (CF) e concentração de poliacrilamida (CP), empregando a cultura mista C₁ encontram-se na Tabela 4.3. Vale salientar, que cada experimento foi realizado após 3 dias de biodegradação e que todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 4.3- Resultados de IVL e SOUR em diferentes condições experimentais de acordo com a matriz do planejamento composto central

Exp.	CF (mg/L)	CP (mg/L)	IVL (mL/g)	SOUR (mg O ₂ /g SVS por h)
1	100,0	0,2	73,1±3,0	42,1±3,0
2	100,0	3,0	68,2±2,0	45,5±1,5
3	300,0	0,2	70,1±2,0	40,7±2,0
4	300,0	3,0	86,5±1,8	41,9±1,0
5	85,3	1,6	72,3±2,0	44,3±3,0
6	314,7	1,6	91,7±3,0	48,9±2,0
7	200,0	0,0	75,2±3,0	46,6±1,0
8	200,0	3,2	86,4±4,0	44,8±2,0
9	200,0	1,6	107,9±1,0	59,2±1,0
10	200,0	1,6	107,2±1,5	58,3±2,0
11	200,0	1,6	107,0±2,0	60,3±1,5

Obs* CF- concentração de cloreto férrico, CP- concentração de poliacrilamida, IVL- índice volumétrico de lodo e SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio; pH=7,0.

Observa-se nesta tabela, que os resultados de IVL e SOUR variaram entre 68,2 (ensaio 2) a 107,9 mL/g (ensaio 9), e 40,7 (ensaio 3) a 60,3 mgO₂/gSVS por h (ensaio 11), respectivamente. Verifica-se também, que os melhores resultados, de todas as respostas avaliadas, foram obtidos nos experimentos localizados no ponto central (experimentos 9 a 11).

4.2.1 - Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o IVL a Partir das Variáveis Estudadas

Com os resultados obtidos na Tabela 4.3 foi possível analisar estatisticamente o comportamento do IVL. Para isto, determinaram-se os coeficientes de regressão após a realização da regressão múltipla no programa *Statistic 7*.

Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.4 e na Equação 4.1, nos quais são mostradas apenas as variáveis significativas com nível de significância inferior a 10% no teste t de Student, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos.

Tabela 4.4- 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	106,1901	0,000000
X ₁	5,6624	0,017756
X ₁ ²	-16,3001	0,000789
X ₂	3,6711	0,074010
X ₂ ²	-17,2115	0,000613
X ₁ X ₂	5,3250	0,052045
R ² = 0,965		

Observa-se na tabela 4.4 que todos os parâmetros foram significativos. O modelo resultante deste ajuste está apresentada na Equação 4.1.

$$IVL(mL/g) = 106,1901 + 5,6624X_1 - 16,3X_1^2 + 3,6711X_2 - 17,2115X_2^2 + 5,325X_1X_2 \quad (4.1)$$

O coeficiente de correlação (R²) obtido após o ajuste foi de 0,965 indicando que os resultados foram explicados pela equação empírica proposta com 96,5% da variabilidade dos dados (Eq. 4.1).

Observa-se pela Equação 4.1, que o aumento do IVL foi influenciado pelas variáveis isoladas X₁ (concentração de cloreto férrico) e X₂ (concentração de poliacrilamida). Este comportamento pode ser verificado pela Tabela 4.3, de acordo com os experimentos 5 e 6, e 7 e 8, os quais apresentam nesta ordem, os níveis mínimos e máximos adotados para estas variáveis, respectivamente.

Nas condições dos experimentos 5 e 6 verifica-se, que o aumento na concentração de cloreto férrico de 85,3 para 314,7 mg/L, mantendo fixas as concentrações de poliacrilamida em 1,6 mg/L, proporcionaram um aumento no IVL que passou de 72,3 para 91,7 mL/g.

O mesmo comportamento foi verificado ao aumentar a concentração de poliacrilamida de 0,0 para 3,2 mg/L (experimentos 7 e 8), mantendo as concentrações de cloreto férrico fixas em 200 mg/L. Nestas condições foi observado um aumento no IVL de 75,2 para 86,4, respectivamente.

Com os resultados obtidos foi possível verificar os comportamentos de resíduos e dos valores preditos em função dos observados graficamente, de acordo com as Figuras 4.5 e 4.6.

Observando a Figura 4.5, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando nenhuma tendência. Por meio da Figura 4.6 nota-se, que os valores dos resultados experimentais para o IVL apresentaram bem próximos aos valores fornecidos pela equação empírica.

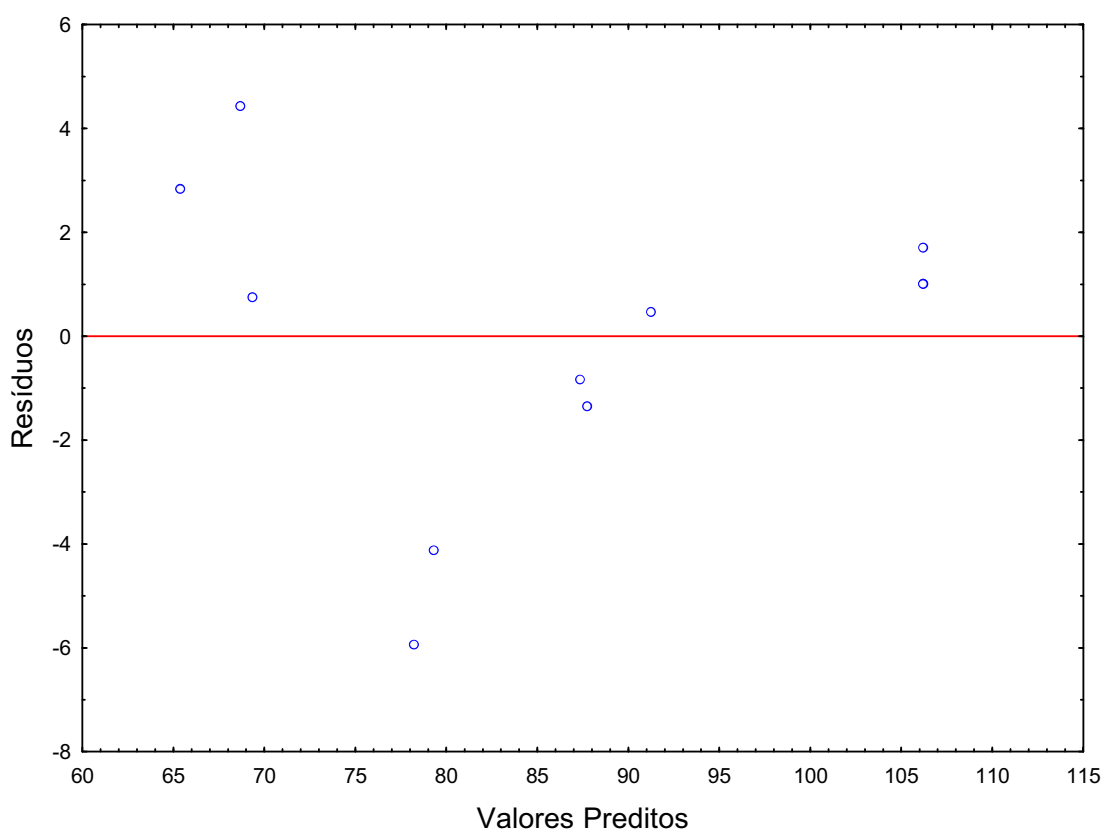


Figura 4.5 – Distribuição de resíduos relativos ao IVL.

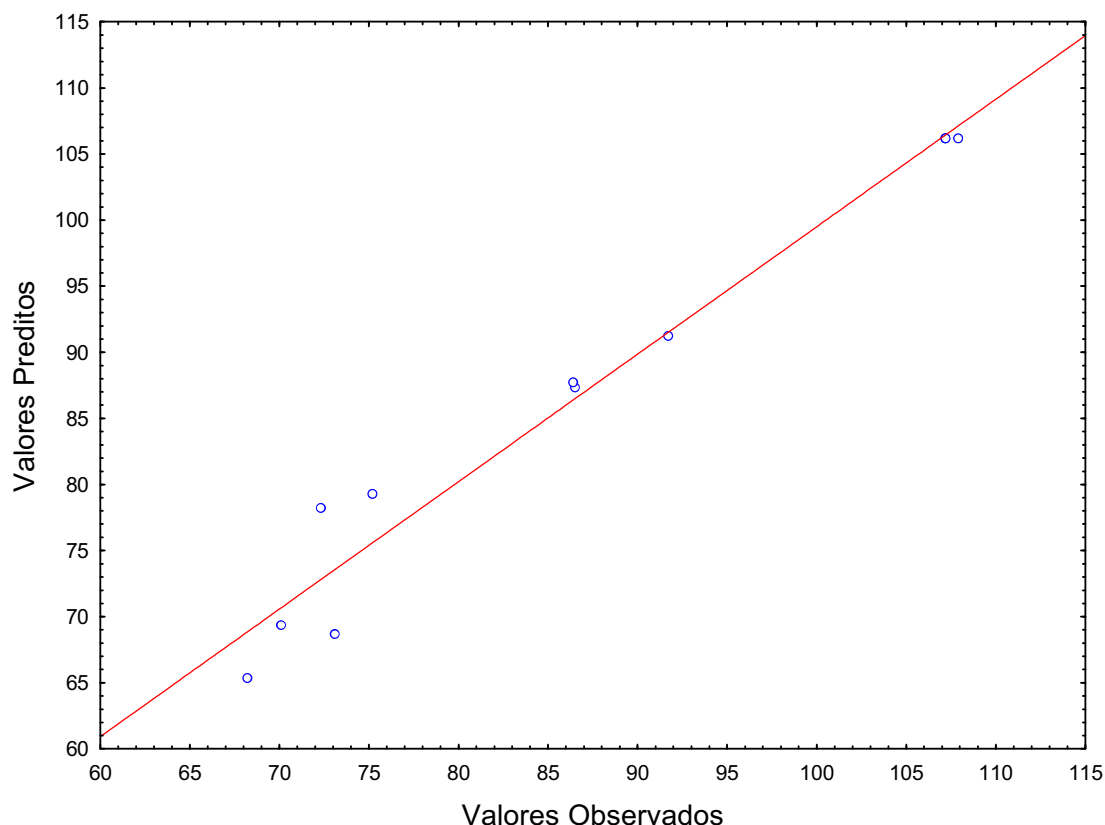


Figura 4.6 – Valores preditos em função dos observados relativos ao IVL.

Para ilustrar os efeitos das variáveis no IVL esta apresentada na Figura 4.7, a superfície de resposta e a curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas codificadas e reais, em relação à resposta IVL.

As variáveis nesta figura estão representadas em suas formas codificadas e reais, em relação à resposta IVL. Verifica-se, que a região de otimização, mostrada nesta figura, apresentam as seguintes faixas de concentrações de cloreto férrico de 180 a 260 mg/L e poliacrilamida de 1,3 a 2,1 mg/L, respectivamente.

Com a equação completa calculou-se o ponto estacionário para o IVL utilizando o programa Maple V release 4. Valores de λ 's referentes ao IVL indicaram que esta resposta possui ponto de máximo, pois os mesmos apresentam sinais iguais e negativos.

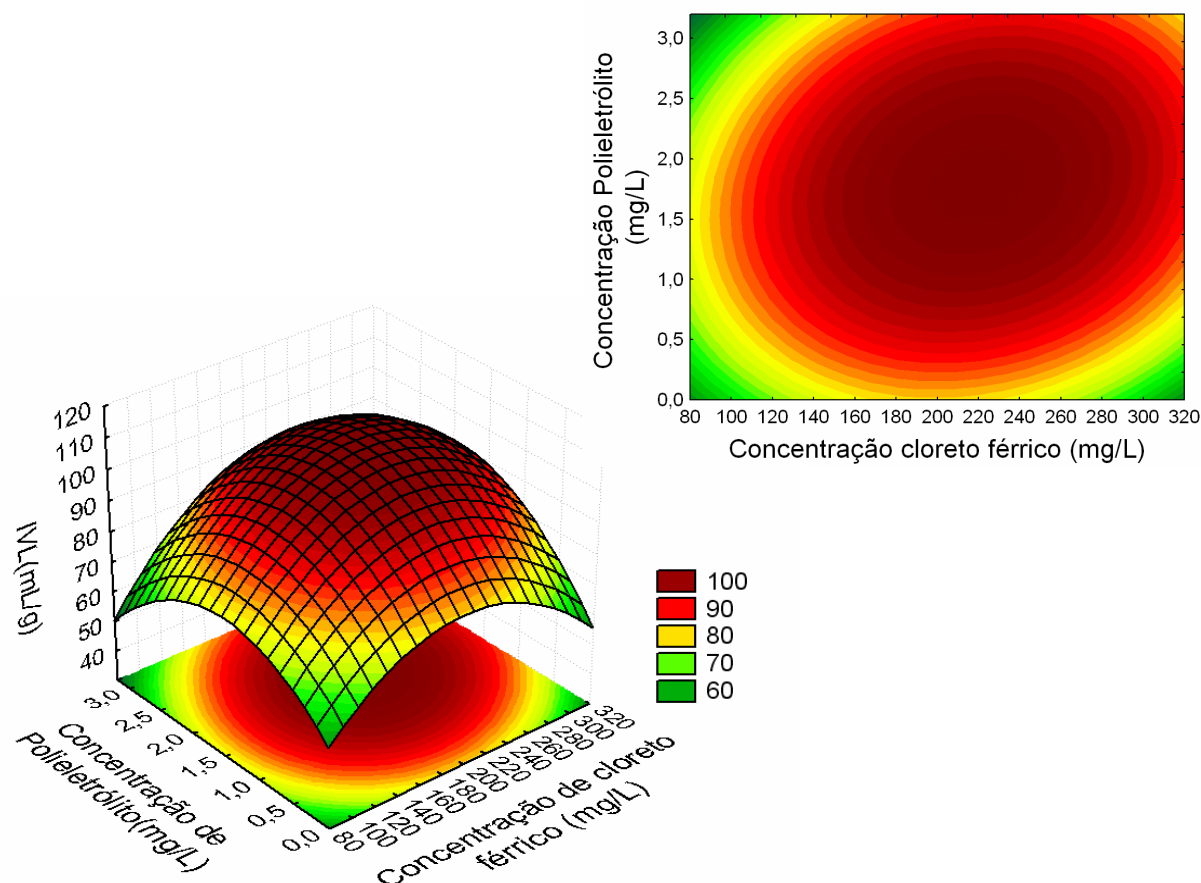


Figura 4.7 – Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta IVL em função da concentração de cloreto férrico (X_1) e concentração de poliacrilamida (X_2).

Os valores codificados destes pontos foram os seguintes: $X_1 = 0,196$; $X_2 = 0,137$. Utilizando as equações de codificação (3.2) e (3.3), foi possível calcular os valores das variáveis em sua forma real, resultando em:

$$X_1 = 219,6 \text{ mg/L}$$

$$X_2 = 1,8 \text{ mg/L}$$

Substituindo as variáveis codificadas X_1 e X_2 obtidas do ponto de otimização para a variação do IVL, determinou-se pela equação completa que o IVL ótimo para estas condições foi teoricamente de 107 mL/g. Se compararmos este valor com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 4.3), pode-se verificar, que as respostas mais próximas deste valor foi obtida nas condições dos experimentos 9 a 11 (pontos centrais).

4.2.2 - Análise de Regressão dos Resultados Obtidos Para o SOUR a Partir das Variáveis Estudadas

Como no caso anterior, após a realização da regressão múltipla e análise estatística dos dados, gerou-se a Tabela 4.5 e a Equação 4.2 apresentando os resultados de regressão. Nestes estão contidos apenas as variáveis significativas com nível de significância inferior a 10% no teste *t de Student*.

Tabela 4.5- Resultados da regressão múltipla para o SOUR

Fatores	Parâmetros	Nível de significância (p)
Constante	58,68184	0,000000
X_1^2	-8,14604	0,000124
X_2^2	-8,80948	0,000071
$R^2 = 0,92824$		

$$SOUR(mgO_2 / gSSVporh) = 58,68184 - 8,14604X_1^2 - 8,80948X_2^2 \quad (4.2)$$

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a distribuição dos resíduos em torno do zero e a representação dos valores preditos em função dos observados.

Observando a Figura 4.8, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Na Figura 4.9, nota-se que as respostas experimentais para a variação do SOUR apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

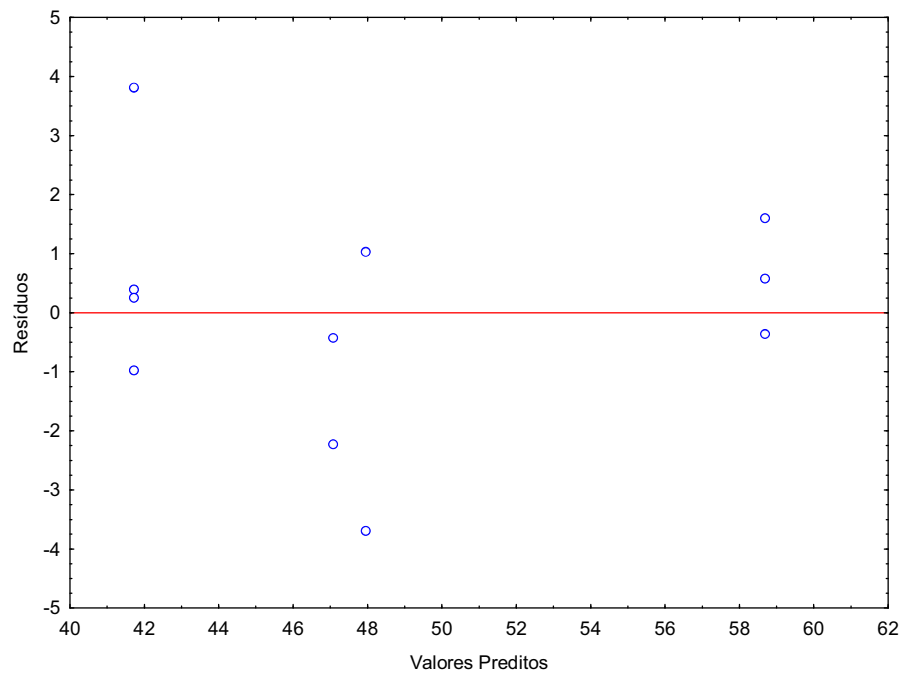


Figura 4.8 – Distribuição dos resíduos relativos ao SOUR.

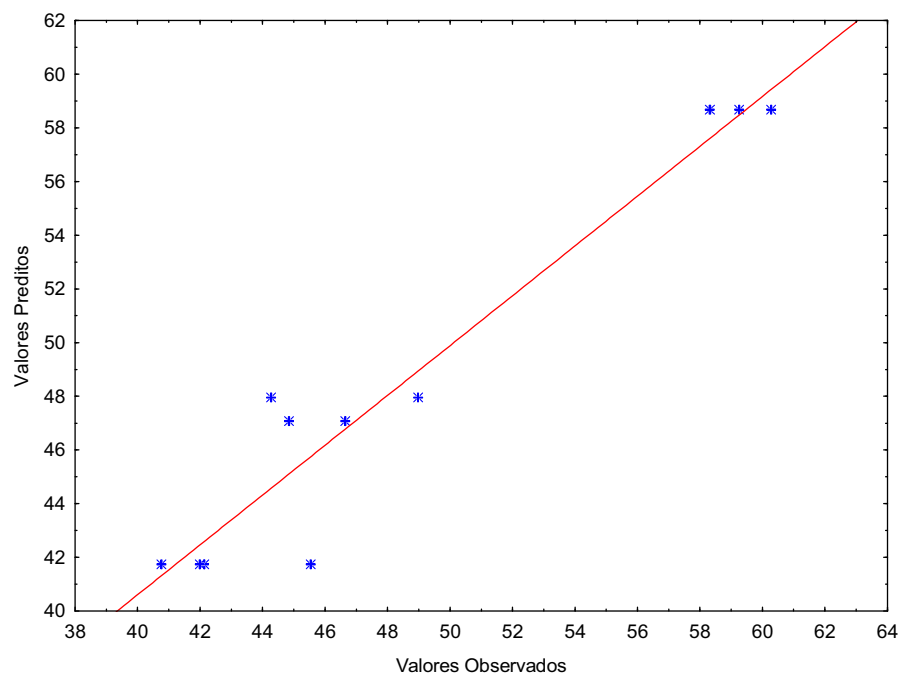


Figura 4.9 – Valores preditos em função dos observados relativos ao SOUR.

Para ilustrar os efeitos das variáveis no SOUR, está apresentada na Figura 4.10 a superfície de resposta e a curva de contorno, destacando a região de otimização para as variáveis estudadas.

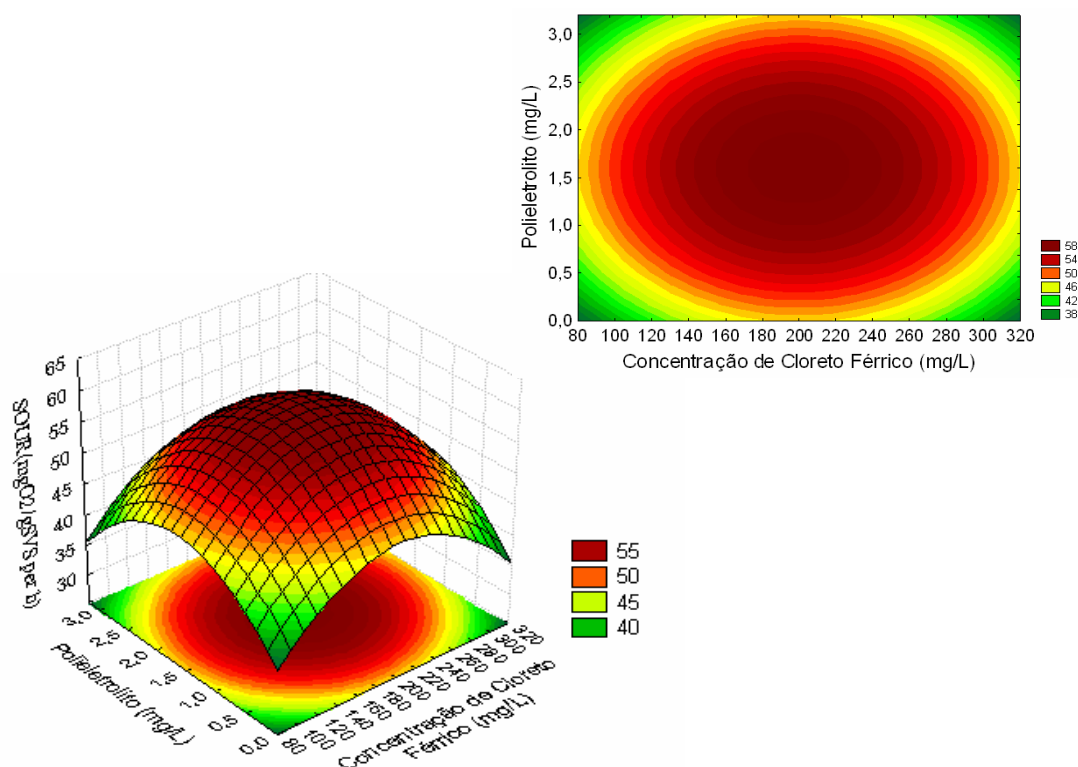


Figura 4.10 – Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta da SOUR em função da concentração de cloreto férrico (X_1) e concentração de poliacrilamida (X_2).

As variáveis nestas figuras estão representadas em suas formas codificadas e reais, em relação à resposta SOUR. Verifica-se, que a região de otimização, mostrada nestas figuras, apresentam as seguintes faixas de concentrações de cloreto férrico de 180 a 220 mg/L e poliacrilamida de 1,3 a 1,8 mg/L, respectivamente.

Da mesma forma apresentada no item 4.2.1, com a equação completa calculou-se o ponto estacionário para o SOUR utilizando o programa Maple V release 4. Valores de λ 's referentes ao SOUR indicaram que esta resposta possui ponto de máximo, pois os mesmos apresentam sinais iguais e negativos.

Os valores codificados destes pontos foram os seguintes: $X_1 = 0,0038$; $X_2 = 0,022$. Utilizando as equações de codificação (3.2) e (3.3), foi possível calcular os valores das variáveis em sua forma real, resultando em:

$$X_1 = 200,38 \text{ mg/L}$$

$$X_2 = 1,63 \text{ mg/L}$$

Substituindo as variáveis codificadas X_1 e X_2 obtidas do ponto de otimização para a variação do SOUR, determinou-se pela equação completa equação (4.2) que o SOUR ótimo para estas condições foi teoricamente de 58,686 mgO₂/g SVS por h. Se compararmos este valor com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 4.3), pode-se verificar, que as

respostas mais próximas deste valor foi obtida nas condições dos experimentos 9 a 11 (pontos centrais).

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos no ponto central do planejamento de experimentos (PCC) e os valores reais das concentrações das variáveis independentes Concentração de cloreto férrico (CF) e concentração de poliacrilamida (CP) nos pontos de maximização para as respostas IVL e SOUR.

Tabela 4.6 – Valores das variáveis concentração de cloreto férrico (CF) e poliacrilamida (CP) após otimização

Experimentos	CF (mg/L)	CP (mg/L)
Ponto central	200	1,6
Ponto de otimização – SOUR teórico	200,38	1,63
Ponto de otimização – IVL teórico	219,6	1,8

Como a poliacrilamida é um componente caro, foi de interesse adotar como melhor condição de processo para próximos estudos as concentrações obtidas dentro da região de otimização e que atendesse as duas variáveis IVL e SOUR. Neste ponto a concentração de cloreto férrico foi de 200 mg/L e de poliacrilamida de 1,3 mg/L, e proporcionou SOUR de 58,255 mgO₂/g SVS por h. Nesta concentração de cloreto férrico (200 mg/L) e de poliacrilamida (1,3 mg/L) o valor do IVL foi de aproximadamente 100 mL/g experimentalmente. Este resultado mostra que a avaliação conjunta das variáveis determina condições experimentais que pode levar a redução dos custo de processo sem comprometer o seu desempenho.

4.2.3- Teste de Reprodutibilidade Empregando as Melhores Condições de Concentrações de Cloreto Férrico e Poliacrilamida Obtidas pelo Planejamento Experimental

Após a análise dos resultados obtidos nos itens 4.2.1 e 4.2.2, procedeu-se este estudo, para verificar se ocorreria reprodutibilidade dos resultados, ao empregar as condições experimentais dos melhores resultados do planejamento (pontos experimentais- E9 a E11) e do ponto otimizado obtido teoricamente.

O comparativo dos resultados encontrados no PCC e no ponto otimizado com a sua respectiva reprodutibilidade (repetição) estão apresentados na Tabela 4.7.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.7, percebe-se que houve reprodutibilidade dos resultados em termos de IVL e SOUR. Estes resultados eram esperados, uma vez que estes experimentos (repetição) foram realizados em condições próximas aos experimentos 9 a 11.

Tabela 4.7- Resultados do teste de reprodutibilidade nas condições experimentais do ponto central (E9 a E11), do ponto otimizado para o IVL (Poti) e Para o SOUR (P_{ots}) e do ponto selecionado a partir da região de otimização (P_{pot. exp}).

Experimentos	SOUR (mgO ₂ /gSVS por h)	IVL (mL/g)
E9 (CF= 200 mg/L e CP= 1,6mg/L)	59,2 ± 1,0	107,9± 1,0
E10 (CF= 200 mg/L e CP= 1,6 mg/L)	58,3 ± 1,5	107,2± 1,5
E11 (CF= 200 mg/L e CP= 1,6 mg/L)	60,3 ± 1,7	107,0± 1,0
R11 (CF= 200 mg/L e CP= 1,6 mg/L)	59,7 ± 1,4	106,1± 1,3
P _{oti} (CF= 200,38mg/L e CP= 1,63 mg/L)	58,6 ± 1,9	107,3± 1,4
P _{ots} (CF= 219,6mg/L e CP= 1,8 mg/L)	59± 1,4	106,4± 1,0
P _{pot exp} (CF= 200mg/L e CP=1,3mg/L)	58,3 ± 1,2	100,2± 1,0

Obs* IVL (g/L)- índice volumétrico de lodo; CF- concentração de cloreto férrico, CP- concentração de poliacrilamida, E9 a E11- condições experimentais definidas pela matriz do planejamento composto central (pontos centrais 9 a 11), R11- repetição das condições experimentais do ponto central, P_{oti} e P_{ots} – condições experimentais definidas a partir da implementação do algoritmo (ponto otimizado) para o IVL e para o SOUR, respectivamente e P_{pot exp} – condições experimentais determinada a partir da análise da curva de contorno e superfície de resposta.

4.3 – 2º Planejamento Experimental – Otimização das Concentrações de Sulfato de Alumínio e Poliacrilamida no Efeito da Coagulação

Os resultados médios de IVL e de SOUR obtidos no planejamento composto central (PCC), a partir das variáveis estudadas: concentração de sulfato de alumínio (CSA) e concentração de poliacrilamida (CP) encontram-se na Tabela 4.8. Vale salientar, que cada experimento foi realizado após 3 dias de biodegradação.

Esta etapa foi realizada com intuito de selecionar qual dos coagulantes, cloreto férrico ou sulfato de alumínio (em concentração otimizada), utilizando a mesma faixa de concentração, em combinação com a poliacrilamida (em concentração otimizada) proporcionaria melhores resultados de IVL e SOUR.

Observa-se nesta tabela, que os resultados de IVL e SOUR variaram entre 17,3 (ensaio 5) a 47,5 mL/g (ensaio 9), e 32,3 (ensaio 6) a 50,6 mgO₂/g SVS por h (ensaio 11), respectivamente. Os resultados acima mostram que mesmo com a aplicação do polieletrólito o IVL continuou sendo baixo para a faixa de concentração de sulfato adotada.

Analisando a Tabela 4.8 verifica-se, que os melhores resultados, das respostas avaliadas, foram obtidos nos experimentos localizados no ponto central (experimentos 9 a 11).

Tabela 4.8- Resultados de IVL e SOUR em diferentes condições experimentais de acordo com a matriz do planejamento composto central.

Exp.	CSA (mg/L)	CP (mg/L)	IVL (mL/g)	SOUR(mgO ₂ /g SVS por h)
1	100,0	0,2	19,6 ± 2,0	38,5 ± 1,1
2	100,0	3,0	21,4 ± 1,0	47,3 ± 1,3
3	300,0	0,2	44,3 ± 1,5	35,3 ± 1,5
4	300,0	3,0	15,8 ± 2,0	40,1 ± 1,0
5	85,3	1,6	17,3 ± 3,0	48,2 ± 0,9
6	314,7	1,6	25,5 ± 2,0	32,3 ± 1,4
7	200,0	0,0	37,9 ± 1,5	40,5 ± 1,7
8	200,0	3,2	27,5 ± 2,0	46,6 ± 1,1
9	200,0	1,6	47,5 ± 2,5	50,6 ± 1,0
10	200,0	1,6	42,0 ± 1,0	49,7 ± 1,2
11	200,0	1,6	45,9 ± 1,0	48,9 ± 0,8

Obs* CSA- concentração de sulfato de alumínio, CP- concentração de poliacrilamida, IVL- índice volumétrico de lodo e SOUR- taxa específica de consumo de oxigênio, pH=7,0.

4.3.1 - Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o IVL a Partir das Variáveis Estudadas

Com os resultados obtidos na Tabela 4.8 foi possível analisar estatisticamente o comportamento do IVL. Para isto, determinaram-se os coeficientes de regressão após a realização da regressão múltipla no programa *Statistic 7*.

Os resultados obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.9 e na Equação 4.3, nos quais são mostrados os parâmetros significativos e não significativos, bem como os valores dos níveis de significância relacionados aos mesmos.

Observa-se pela Tabela 4.9 que todos os parâmetros foram significativos, com nível de significância inferior a 10% no teste t de Student. O modelo resultante deste ajuste está apresentado na Equação 4.3.

$$IVL(mL/g) = 43,6883 + 4,2924X_1 - 14,5539X_1^2 - 5,8228X_2 - 5,9284X_2^2 - 7,5888X_1X_2 \quad (4.3)$$

O coeficiente de correlação (R^2) obtido após o ajuste foi de 0,94 indicando que os resultados foram explicados pela equação empírica proposta equação (4.3), com 94% da variabilidade dos dados.

Tabela 4.9- Resultados da regressão múltipla para IVL com todas as variáveis e seus respectivos parâmetros e níveis de significância

Fatores	Parâmetros	Nível de significância (p)
Constante	43,6883	0,000008
X ₁	4,2924	0,047043
X ₁ ²	-14,5539	0,001357
X ₂	-5,8228	0,016293
X ₂ ²	-5,9284	0,047265
X ₁ X ₂	-7,5888	0,015571
$R^2 = 0,94158$		

Por meio da Tabela 4.9, verifica-se que o sinal positivo do coeficiente da variável X₁, indica que o aumento deste valor promoveu o aumento do IVL. Isto pode ser claramente observado nos ensaios 5 e 6, nos quais as variações na concentração de sulfato de alumínio de 85,3 para 314,7 mg/L, mantendo constante a concentração de poliacrilamida (1,6 mg/L), promoveu um aumento significativo no IVL, que passou de 17,3 para 25,5 mL/g.

Um comportamento contrario foi verificado ao aumentar a concentração de poliacrilamida de 0,0 para 3,2 mg/L (experimentos 7 e 8), mantendo as concentrações de sulfato de alumínio fixas em 200 mg/L. Nestas condições foi observado uma diminuição no IVL de 37,9 para 27,5 mL/g, respectivamente.

Com os resultados obtidos foi possível verificar os comportamentos de resíduos e dos valores preditos em função dos observados graficamente, de acordo com as Figuras 4.11 e 4.12.

Observando a Figura 4.11, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando nenhuma tendência. Por meio da Figura 4.12 nota-se, que os valores dos resultados experimentais para o IVL apresentaram bem próximos aos valores fornecidos pela equação empírica.

Para ilustrar os efeitos das variáveis no IVL, estão apresentadas na Figura 4.13, a superfície de resposta e a curva de contorno. Esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas codificadas e reais, duas a duas, em relação à resposta IVL.

Com o objetivo de encontrar o ponto estacionário para o IVL, ou seja, o ponto correspondente de maximização do índice volumétrico de lodo dentro da região de otimização foi realizada a implementação de um algoritmo no programa *Maple V release 4*. Este

procedimento foi adotado com intuito de definir a condição operacional dentro da região de otimização. Os valores codificados destes pontos foram os seguintes: $X_1 = 0.330$; $X_2 = -0.702$.

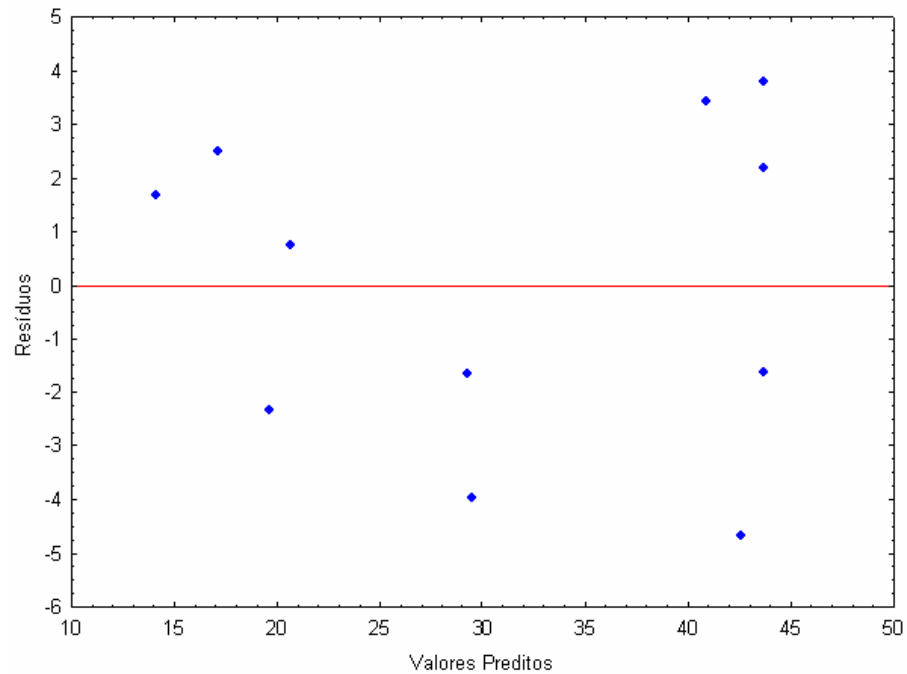


Figura 4.11 – Distribuição dos resíduos relativo ao IVL

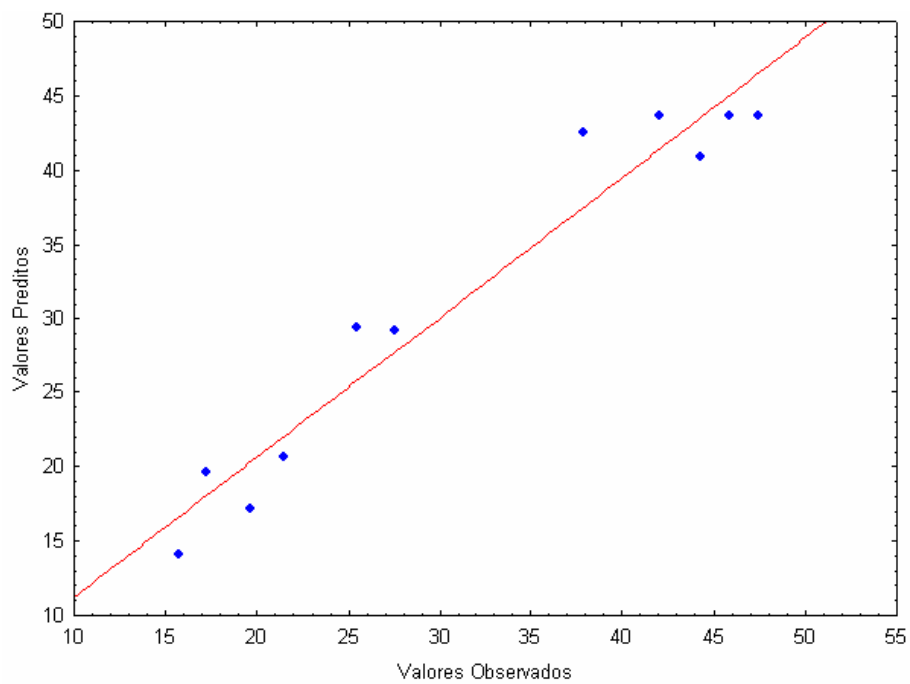


Figura 4.12 – Valores preditos em função dos observados relativos ao IVL.

Utilizando as equações de codificação (3.4) e (3.5), foi possível calcular os valores das variáveis em sua forma real, resultando em:

$$X_1 = 233,1 \text{ mg/L de sulfato de alumínio}$$

$$X_2 = 0,6 \text{ mg/L de poliacrilamida}$$

A partir dos valores codificados das variáveis X_1 e X_2 no ponto de máximo determinou-se pela Equação 4.4, que o maior índice volumétrico de lodo ficou em 46,4 mL/g, teoricamente. Verifica-se, que este valor foi muito próximo ao encontrado nos experimentos 10 e 11, que são os pontos centrais (Tabela 4.8). Analisando a curva de contorno verifica-se que para maiores valores de IVL, a concentração de sulfato varia de 200 a 270 mg/L e a de poliacrilamida varia de 0 a 1,6 mg/L. Para concentrações de sulfato de alumínio de 200 mg/L a de poliacrilamida pode ser 1,6 mg/L. Para concentração zero de poliacrilamida a de sulfato de alumínio deve ser entorno de 230 mg/L. Porém, de qualquer forma o IVL foi abaixo do recomendado pela literatura que é entorno de 100 mL/g (AHMAD, 2007)

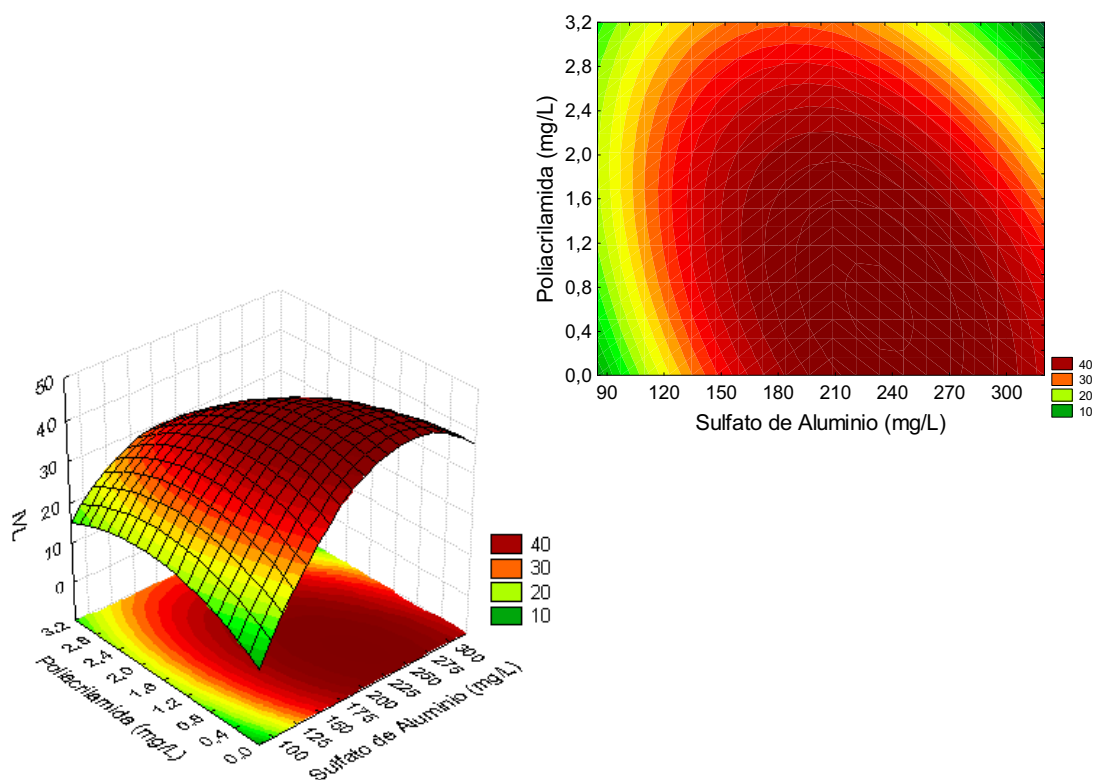


Figura 4.13 – Superfície de resposta para a resposta IVL em função da concentração de sulfato de alumínio(X_1) e concentração de poliacrilamida (X_2).

4.3.2- Análise de Regressão dos Resultados Obtidos para o SOUR a Partir das Variáveis Estudadas

Como no caso anterior, após a realização da regressão múltipla e análise estatística dos dados, gerou-se a Tabela 4.10 e a Equação 4.4 apresentando os resultados de regressão. Nestes estão contidos apenas as variáveis significativas com nível de significância inferior a 10% no teste *t de Student*.

Tabela 4.10- Resultados da regressão múltipla para o SOUR

Fatores	Parâmetros	Nível de significância (p)
Constante	49,27368	0,000000
X ₁	-4,31830	0,005861
X ₁ ²	-6,08733	0,005365
X ₂	3,09164	0,024402
X ₂ ²	-3,55054	0,047783
R ² = 0,89		

A Equação 4.4 representa a expressão matemática das relações dos fatores e dos parâmetros apresentados na Tabela 4.10 após ajuste.

$$SOUR(mgO_2 / gSSVporh) = 49,27368 - 4,3130X_1 - 6,08733X_1^2 + 3,09164X_2 - 3,55054X_2^2 \quad (4.4)$$

Ao analisar a Tabela 4.10 verifica-se, que neste caso, a variável concentração de sulfato de alumínio (X₁) foi mais significativa para o SOUR. E o sinal negativo da variável X₁ indica, que o aumento na concentração de sulfato de alumínio (CSA) (ensaio 5 e 6) mantendo X₂ concentração de poliacrilamida (CP) constante, diminui o SOUR. E um comportamento contrário pode ser observado em relação a variável X₂ (ensaio 7 e 8), onde o aumento desta variável mantendo X₁ constante promoveu um aumento no SOUR.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram a distribuição dos resíduos em torno do zero e a representação dos valores preditos em função dos observados.

Observando a Figura 4.14, verifica-se que a distribuição dos resíduos comportou-se aleatoriamente em torno do zero, não apresentando qualquer tendência quanto à distribuição. Na Figura 4.15, nota-se que as respostas experimentais para a variação da concentração de biomassa apresentaram a maioria dos valores próximos aos fornecidos pela equação empírica.

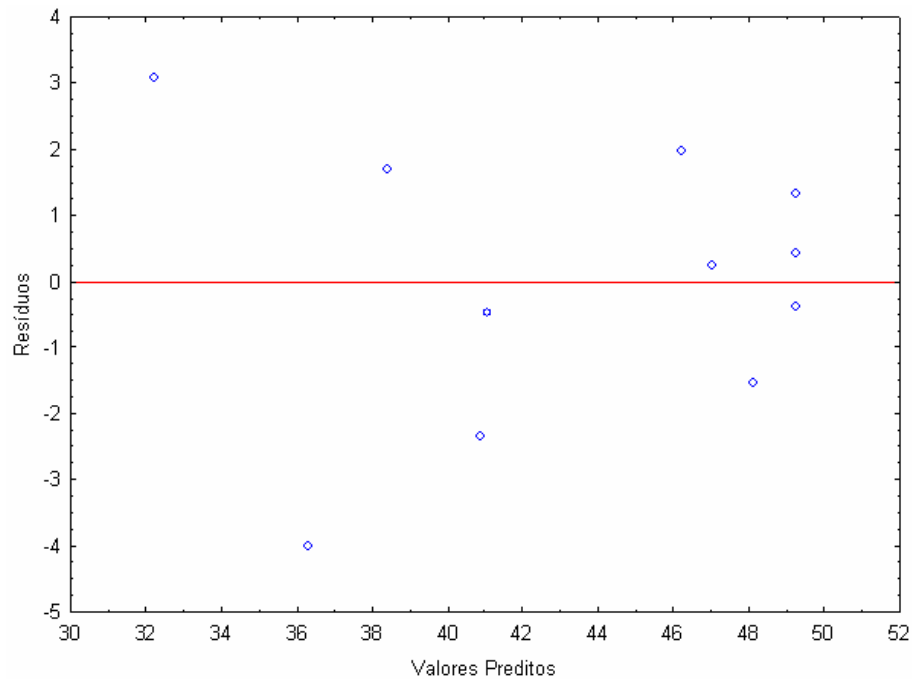


Figura 4.14 – Distribuição dos resíduos relativo ao SOUR.

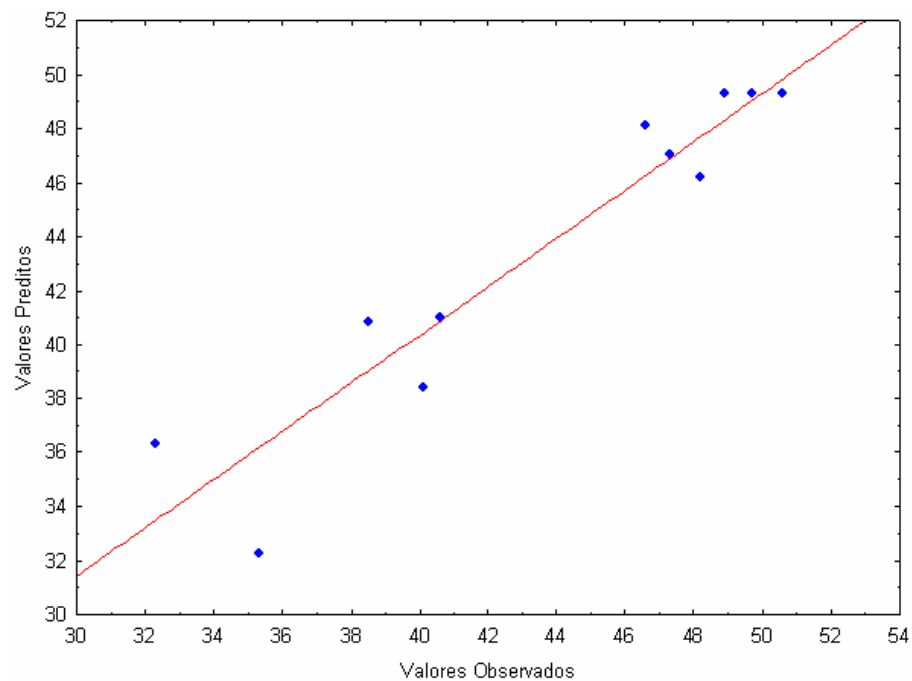


Figura 4.15 – Valores preditos em função dos observados relativos ao SOUR.

Para ilustrar os efeitos das variáveis no SOUR, a Figura 4.16 mostra a superfície de resposta e a curva de contorno. Da mesma forma como descrito nos itens anteriores, esta figura mostra a região de otimização das variáveis em suas formas codificadas e reais, em relação ao SOUR. Observa-se por esta figura, que as faixas de valores de concentrações de

sulfato de alumínio e poliacrilamida da região de otimização é de 140 a 200 mg/L e 1,6 a 2,7 mg/L, respectivamente.

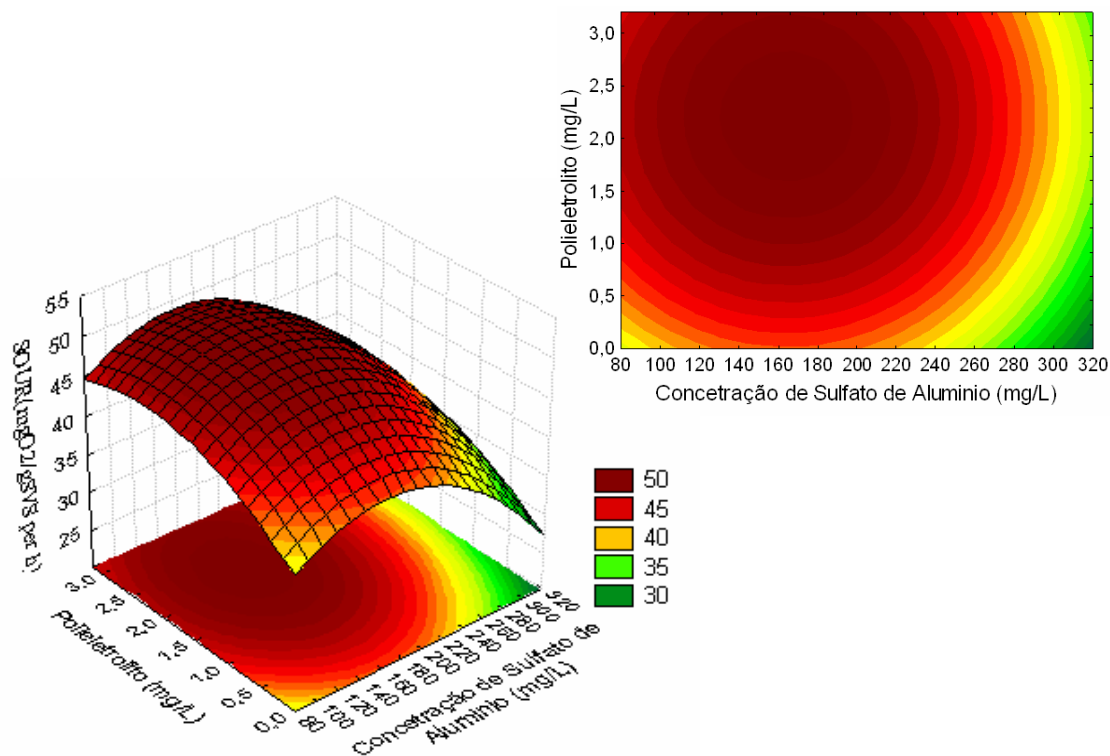


Figura 4.16 – Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta da SOUR em função da concentração de sulfato de alumínio (X_1) e concentração de poliacrilamida(X_2).

Da mesma forma apresentada no item 4.2.1, com a equação completa calculou-se o ponto estacionário para o SOUR utilizando o programa *Maple V release 4*. Valores de λ 's referentes ao SOUR indicaram, que esta resposta possui ponto de máximo, pois os mesmos apresentam sinais iguais e negativos.

Com os resultados foram obtidos os seguintes valores codificados para as variáveis X_1 e X_2 : -0,395 e 0,491. Desta forma, observou-se que as coordenadas do ponto estacionário estavam dentro da região experimental.

Utilizando as equações de codificação (3.4) e (3.5), foi possível calcular os valores das variáveis em sua forma real, resultando em:

$$X_1 = 160,497 \text{ mg/L}$$

$$X_2 = 2,287 \text{ mg/L}$$

Ao substituir os valores das variáveis codificadas do ponto de otimização da resposta SOUR no modelo da equação completa, obteve-se um SOUR de 49,2 mg/L, neste ponto. Este valor foi próximo ao obtido quando empregado às condições dos experimentos 10 e 11.

Associando e comparando os resultados obtidos nesta etapa (Tabela 4.8) com os obtidos no 1º planejamento (Tabela 4.3), pode-se observar que o objetivo de otimizar os pares de concentrações coagulante/auxiliante (cloreto férrico/poliacrilamida e sulfato de alumínio/poliacrilamida) foi alcançado, pois foi possível determinar o IVL e o SOUR.

Analisando as curvas de contorno (Figuras 4.13 e 4.16) verifica-se que a condição que se encontra dentro das regiões de otimização para as duas respostas analisadas (IVL e SOUR) é a concentração de sulfato de alumínio de 200mg/L e de polieletólito de 1,6 mg/L.

A Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos no ponto central do planejamento de experimentos (PCC) e os valores reais das concentrações das variáveis independentes CSA e CP nos pontos de maximização para as respostas IVL e SOUR.

Tabela 4.11 – Valores das variáveis concentração de Sulfato de alumínio(CSA) e concentração de Polieletrolito (CP) após otimização.

Experimentos	CSA (mg/L)	CP (mg/L)
Ponto central	200	1,6
Ponto de otimização – IVL	233,0679	0,6161
Ponto de otimização – SOUR	160,497	2,287

4.3.3- Teste de Reprodutibilidade Empregando as Melhores Condições de Concentrações de Sulfato de Alumínio e Poliacrilamida Obtidas pelo Planejamento Experimental

Após a análise dos resultados obtidos nos itens 4.3.1 e 4.3.2, procedeu-se este estudo, para verificar se ocorreria reprodutibilidade dos resultados, ao empregar as mesmas condições experimentais do melhor resultado do planejamento (pontos experimentais- E9 a E11) e do ponto otimizado obtido teoricamente.

O comparativo dos resultados encontrados no PCC e no ponto otimizado com a sua respectiva reprodutibilidade (repetição) estão apresentados na Tabela 4.12.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.12, verifica-se que houve reprodutibilidade dos resultados em termos de IVL quanto de SOUR. Estes resultados eram esperados, uma vez que estes experimentos (repetição) foram realizados em condições próximas aos experimentos 9 a 11.

Tabela 4.12- Comparativo dos resultados de IVL e SOUR nas condições experimentais do ponto central (E9 a E11) e do ponto otimizado (P_{ot})

Experimentos	IVL (mL/g)	SOUR (mg O ₂ /g SVS por h)
E9 (CSA= 200 mg/L e CP= 1,6mg/L)	47,5 ± 1,0	50,6 ± 1,0
E10 (CSA= 200 mg/L e CP= 1,6 mg/L)	42,0 ± 3,0	49,7 ± 1,5
E11 (CSA= 200 mg/L e CP= 1,6 mg/L)	45,9 ± 2,0	48,9 ± 1,3
R11 (CSA= 200 mg/L e CP= 1,6 mg/L)	46,5 ± 1,0	47,8 ± 1,0
P _{ot} (CSA= 160,497 mg/L e CP= 2,287 mg/L)	41,2 ± 1,5	49,9 ± 1,1
R _{pot exp} (CSA= 160,497 mg/L e CP= 2,287 mg/L)	40,7 ± 1,0	48,9 ± 1,0

Obs* IVL (g/L)- índice volumétrico de lodo; CSA- concentração de sulfato de alumínio, CP- concentração de poliacrilamida, E9 a E11- condições experimentais definidas pela matriz do planejamento composto central (pontos centrais 9 a 11), R11- repetição das condições experimentais do ponto central, P_{ot} – condições experimentais definidas teoricamente, a partir da implementação do algoritmo (ponto otimizado) e R_{pot exp} – repetição das condições experimentais do ponto otimizado aplicando o algoritmo.

A título de economia de processo outro ponto a ser avaliado é concentração de sulfato de alumínio de 230 mg /L e zero de poliacrilamida. O valor obtido para o IVL e o SOUR foram de 65,3 mL/g e 40,1 mg O₂/g SVS por h respectivamente, mostrando que ocorreu um aumento no IVL e redução no SOUR. Porém novamente o valor do IVL encontra-se abaixo do recomendado na literatura. Por outro lado conforme mostra os testes preliminares valores maiores de sulfato de alumínio aumentam o IVL para próximo de 100 mL/g, porém o valor de SOUR é menor do que o encontrado para o cloreto férrico, assim para os próximos testes experimentais foi selecionado o cloreto férrico/poliacrilamida como o coagulante/auxiliante.

4.4 – Análise dos Resultados no Reator RBS

Esta etapa foi realizada com o objetivo de determinar o comportamento dos microrganismos quando submetidos ao sistema de reator RBS. Este comportamento foi verificado por meio dos resultados de crescimento celular, remoção de TPH e SOUR.

O coagulante/auxiliante utilizado neste estudo foi a concentração otimizada obtida no 1º planejamento (cloreto férrico e poliacrilamida) que apresentou melhores resultados de sedimentabilidade em comparação ao obtido utilizando sulfato de alumínio e poliacrilamida do 2º planejamento. Foi utilizada a concentração do ponto otimizado nas concentrações de 200 mg/L de cloreto férrico 1,3 mg/L de poliacrilamida.

Os experimentos foram monitorados ao longo de 4 ciclos de operação (de acordo com o item 3.10). Os resultados de remoções de TPH destes ciclos estão apresentados na Figura 4.17. De acordo com esta figura pode-se observar, que após o 1º ciclo (sem adição de coagulante/auxiliante) houve um aumento na remoção de TPH, ao final de cada ciclo (3 dias de processo). Isto sugere, que a utilização do par coagulante/auxiliante (cloreto férrico/poliacrilamida) nas concentrações otimizadas promoveu maior sedimentabilidade dos microrganismos a cada ciclo, que pode ter sido responsável pelo aumento na remoção observada.

Problemas com a sedimentabilidade desta cultura foi observada por Vieira (2008), no processo de biodegradação do mesmo tipo de efluente contaminado. Em seu trabalho Vieira conseguiu após a otimização das concentrações de nitrogênio e fósforo, velocidade de agitação e intervalo de aeração uma remoção de 76% decorridos 3 dias de operação. Se compararmos este resultado com os resultados mostrados na Figura 4.17, pode-se verificar que após a adição do coagulante/auxiliante ao efluente (nas mesmas condições experimentais adotadas por Vieira (2008)) houve um aumento crescente na remoção de TPH e foi obtido valores de remoção superiores a 76%, após os ciclos. Além disso, verificou-se também o aumento na concentração de SSV.

Os resultados obtidos nos 4 ciclos sugere que o aumento verificado na remoção, pode estar relacionado ao aumento na sedimentabilidade do lodo a cada ciclo, e também à adaptação dos microrganismos envolvidos na biodegradação as condições do processo, com a presença do coagulante/auxiliante, tornando-os mais aptos a consumir o TPH a cada novo ciclo. Lee et al (2008) em seus experimentos de desnitrificação de efluente empregando lodos ativados e utilizando um sistema de reator batelada seqüencial obteve valores remoção de DQO de 90,7%; 91,1%; 91,9%; 92,1% e 92,2% para corridas de 1 a 5.

A Figura 4.18 mostra os resultados de SSV ao final de cada experimento. Pode-se observar por esta figura, que a concentração de SSV estava inferior a 1500 mg/L no primeiro ciclo e com a adição de cloreto férrico e poliacrilamida a concentração de SSV aumentou para 2500 mg/L no 5º ciclo. Além disto, observa-se que no 4º ciclo foi obtido o valor máximo na concentração de SSV (2800 mg/L). Assim o aumento na concentração de biomassa justifica o aumento na remoção e a hipótese levantada anteriormente da aclimação do lodo a cada ciclo do reator.

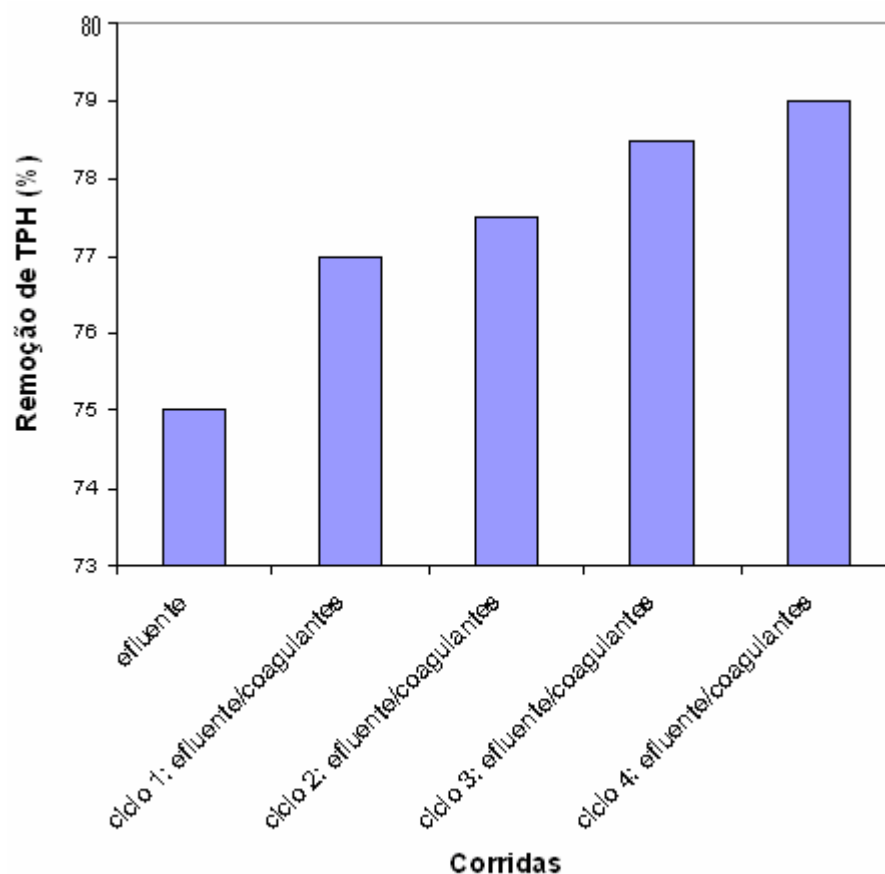


Figura 4.17 – Valores da remoção de TPH em relação aos ciclos

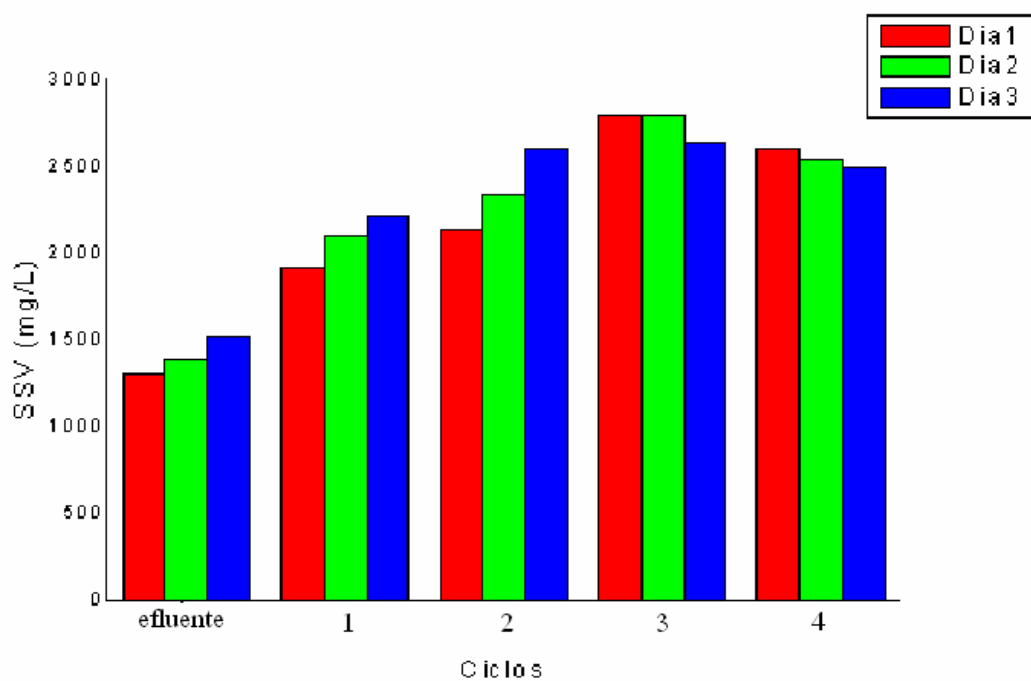


Figura 4.18 – Valores de SSV em relação aos dias corridos

Nota-se na Tabela 4.13 que houve uma redução no consumo de SOUR a cada ciclo, este fato pode estar relacionado com a adição de cloreto férrico e poliacrilamida em cada etapa, pois os flocos eram destruídos durante a biodegradação devido a agitação vigorosa. Esta 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. Porém, a redução do SOUR não comprometeu a remoção e nem o crescimento da biomassa, conforme mostra as Figuras 4.17 e 4.18. O aumento na remoção de hidrocarbonetos, no crescimento celular e a redução na concentração de SOUR a cada ciclo, pode estar relacionado a adaptações no metabolismo microbiano que refletiu na diminuição dos valores obtidos nos ensaios do SOUR, pois o reator estava operando com aeração intermitente de 5 minutos a cada 33 horas. Além do mais, com a adição do polieletrólito ocorre o aumento na viscosidade do meio, dificultando o processo de transferência de massa o que pode ter comprometido as medidas de SOUR.

Tabela 4.13 – Valores da taxa específica de consumo de oxigênio para cada ciclo..

	Efluente	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo
SOUR((mg O ₂ /g SVS por h)	58,9±1,0	56,4±1,1	54,6±0,9	51,9±0,8	48,1±1,0

4.5 – Cinética

Esta etapa foi realizada com o objetivo de determinar o comportamento dos microrganismos com o tempo, após o reator RBS (item 4.4). Para isto, foram acompanhados os resultados de SOUR, SSV e remoção de TPH.

Os experimentos foram monitorados ao longo de 31 dias. Este tempo foi suficiente para verificar a estabilização da remoção de TPH.

As Figuras 4.19 a 4.21 mostram os resultados de concentração de SSV, remoção de TPH e concentrações do SOUR.

Por meio da Figura 4.19, pode-se observar, que a cinética começou com uma concentração de SSV de 2,5 g/L alcançando uma concentração máxima de SSV de aproximadamente 3,5 g/L em 3 dias de operação e posteriormente ocorreu uma queda na concentração que a partir do 7º dia manteve-se aproximadamente constante em 1,8 g/L, até o vigésimo dia de processo. Após esse tempo nota-se um pequeno aumento na concentração de sólido suspensos voláteis até o vigésimo quinto dia, atingindo o valor de 2,2 g/L, e depois esse valor estabiliza-se até o final do processo (31 dias).

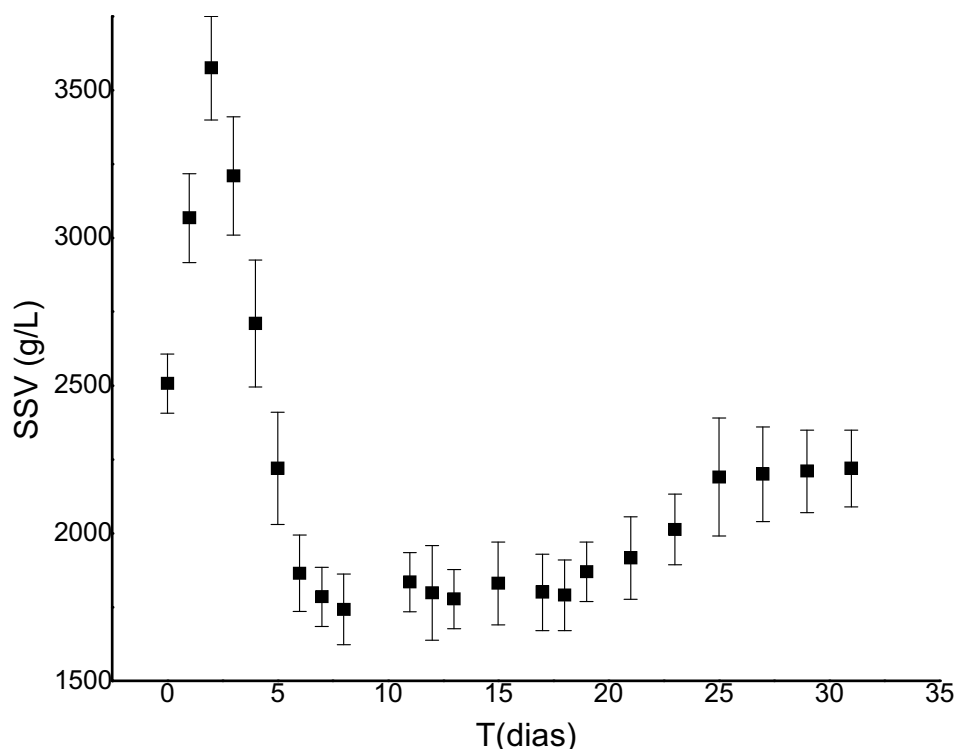


Figura 4.19 – Valores do SSV durante 31 dias de processo.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20, mostram que as maiores taxas de crescimento microbiano e de remoção de TPH foram verificadas nos 3 dias iniciais de processo. Este comportamento indica que a degradabilidade observada foi conduzida predominantemente pela atividade microbiana. Entre o quarto e o sétimo dia de processo a taxa de remoção de TPH foi diminuindo. Este fato pode estar relacionado ao aumento de recalcitrância devido ao esgotamento das frações mais facilmente assimiláveis. Por outro lado a concentração de SSV neste período diminuiu, indicando que houve morte celular, isto mostra que alguns microorganismos presentes na cultura mista não conseguiram alimentar das frações de hidrocarbonetos presentes no efluente e foram eliminados, permanecendo apenas os microrganismos capazes de se alimentar dessas frações. Após o sétimo dia até aproximadamente o vigésimo dia de processo, a remoção de TPH e a concentração de SSV não alteraram. Após esse tempo deve ter ocorrido adaptações dos sistemas enzimáticos dos microrganismos. O posterior aumento na redução de TPH (entre o vigésimo e vigésimo quinto dia) deve ter ocorrido, possivelmente, devido ao consumo dos compostos mais difícil biodegradáveis. No período do sétimo e vigésimo dia, nota-se que o crescimento celular

também permaneceu estável e depois ocorreu um pequeno acréscimo de biomassa, justificando a hipótese levantada anteriormente. Porém, o aumento na remoção, neste último período (após o vigésimo dia de processo) foi pequeno, provavelmente devido a redução de nutrientes do meio e a própria recalcitrância da fonte de carbono.

Oviedo et al (2003) estudaram a evolução de um sistema de lodos ativados em condições de ausência de nutrientes. Nestas condições a concentração de sólidos suspensos caiu de 1,91 g/L à 0,42 g/L, após 21 dias de operação.

No vigésimo quinto dia de processo atingiu-se uma eficiência média máxima de remoção de TPH de $93,5 \pm 1,4\%$, que foi o maior valor obtido nesta cinética, em contraposição aos $73,8 \pm 2\%$ obtidos no planejamento experimental com a mesma cultura mista. Porém o tempo necessário para aumentar a biodegradação de $83,3 \pm 1,3\%$ (sétimo dia) para $93,5 \pm 1,4\%$ no vigésimo quinto dia, foi muito grande, não mostrando ser viável o aumento do tempo de processo para melhorar a biodegradação. Do vigésimo quinto ao trigésimo primeiro dia de processo não há aumento de remoção e nem crescimento celular, mostrando que o processo poderia ser interrompido, pois o tempo de processo já estava muito longo.

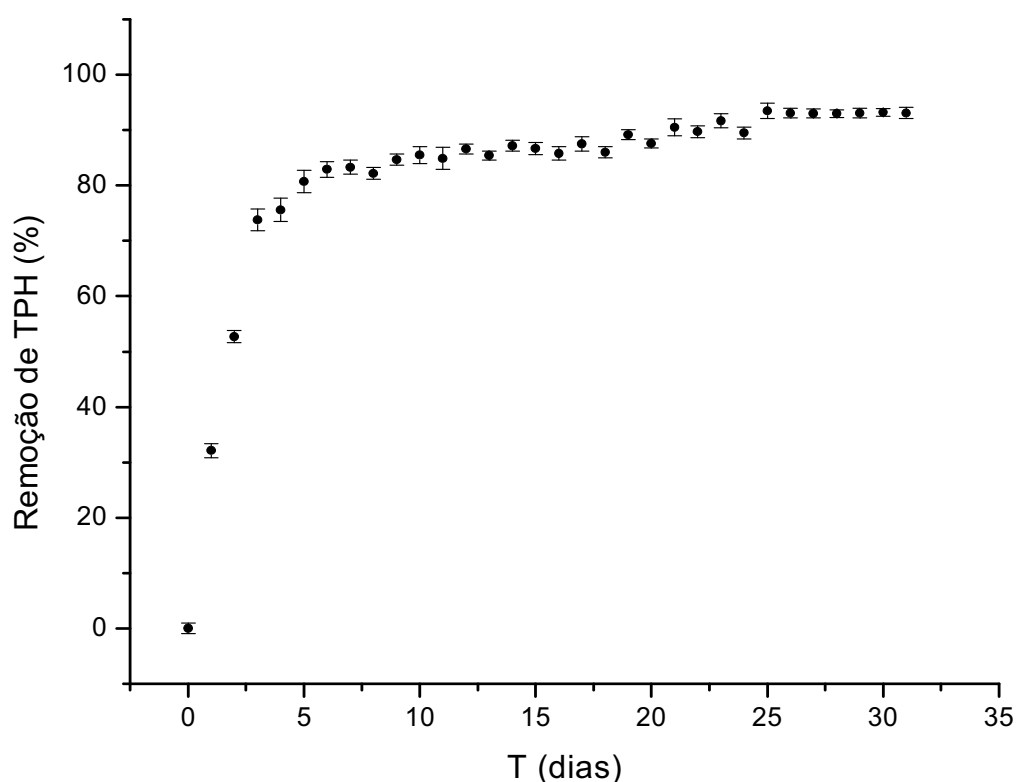


Figura 4.20 – Valores da remoção de TPH em relação aos dias corridos.

Pela análise da Figura 4.21 observa-se que nos 3 primeiros dias de operação o SOUR permanece constante ($46 \text{ mgO}_2/\text{gSSV por h}$) e vai decaindo como tempo de processo chegando a valores de aproximadamente $34 \text{ mgO}_2/\text{gSSV por h}$ em 12 dias de operação. Do décimo segundo dia ao vigésimo a mesma manteve-se estável. Próximo a este período verificou que houve uma redução do SSV e na taxa de remoção de TPH, seguido de posterior estabilização desses valores, conforme Figuras 4.19 e 4.20. Este fato pode ser justificado pela queda na atividade microbiana, conforme mostra a Figura 4.21.

Observa-se que a partir do vigésimo terceiro dia há um aumento no SOUR. Próximo a este período verifica-se também aumento do SSV (Figura 4.19) e da remoção de TPH (Figura 4.20). Este comportamento mostra que estas variáveis (SSV, remoção de TPH e SOUR) apresentaram comportamentos semelhantes. Além disso, observa-se nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 que o aumento na remoção de TPH, de SSV e de SOUR, nos últimos dias de processo foram bastante tímidas

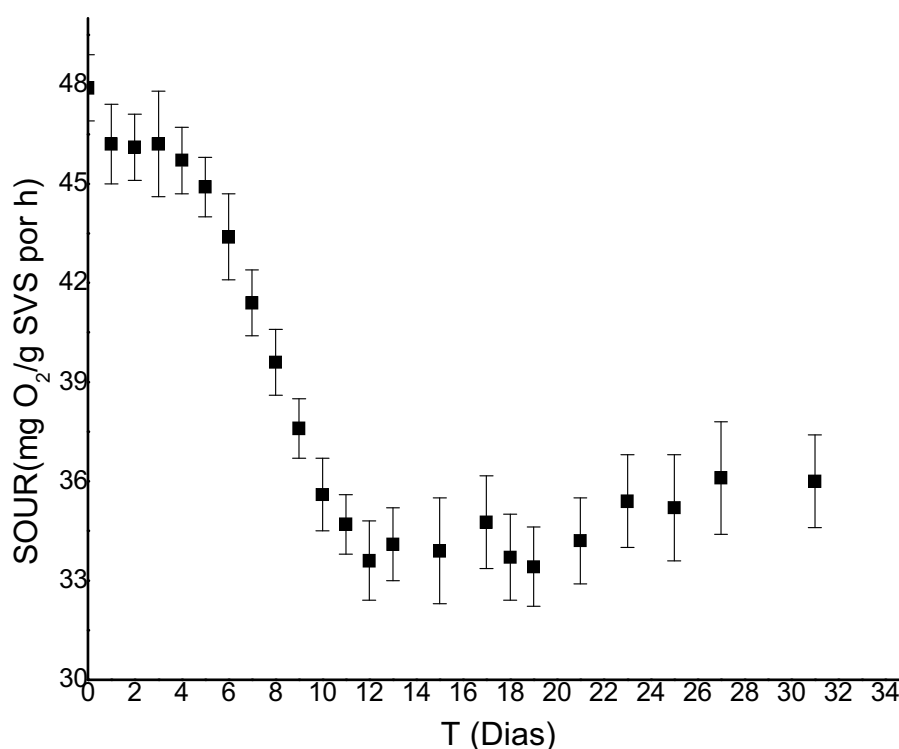


Figura 4.21 – Valores de SOUR em relação aos dias corridos.

4.6. – Caracterização do Efluente Após Tratamento Biológico

Os resultados de caracterização do efluente após o tratamento biológico estão apresentados na Tabela 4.14. Nesta tabela, pode-se observar, que houve redução da carga orgânica após o tratamento com aeração intermitente.

Tabela 4.14 - Caracterização do efluente após tratamento biológico.

Variáveis Medidas	Resultados Antes do Tratamento Biológico (valor min – valor max)	Resultados Após Tratamento Biológico (valor min – valor max)
*TPH (mg/L)	2100 – 3050	360 – 670
*DBO solúvel (mg/L)	500 – 700	500 – 700
Óleos e Graxas (mg/L)	2900 – 4400	860 – 1300
*DQO solúvel (mg/L)	3000 – 4300	660 – 955
Nitrogênio total (mg L-1)	125 – 192	125 – 192
Fósforo total (mg L-1)	125 – 140	125 – 140
*TOC (mg L-1)	2100 – 3050	360 – 670
pH	6,7 – 6,8	6,5 – 7,0

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

A resolução do CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005, no capítulo III sobre as condições e padrões da qualidade da água, na seção II sobre águas doces são observados os seguintes padrões: óleos e graxas estar virtualmente ausente; DBO5 a 20°C até 10 mg/L O2; substâncias que comuniquem gosto ou odor estar virtualmente ausente; fósforo total estar no valor máximo de 0,15 mg/L . Portanto com os resultados obtidos da tabela 4.14 que apresentou DBO5 de 500 a 700 mg/L e fósforo total de 125 a 140 mg/L entre outros parâmetros com valores acima ao dos recomendado pelo CONAMA, este efluente ainda apresenta elevados valores para o lançamento em corpos receptores, sendo necessário um tratamento subsequente para posterior descarte.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1 – Conclusões

Como conclusão deste trabalho, podemos observar as seguintes constatações:

- O sulfato de alumínio na faixa de concentração de 100 a 300 mg/L na presença ou ausência de poliacrilamida não se mostrou eficiente na sedimentação da cultura mista C₁, produzindo IVL máximo de 73,4 mL/g.
- Nos testes preliminares analisando os dados de IVL e de SOUR conclui-se o coagulante cloreto férrico, na faixa de concentração de 100 a 300 mg/L apresentou melhores resultados em comparação ao sulfato de alumínio na sedimentação da cultura mista C₁.
- Aplicando o planejamento composto central (PCC) para as variáveis cloreto férrico e poliacrilamida foi possível determinar a condição de otimização das variáveis estudadas. Nesta condição o SOUR apresentou resultados de 58,255 mgO₂/g SVS por h e o valor do IVL foi de aproximadamente 100 mL/g, na concentração de 200 mg/L de cloreto férrico e 1,3 mg/L de poliacrilamida.
- O planejamento composto central (PCC) para as variáveis de sulfato de alumínio e poliacrilamida apresentou baixos valores no Índice Volumétrico de Lodo. Por esta razão o coagulante/auxiliante utilizado para as próximas etapas foi a concentração otimizada obtida no 1º planejamento (cloreto férrico 200 mg/L e poliacrilamida 1,3 mg/L).
- Com o sistema de reator batelada seqüencial a remoção de TPH aumentou de 75±1,0% para 79±0,5% em cinco ciclos de operação, os sólidos suspensos voláteis aumentaram de 1300 mg/L para 2500 mg/L e houve uma redução no SOUR de 58,9±1,0% para 48,1±1,0% nesse mesmo período.
- Na cinética de biodegradação as maiores taxas de remoção de TPH e de crescimento celular ocorreram até o terceiro dia de processo, mostrando que a degradação dos hidrocarbonetos ocorreram predominantemente pela ação microbiológica.

- O tempo necessário para aumentar a biodegradação de $83,3 \pm 1,3\%$ (sétimo dia) para $93,5 \pm 1,4\%$ no vigésimo quinto dia, foi alto, não mostrando ser viável o aumento do tempo de processo para melhorar a biodegradação.
- O comportamento mostrado no estudo da cinética de remoção de TPH, sólidos suspensos voláteis e taxa específica de consumo de oxigênio, mostraram que para a biodegradação da gasolina e óleo diesel empregando a cultura mista C_1 , em processo com aeração intermitente, a atividade microbiana esta diretamente relacionada com o crescimento da biomassa e a remoção de hidrocarbonetos.

5.2 – Sugestões Para Trabalhos Futuros

Após a análise global dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se para posteriores estudos:

- Estudar a diluição do efluente em água ou em esgoto doméstico visando diminuir a carga orgânica final, mantendo as relações de nutrientes;
- Realizar um tratamento físico-químico, como por exemplo, os Processos Oxidativos Avançados (POA's), após o tratamento biológico, a fim de reduzir a carga orgânica final;
- Avaliar a capacidade de produção de biosurfactantes pela cultura mista;
- Testar o efeito da adição de biosurfactantes no meio, visando a aumentar o contato entre o substrato (contaminante) e os microrganismos, favorecendo a maior degradação dos contaminantes;
- Avaliar a adição intermitente de fertilizantes durante a cinética de biodegradação do efluente, visando a manter a relação nutricional com intuito de aumentar a degradação dos contaminantes;
- Adaptar a cultura mista sob condição aeróbia;
- Sob condição aeróbia, estudar a otimização das condições operacionais como: concentração de nitrogênio, concentração de fósforo e concentração de inóculo, nível de agitação e vazão de ar;
- Adaptar a cultura mista sob condição anaeróbia;

- Sob condição anaeróbia, estudar a otimização das condições operacionais como: concentração de nitrogênio, concentração de fósforo e concentração de inóculo e nível de agitação;
- Avaliar diferentes formas de condução do processo de biodegradação do efluente (batelada alimentada, cíclica e contínua);
- Avaliar o processo com a reciclagem da biomassa após sedimentação para o reator de biodegradação.
- Avaliar o melhor tempo de residência da biomassa no reator.
- Estudar a aplicação de polieletrólito catiônico e não iônico na sedimentação da biomassa.
- Quantificar a biomassa viável no reator RBS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A. L.; WONG, S. S.; TENG, T.T., ZUHAIRI. A.. Opmitization of coagulation-flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, pp. 162-168, 2007.
- ALEXANDER, M. Biodegradation and bioremediation. Academic Press, 302 p, 1994.
- ALEXANDER, M. In: Biodegradation and Biorremediation. Academic Press, 2nd ed., San Diego, Califórnia, 239p, 1996.
- ALVAREZ-COHEN L.; SPEITEL JR, G.E. Kinetics of aerobic cometabolism of chlorinated solvents. *Biodegrad.* v. 12, pp. 105–126, 2001.
- AMUDA, O. S.; AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment . *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, pp. 778-783, 2007.
- ATLAS, R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: environmental perspective. *Microbial Reviews*, v. 45, n. 1, pp. 180-209, 1981.
- ATLAS, R.M. Petroleum microbiology. USA, Mcmillan Publishing, 692p, 1984.
- ATLAS, R.M. Microbiology - Fundamental and applications. 2nd ed. New York - USA, Mcmillan Publishing Co, 1988.
- ATLAS, R.M. Microbial hydrocarbon degradation: Bioremediation of oil spill. 1991.
- ATLAS, R.M.; BARTHA, R. Biodegradation of petroleum in seawater at low temperatures. *Journal Microbial*, v. 18, pp. 1851-1855, 1972.
- BARBOSA, S. R. Tratamento de efluentes em reator de leito fluidizado sequencial em batelada. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federalde Santa Catarina. Florianopolis – SC, 179p., 2004.
- BIELICKA, K.; KACZOREK, E.; OLSZANOWSKI, A.; VOELKEL, A. Examination of biodegradation of hydrocarbons in emulsified systems, *Poblish J. Environ. Stud.* v.11 pp. 11–16, 2002.
- BOOPATHY, R. Factors liminting bioremediation technologies. *Biores. Techn.*, v. 74, pp. 63-67, 2000.
- BOOPATHY, R. Anaerobic Biodegradation of n0, 2 diesel fuel in soil: a soil column study. *Biores. Techn.*, v. 94, pp. 143-151, 2004.
- BORZANI, W. Biotecnologia Industrial. Vol. 1. 1ª Edição. Editora Edgard Blucher. 288p, 2001.

- BOSSERT, I. D.; BARTHA, R. The fate of petroleum in soil ecosystems. In: ATLAS, R.M. (ed.). Petrol. Microb. New York, Macmillan Publishing Co, 1984.
- BROWN, L.R. Oil-degrading microorganisms. Chem. Engin. Progress, October, p. 35-40, 1987.
- CASSIDY, D. P.; HUDAK, A. J.. Microorganism selection and biosurfactant production in a continuously and periodically operated bioslurry. Journal of Hazardous Materials. V. 84, p. 253-264, 2001.
- CERNIGLIA, C. E. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. v. 19, pp. 324-333, 1997.
- CERNIGLIA, C. E.; GIBSON, D. T. Algal oxidation of aromatic hydrocarbons: formation of 1-naphthol from naphthalene by *Agmenellum quadruplicatum* strain PR-6. Biochem. & Biophys. Res. Communic., V. 88, pp. 50-58, 1979.
- CETESB. 2003. Derrames de óleo no mar: aspectos preventivos e corretivos. São Paulo-SP. p 299.
- CHAN, C.H; LIM, P. E. Evaluation of sequencing batch reactor performance with aerated and unaerated FILL periods in treating phenol-containing wastewater. Bioresource Technology. v. 98, pp. 1333–1338, 2006.
- COPELAND, R.A. Enzymes: a practical introduction to structure, mechanism, and data analysis. VCH Publishers, Inc., New York, NY, 1996.
- CUNHA, C.D; LEITE, S.G.F. Gasoline biodegradation in different soil microcosms, Brazil. J. Microbiol. v.31. pp. 45–49, 2000.
- Cybis L. F., Pickbrenner K. Uso de reator seqüencial em batelada para pós tratamento de efluentes de tratamento anaeróbio. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.. P. 1-8., 2000.
- DAVIES, J. S.; WESTLAKE, W.S. Crude oil utilization by fungi, Can. J. Microbia v.25, pp. 146-156, 1978.
- DAVIS, J.W.; MADSEN, S. Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. Chemosp., v. 33, n. 1, pp. 107-130, 1996.
- DEL'ARCO, J. P.; DE FRANÇA, F.P. Biodegradation of crude oil in sandy sediment. Intern. Biodet. & Biodegrad., v. 44 pp. 87-92, 1999.
- DEL'ARCO, J. P.; DE FRANÇA, F.P. Influence of oil contamination levels on hydrocarbon biodegradation in sandy sediment. Environ. Pollut., v. 110 pp. 515-519, 2001.

- DI BERNARDO, L.. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Volume I. BES, Rio de Janeiro.1993
- DORN, P.B.; SALANITRO, I.P. Temporal Biological Assesment of oil contaminated sails before and after bioremediation". Chemosp., v. 40 pp. 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. 33 235–249, 2005.
- GHANDI, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. P.5-46, 2005.
- GIRMA, K.B.; LORENZ, V.; BLAUROCK, S.; EDELMANN, F.T.. Coordination chemistry of acrylamide,Coord. Chem. Rev. 249 pp1283–1293.2005
- GOGOI, B.K.; DUTTA, N.N.; GOSWAMI, P.; KRISHNA MOHAN, T.R. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site, Adv. Environ. Res. v. 7. pp. 767–782, 2003.
- GONZALES, T.; DOMINGUEZ, J.R.; HEREDIA, J.B.; GARCIA, H.M.; LAVADO, F.S.. Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: Evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unitl, Journal of Hazardous Materials. v. 148. pp. 6–14, 2006
- GRADY, C. P. L. Biodegradation: its measurement and microbiological basis. Biotech. Bioeng., v. 27, pp. 660-674, 1985.
- GRISHCHENKOV, V.G.; TOWNSEND, R.T.; MCDONALD, T.J.; AUTENRIETH, R.L.; BONNER, J.S.; BORONIN, A.M. Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions, Process Biochem. v.35. pp. 889–896, 2000.
- GRUIZ, K.; KRISTON, E. In situ bioremediation of hydrocarbon in soil. Journ. of soil contaminat., v. 4 n. 5, 1996.
- GUIDA, M; MATTEI, M.; ROCCA, C. D.; MELLUSO, G.; MERIÇ, S. Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. Desalination. 211,pp 113-127, 2007.
- GUIMARÃES A. P.; CESÍDIO E. H.; MARTINS M. T., AZEVEDO D. C. S.; CAVALCANTE JR C. L. Utilização da técnica de cg/em para caracterização de gasolinas. 2º Cong. Bras. de p&d em Petróleo & Gás, 2004.
- HAWS, N. W.; BALL, W. P.; BOUWER G. J. Modelling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments. Jour. of Contamin. Hydrol. v.82. pp. 255-292, 2006.

- ILORI, M.O., AMOBI, C.J., ODOCHA, A.C. Factors affecting biosurfactant production by oil degrading Aeromonas spp. isolated from a tropical environment, Chemosp., v. 61, pp. 985-992, 2005.
- JAMINSON, V.W.; RAYMOND, R.L.; HUDSON, I.O. Biodegradation of high-octane gasoline. Dev. Ind. Microbial, v. 16, pp. 305-312, 1975.
- JUHASZ, A. L., & NAIDU, R. Bioremediation of high- molecular- weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. Int. Biodet. Biodeg. v. 45, pp. 57-88, 2000.
- KATAOKA, A. P. A. G. Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microorganismos isolados de “landfarming”. Tese de Doutorado – Instituto de Biociências, Unesp – Rio Claro, 2001.
- KREPSKY, N.; SOBRINHO, F. S.; CRAPEZ, M.A.C. Biodetergentes para Limpeza de Petróleo. Revista Ciência Hoje. v. 38, pp.70-73, 2006.
- LAKHA, S.S.; MILLER, M.; CAMPBELL, R.G.; ELAHIMANESH, K.S.P.; HART, M.M.; TREVORS, J.T. Microbial gene expression in soil: methods, applications and challenges, J. Microbiol. Meth. pp. 9–19, 2005.
- LAPINSKAS, J. Bacterial degradation of hydrocarbon contamination in soil and groundwater. Chem. Ind., v. 23, pp. 784-789, 1989.
- LEAHY, J.G.; COLWELL, R.R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbial Review, v. 54, n. 3, pp. 305-315, 1990.
- LEBLANC, L.; FITZGERALD, A. Bioremediation. Striking Successes in spill cleanup, but obstacles remain Off Shore. September, pp. 26-30, 1990.
- LEE, J.K.; CHOI, C.K, LEE, K.H.; YIM, S.B. 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. Bioresource Technology, v. 99, pp. 7788-7796, 2008.
- LETHOMAKI, L.; NIEMELA, S. Improving Microbial Degradation of oil in soil. AMBIO, v. 4, n. 3, pp. 126-129, 1975.
- LIBANIO, M, PEREIRA, M. M.; VORCARO, B. M.; REIS, R C.; HELLER, L. Avaliação do emprego de sulfato de alumínio e do cloreto férrico na coagulação de águas naturais de turbidez média ecor elevada. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. p. 1365-1373.1997

- LIEBERG, E.W.; CUTRIGHT, T.J. The investigation of bioremediation through the addition of macro and micro nutrients in PAH contaminates soil. Intern. Biodet. and Biodeg., v. 44, pp. 55-64, 1999.
- LOVELY, D. R. Anaerobic benzene degradation. Biodegrad, v.11, pp. 107-116, 2000.
- LUCAS, A.; RODRIGUES, L.; VIELASÑOR J.; FERNÁNDEZ, F. J. Kinetics of stored wastewater substrates by a mixed microbial culture. Biochem. Engineer. Journ. v. 26. pp. 191-197, 2005.
- MacGILLIVRAY, A. R.; SHIARIS, M. P. Biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by yeasts isolated from coastal sediments. Applied & Environ. Microb., v.
- MARLISE, S.. Avaliação da Eficiência Do Processo de Flotação Aplicado ao Tratamento Primário de Efluentes de Abatedouro Avícola. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- MARIANO, A. P. Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminados com Óleo Diesel. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, São Paulo, 2006.
- MENDES, C.G.N. Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade do Estado de São Paulo, São Paulo, 1989.
- MEHLMAN, M.A. Dangerous properties of petroleum - refining products. carcinogenicity of motor fuels (gasoline). Teratogenesis, carcinogenesis, mutagenesis, v. 15, pp. 399-408, 1990.
- MELLO, J. M. M. Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2007.
- MESQUITA, A.C. Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, 2004.
- MOERI, E.; COELHO, R.; MARKEI, A. Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas. Aspectos Técnicos Legais e Financeiros. Editora Signus. 219p, 2004.
- MORGAN, P.; WATKINSON, R.J. Assessment of the potencial for in situ Biotreatment of hydrocarbon- contaminated soils. Water Sci. And tech., v. 22, n. 6, pp. 63-68, 1990.
- MUTAIRI, N.Z.; HAMODA, M.F.; GHUSAIN, A. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. Bioresource Technology., v. 95, pp. 115-119, 2004.

- NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactantes: propriedades e aplicações. Revista Química Nova, v.25, pp. 772-776, 2002.
- OLIVEIRA, F.J.S. Biorremediação de Solo Arenoso Contaminado por Óleo Cru. Tese de Mestrado, Escola de Química - UFRJ, 110 p, 2001.
- LOUDOT, J.; FUSEY, P.; ABDELOUAHID, D. E.; HALOUI, S. ROQUEBERT, M. F. Capacités dégradatives des bactéries et de champignons isolés d'un sol contaminé par un fuel. Canad. Jour. of Microb., v. 33, p. 232-243, 1987.
- OVIDO, M. D. C. ; RAMIREZ, J.A.L. ; MARQUEZ, D.S. ; ALONSO J.M.Q Evolution of an activated sludge system under starvation conditions. Chemical Engineering Journal., v. 94, p. 139-146, 2003.
- PAUL, E. A.; CLARK, F. G. Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press. San Diego. p. 340, 1989.
- PATTABI, S.; RAMASAMI, K.; SELVAM, K.; SWAMINATHAN, K. Influence of polyelectrolytes on sewage water treatment using inorganic coagulants. Indian Journal Environmental Protection. V. 20 n7. p. 499-507, 1999.
- PAVANELLI, Gerson. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.
- PELCZAR, M.J.; MILLS, G.L.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. Microbiologia conceitos e aplicações. 2ª edição, v. 1, Makron Books, 1996.
- PIEDADE DÍAZ, M.; GRIGSON, S. J.W.; PEPPIATT, C. J.; BURGESS, J. G. Isolation and Characterization of Novel Hydrocarbon-Degrading Euryhaline Consortia from Crude Oil and Mangrove Sediments. Mar. Biotechnol. v.2, pp. 522–532, 2000.
- PRINCE, M.; SAMBASIVAM, Y. Bioremediation of petroleum wastes from the refining of lubricant oils. Environ. Progress, v. 12, n. 1, pp. 5-11, 1993.
- PROVIDENT, M.A.; LEE, H.; TREVORS, J.T. Select factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds. Journ. of Indust. Microb. v. 12 pp. 379-395, 1993.
- QIAN, J.W.; XIANG, X.J.; YANG, W.Y.; WANG, M.; ZHENG, B.Q. Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentration, Eur. Polym. J. 40 (2004) 1699–1704.
- REARDON, F. K.; MOSTELLER, D. C.; ROGERS, J. B.; DUTEAU, N. M.; KIM, K.H. Biodegradation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures by pure and mixed bacterial cultures. Env. Heal. Perspec. v.110 pp. 1005-1011, 2002.

- REDDY, P.G., SINGH, H.D., ROY, P.K. AND BURUAH, J.N. Predominant role of hydrocarbon solubilization in the microbial uptake of hydrocarbons, Biotechnol. Bioeng. v. 24, pp. 1241-1269, 1982.
- ROBINSON, K.G.; KIM, K.; FARMER, W.S.; NOVAK, J.T. Bioremediation Removes Gasoline Residues. Pollut. Engen. v. 22, n. 8, pp. 76-79, 1990.
- RODRIGUES, A. M.; SALIBY, E. Revista Exame, Melhores e Maiores, 1996.
- ROMANTSCHUK, M.; SARAND, I.; PETANEN, T.; PELTOLA, R.; JONSSONVIHANNE, M.; KOIVULA, T.; YRJALA, K.; ÁTELA, K. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. Environ. Pollut., v. 107, pp. 179-185, 2002.
- SANTOS, H.R.. Aplicação de coagulantes no afluente de reator anaeróbio de leito expandido alimentado com esgoto sanitário. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos- SP. 2001.
- 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. 31 297–304. 2005.
- SENA, R. F. Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Faculdade de Engenharia Química. 2005.
- SIRIANUNTAPIBOON, S.; YOMMEE, S. Application of a new type of moving bio-film in aerobic sequencing batch reactor (aerobic-SBR). Journal Environ. Management, 78, pp. 149-156, 2005.
- SOHRABI, M.; MOGHAREI, A. Some aspects of bioremediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons. Afinidad LVI, 483, Sept-Oct, 1999.
- SOUSA, M. F. V. Q; VILLELA, A. L. S. ; MELO, E. J. V.; SOUZA, M. R.; MELO, B. J. M.; SILVA, P. A. Desenvolvimento de Bioprocesso de Degradação de Óleo Diesel. XVI Simpósio Nacional de Bioprocessos. SINAFERM, Curitiba. 2007.
- SPAIN, J. C. E VAN VELD, P. A. Adaptation of Natural Microbial Communities to Degradation of Xenobiotic Compounds: Effects of Concentration, Exposure Time, Inoculum, and Chemical Structure. Applied and Environ Microb, v. 45, pp. 428-435, 1983.
- SPORMANN, A. M., & WIDDEL, F. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. Biodegrad, v. 11, pp. 85-105, 2000.
- STANDARD METHODS. For the Examination of water and wastewater. 20th Edition, 1998.

- SUTHERLAND, J. B. Detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons by fungi. J. Ind. Microbiol. v. 9, pp. 53-62, 1992.
- TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P.; LEAL, E.S. Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites, Quím. Nova. v.27. pp. 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, pp. 129–135, 2004.
- TRINDADE, P.V.O. Avaliação das técnicas de bioaumentação e bioestimulação no processo de biorremediação solo contaminado por hidrocarboneto de petróleo. Dissertação de mestrado, Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro- RJ, 2002.
- URURAHY, A.F.P.; MARINS, M.D.M.; VITAL, R.; GABARDO J.T.; PEREIRA JR., W. Effect of aeration on biodegradation of petroleum Waste. Rev. de Microb., v. 29. n. 4, 1999.
- VAN HAMME, J. D.; SINGH A.; OWEN, P.W. Recent advances in petroleum microbiology. Microb. and Molec. Biol. Reviews. Dec. pp. 503-549, 2003.
- VENKATESWARAM, K.; HARAYAMA, S. Sequential enrichment of microbial populations exhibiting enhanced biodegradation of crude oil. Can. J. Microbiol., v. 41, pp.767-775, 1995.
- VIEIRA, P. A., VIEIRA, R. B., DE FRANÇA, F. P., CARDOSO, V. L. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. Journ. Hazard. Mat. v. 140, pp. 52-59, 2007.
- VIEIRA, P. A. Biotratamento de efluente contaminado por hidrocarbonetos de petróleo. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. 2008.
- ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration, Sep. Purif. Technol. 32 pp 93–98.2003
- 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. 90 pp 151–158, 2003.
- WIDDEL, F.; RABUS, R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. Environ. Biotechn., v.12, pp. 259-276, 2001.

WONG, S.S.; TENG, T.T.; AHMAD, A.L.; ZUHAIRI, A.; NAJAFPOUR, G.. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. Journ. Hazard. Mat.. v135, p.278-378.2006

Sites visitados:

<http://www.pgt.com.br> : acessado em novembro de 2008.

<http://www.metodista.br/catedracidades/agenda/Folder%20online.pdf>: acessado em novembro de 2008.

<http://www.quimicosabc.org.br/artigos.php?pagina=1>: acessado em dezembro de 2008.

http://www.terra.com.br/istoe/especiais/petrobras6/perfil_do_petroleo.htm: acessado em novembro de 2008, Revista IstoÉ online.

http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html, acessado em dezembro de 2008.

<http://www.tnpetroleo.com.br>. Revista TN Petróleo: acessado em Janeiro de 2009.

<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabCarlos/Cap-5.pdf>. : acessado em janeiro de 2009.

<http://www.cori.unicamp.br/jornadas/completos/ufsm/tratamento%20de%20efluente%20de%20industria%20de%20.doc>. : acessado em janeiro de 2009.

<http://www.quimicosabc.org.br/artigos.php?pagina=1>: acessado em dezembro de 2008.

http://www.terra.com.br/istoe/especiais/petrobras6/perfil_do_petroleo.htm: acessado em novembro de 2008, Revista IstoÉ online.