UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

SÍLVIA PERES DE CASTRO

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DE PROCESSOS BIOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS COM ELEVADA CARGA ORGÂNICA

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/2009

SÍLVIA PERES DE CASTRO

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DE PROCESSOS BIOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS COM ELEVADA CARGA ORGÂNICA

Dissertação apresentada ao Mestrado de Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: Dr. Wilton Silva Lopes
CO-ORIENTADOR: Dr. José Tavares de Sousa

CAMPINA GRANDE
AGOSTO/ 2009

SÍLVIA PERES DE CASTRO

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DE PROCESSOS BIOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS COM ELEVADA CARGA ORGÂNICA

BANCA EXAMINADORA

Profº Dr. Wilton Silva Lopes – Orientador

Profº Dr. José Tavares de Sousa – Co - orientador

Profº Dr. André Luiz Fiquene de Brito – Examinador

Profº Dr. Fernando Fernandes Vieira – Examinador

CAMPINA GRANDE-PB

AGOSTO/2009

Dedico esse trabalho aos meus pais grandes mestres da vida. Obrigada pelo amor incentivo e dedicação.

Aos meus irmãos que de forma direta ou indireta me apoiaram e vibraram com o meu êxito.

AGRADECIMENTOS

***A Deus**, que esteve sempre comigo, sustentando-me nos momentos mais difíceis e compartilhando os momentos de felicidade, fortalecendo-me e concedendo-me a sabedoria de trilhar o caminho até aqui percorrido, por tudo que fui, que sou e ainda serei.*

***Aos meus pais**, Manoel e Severina, por serem o mentor da minha existência, pelos ensinamentos constantes, carinho, suporte e confiança desde o início de minha caminhada.*

***Aos meus irmãos e sobrinhos,** que sempre me incentivaram e acreditaram no meu êxito, e compreenderam a minha ausência.*

***Ao meu orientador,** Wilton Silva Lopes, pela orientação, incentivo e apoio durante a realização da pesquisa.*

***Ao meu co-orientador**, José Tavares de Sousa, pelas sugestões e apoio, durante o desenvolvimento da pesquisa.*

***Aos meus amigos que fiz no mestrado,** pelo companheirismo nos momentos difíceis e nos bons momentos, pelo apoio e encorajamento, amigos que levarei para toda a minha vida, sem esquecer os amigos da EXTRABES, pelo companheirismo.*

***Aos meus amigos** que direta ou indiretamente, participaram de mais uma etapa em minha caminhada, pelo apoio, incentivo e amizade que a mim sempre foi dedicada.*

Àqueles que direta ou indiretamente, deram condições para a realização desse trabalho, que sem dúvida é fruto da cooperação de todos.

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DE PROCESSOS BIOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS COM ELEVADA CARGA ORGÂNICA

RESUMO

A crescente demanda de energia necessária no mundo e a diversidade de produtos obtidos geram diversos resíduos difíceis de serem tratados. A utilização do petróleo e seus derivados causam danos ambientais, estes vêm desde os derramamentos de petróleo e seus componentes até mesmo de efluentes gerados nos mais diversos processos, como em lava-jatos, postos de combustíveis, empresas de transportes públicos e até mesmo em cozinhas industriais. Neste estudo utilizar-se-á tratamento biológico, como uma alternativa para o tratamento desses poluentes, dentre estes tratamentos tem se dois processos básicos para a remoção de material orgânico que foi estudado: os sistemas de lodos ativados e os reatores UASB. O objetivo desse trabalho foi tratar através de processos biológicos, efluentes sintéticos derivados do petróleo, bem como realizar a caracterização físico-química deste efluente oleoso, e determinar comparativamente a eficiência de remoção da matéria orgânica através de processos de biodegradação biológica. Os resultados obtidos foram submetidos a métodos estatísticos: estatística descritiva de distribuição (Box Plot) e análise de variância (ANOVA) fator único, com nível de significância de 5%. O trabalho experimental foi realizado na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários – EXTRABES, localizado no bairro do Tambor na cidade de Campina Grande – PB. Para a realização da pesquisa foram construídos, instalados e monitorados reatores de lodo ativado e UASB em escala de bancada. Os reatores foram alimentados com efluentes sintetizados no laboratório. Com esse procedimento buscou-se tratar biologicamente efluentes com elevada carga orgânica, contendo óleo lubrificante e substâncias surfactantes. Nos tratamentos adotados foi conseguido uma eficiência de remoção significativa, o tratamento aeróbio teve remoções de 23,7 a 32,1%, no tratamento anaeróbio a remoção da matéria orgânica foi de 51 e 42%, o que mostra que o tratamento anaeróbio utilizando o reator UASB teve uma melhor remoção da matéria orgânica, podendo esses tratamentos serem adotados para o tratamento de efluentes oleosos e surfactantes.

Palavras – chave: Tratamento aeróbio. Tratamento anaeróbio. Biodegradabilidade. Efluentes oleosos.

ABSTRACT

The increasing global demand for energy and the diversity of manufactured products generates diverse residues that are frequently difficult to treat or degrade. The utilization of petroleum and its derivatives cause environmental damage via oil spillages and effluents generated by diverse processes such as car washes, petrol stations, public transport companies and even industrial kitchens. In this study a biological treatment was used as an alternative to treat these pollutants, which included two basic treatments to remove organic material: an aerobic process namely activated sludge and an anaerobic process, comprising a UASB reactor. The objective of this work was to treat by biological processes, a synthetic effluent derived from petroleum which characterized physico-chemically, as having oily characteristics, to evaluate comparatively the efficiency of organic matter removal via two different processes of biodegradation. The results obtained were submitted to statistical analysis by Box Plots and ANOVA at a significance level of 5%. The experimental work with bench scale activated sludge and UASB reactors was performed at The Experimental Station for the Biological Treatment of Sewage – EXTRABES in Campina Grande - PB, using effluents synthesized in the laboratory to feed the reactors at elevated loads of organic matter containing lubricating oil and surfactants. The adopted treatments had significant organic carbon removal efficiencies; with values of 23.7 to 32% for aerobic treatment and 42 to 51% with anaerobic treatment thus demonstrating that UASB treatment was the more efficient process and could be adopted for the treatment of oily and surfactant-containing effluents.

Keywords: aerobic treatment, anaerobic treatment, bio-degradation, Oily effluents.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGV Ácidos Graxos Voláteis

AT Alcalinidade Total

BTEX Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

$CaCl_2$ Cloreto de cálcio

CO_2 Gás carbônico

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO Demanda Química de Oxigênio

EXTRABES Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário

$FeCl_3$ Cloreto férrico

g/L Grama por litro

H_2O Água

K Potássio

KH_2PO_4 Fosfato de potássio

L/min Litro por minuto

LAS Linear Alquilbenzeno Sulfonato

$MgSO_4$ Sulfato de magnésio

mg/L Miligrama por litro

mL/L Mililitro por litro

NH_4NO_3 Nitrato de amônia

NTK Nitrogênio Total de Kjedahl

P Fósforo

pH Potencial Hidrogeniônico

STV Sólidos Totais Voláteis

TDH Tempo de Detenção Hidráulica

UASB Reator anaeróbio de fluxo ascendente

% Porcentagem

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema do reator aeróbio (lodo ativado) 28
Figura 2 Esquema do reator anaeróbio (UASB) 31
Figura 3 Boxplot para os valores de pH afluente e efluente nos tratamentos 35
Figura 4 Boxplot para os valores de alcalinidade total afluente e efluente nos tratamentos 36
Figura 5 Boxplot para os valores de AGV afluente e efluente nos tratamentos 37
Figura 6 Boxplot para os valores de N-NTK afluente e efluente nos tratamentos 38
Figura 7 Boxplot para os valores de Fósforo total afluente e efluente nos tratamentos 39
Figura 8 Boxplot para os valores de Potássio afluente e efluente nos tratamentos .. 40
Figura 9 Boxplot para os valores de DQO afluente e efluente nos tratamento 41
Figura 10 Média da eficiência de remoção de DQO em % 42
Figura 11 Boxplot para os valores de pH afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 43
Figura 12 Boxplot para os valores de AT afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 44
Figura 13 Boxplot para os valores de AGV afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 45
Figura 14 Boxplot para os valores de N-NTK afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 46
Figura 15 Boxplot para os valores de Fósforo afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 47
Figura 16 Boxplot para os valores de DQO afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 48
Figura 17 Média da eficiência de remoção de DQO em % 49
Figura 18 Boxplot para os valores de STV afluente e efluente nos tratamento T5 e T6 50
Figura 19 Média da eficiência de remoção de STV em %..... 51
Figura 20 Microscopia do lodo presente no reator UASB 52
Figura 21 Microscopia de Gram do lodo presente no reator UASB..... 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tempos dos ciclos operacionais utilizados nos reatores 28
Tabela 2 Parâmetros operacionais aplicados aos reatores.....29
Tabela 3 Características do lodo utilizado como inóculo 30
Tabela 4 Parâmetros operacionais aplicados ao reator 32
Tabela 5 Características do lodo utilizado como inóculo 32
Tabela 6. Comparação da média de remoção de DQO entre os sistemas aeróbio e anaeróbio 54

SUMÁRIO

RESUMO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 14

3 REVISÃO DA LITERATURA 15
3.1 Poluentes Orgânicos Recalcitrantes 15
3.2 Tratamento Biológico 18
3.2.1 Sistema de Lodos Ativados 19
3.2.2 Reator UASB 21
3.3 Interferência do Petróleo e Biodegradabilidade 22

4 METODOLOGIA 27
4.1 Local 27
4.2 Preparação da Água Residuária Sintética 27
4.3 Tratamento Aeróbio 28
4.3.1 Descrição do Sistema Experimental 28
4.3.2 Tratamentos Estudados 29
4.4 Tratamento Anaeróbio 31
4.4 .1 Descrição do Sistema Experimental 31
4.4 .2 Tratamentos Estudados 31
4.5 Tratamento Estatísticos dos Dados 33
4.6 Exames Microscópicos 34

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
5.1 Tratamento Aeróbio 35
5.1.1 Parâmetros de Controle 35
5.1.2 Nutrientes 38

5.1.3 Material Orgânico 41
5.2 Tratamento Anaeróbio 43
5.2.1 Parâmetros de Controle 43
5.2.2 Nutrientes 46
5.2.3 Material Orgânico 48
5.3 Exames Microscópicos 52
5.1.3 Comparação entre os Sistemas Aeróbio e Anaeróbio para Tratamento de Efluentes Oleosos 53

6 CONCLUSÕES 55

REFERÊNCIAS 56

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução dos processos industriais e o consequente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental. O segmento industrial, normalmente opera processos geradores de subprodutos com elevadas cargas orgânicas, de difícil biodegradação, por vezes não tratados adequadamente são lançados no ambiente. Embora exista uma preocupação universal em se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo.

Os óleos e graxas e as substâncias surfactantes estão comumente presentes nos efluentes gerados, tendo as mais diversas origens. É muito comum a origem destes nas oficinas mecânicas, lava-jatos, postos de gasolina, casa de caldeiras, indústrias diversas, equipamentos que utilizam óleo hidráulico, além de matérias-primas com composição oleosa (gordura de origem vegetal, animal e óleos minerais). Até mesmo os efluentes de empresas de transportes públicos com manutenção de mecânica pesada tem características impactantes. Em geral, os efluentes possuem uma fração apreciável de matéria orgânica pouco biodegradável e tóxica, que os torna nocivos tanto para os seres humanos quanto para biota aquática.

Os lava-jatos são potenciais fontes de poluição, visto que, seus efluentes tem uma quantidade considerável de derivados de petróleo e também de surfactantes. Uma grande parcela dos lava-jatos não faz nenhum tratamento prévio dos seus efluentes. Estes são lançados nos corpos aquáticos ou no solo, causando sérios danos ao meio ambiente.Haja vista que, a maioria dos óleos e graxas presentes nos esgotos não são removidos em estações de tratamento convencionais.

O despejo desses efluentes nos corpos d’água e no solo, tem provocado sérios problemas sanitários e ambientais. Embora mais frequentes nos mares e oceanos, existem registros de vazamento de petroleiros e oleodutos, podendo atingir o lençol freático e as águas subterrâneas. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos

recalcitrantes, sendo que estes são lentamente biodegradáveis. O lançamento de efluentes não pode fazer com que os limites de qualidade estabelecidos para o corpo receptor sejam ultrapassados. Desta forma, são necessárias novas alternativas de tratamento que consigam a remoção da matéria orgânica recalcitrante e/ou tóxica de efluentes com alto potencial poluidor.

O tratamento biológico de águas residuárias é uma alternativa e tem uma grande variedade de processos de tratamento com diferentes formas modificadas de técnicas e controles, visando aumentar a eficiência, reduzir o consumo de energia, diminuir a produção de lodo e a área necessária para tratamento. A remoção do material orgânico presente nos esgotos pode ser executada através de mecanismos que usam métodos biológicos. Distinguem-se dois processos básicos para a remoção de material orgânico: o mecanismo aeróbio, quando o material é oxidado para produtos minerais com a inserção de oxigênio, o que faz com que a matéria orgânica seja mais rapidamente degradada e o mecanismo anaeróbio, que pode se desenvolver quando não há disponibilidade de oxigênio para oxidar a matéria orgânica, essa por sua vez bastante utilizada devido a baixa produção de lodo, baixo custo operacional e produção de energia (metano).

Nesta pesquisa foram utilizados dois processos biológicos: o aeróbio e o anaeróbio. Foram utilizados sistemas de lodo ativado e digestão anaeróbia, especificamente, reator UASB.

2 OBJETIVOS

GERAL

Avaliar a aplicabilidade dos processos biológicos aeróbio e anaeróbio no tratamento de efluentes com elevada carga orgânica, contendo óleo lubrificante e substâncias surfactantes.

ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da quantidade de óleo lubrificante e surfactante no desempenho operacional de reatores aeróbios e anaeróbios;
- Avaliar a influência da adição de nutrientes no tratamento aeróbio dos efluentes;
- Verificar o efeito do pré-tratamento térmico na biodegradabilidade aeróbia do efluente;
- Determinar comparativamente a eficiência de remoção da matéria orgânica através de processos de biodegradação biológica aeróbio e anaeróbio.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluentes Orgânicos Recalcitrantes

Os poluentes recalcitrantes são substâncias que não se degradam ou de difícil degradação. Os impactos ambientais que estas substâncias causam são devido à sua alta toxicidade e a sua baixa biodegradabilidade.

Toda a poluição orgânica seja originada por produtos fisiológicos, ou de origem industrial bioassimilável, apresenta o mesmo tipo de consequências ecológicas. Entretanto, a primeira em geral, apresenta reações microbiológicas, enquanto que a segunda possui componentes bioquímicos. Esses resíduos persistem por muito tempo no meio ambiente, sem sofrer alterações e não desaparecem por mecanismos naturais, o que causa sérios transtornos ecológicos. (SILVA e FAY, 1997).

A toxicidade associada aos efluentes industriais, pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes, sendo que estes não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, onde são posteriormente lançados nos corpos aquáticos receptores. Com a acumulação desses compostos, pode ocorrer à morte de alguns organismos aquáticos, como invertebrados e peixes (LUCAS et al. 2008).

Na natureza, os microrganismos estão expostos a uma grande variedade de compostos orgânicos, entre esses compostos estão os presentes no petróleo e seus derivados. Os hidrocarbonetos aromáticos são reconhecidos por terem um risco à saúde, por sua estabilidade química intrínseca. Ele é bastante recalcitrante aos diversos tipos de degradação e tem toxicidade elevada aos microrganismos vivos (TEJADA et al., 2008).

As maiores dificuldades de se tratar os hidrocarbonetos do óleo é que, além de serem deficientes de nutrientes estes ainda são hidrofóbicos, exigindo o uso de um surfactante para aumentar a disponibilidade dos microrganismos. Mas estes surfactantes provavelmente tem uma toxicidade elevada, poluindo assim o ambiente (CAMEOTRA e SINGH, 2008). Esses surfactantes podem ser utilizados em diversos setores industriais que envolvem desde a ação de detergência até a solubilização e dispersão de fases.

A base desses detergentes é constituída por alguns compostos, dos quais temos: agente umedecedor, que são os tensoativos; agente complexante e uma base para neutralizar os ácidos presentes na solução. Os tensoativos são os chamados surfactantes, compostos orgânicos que diminuem a tensão superficial da água, propiciando a limpeza de superfícies e também emulsionam óleos formando suspensões (COSTA et al, 2007).

Nos últimos anos a aplicação dos surfactantes tem ultrapassado as utilidades clássicas do dia-a-dia como limpeza de materiais, ou mesmo a solubilização de compostos. A participação dos surfactantes é bastante visível em diversos processos como catálise, flotação, lubrificação, permeação de membranas, desnaturação de proteínas, e na encapsulação de drogas. Hoje, os surfactantes são indispensáveis na indústria petroquímica, alimentícia, biotecnológica, cosmética e ambiental (SINGH et al., 2007).

O surfactante mais conhecido e utilizado é o linear alquilbenzeno sulfonado - LAS, este representa um dos principais constituintes dos detergentes sintéticos e pode ser usado em produtos de limpeza doméstica e industrial. O LAS pertence ao grupo dos surfactantes aniônicos. Sua molécula contém um anel aromático ligado à cadeia alquílica de terminação hidrofóbica e ao grupo sulfito de sódio de terminação hidrofílica (DUARTE et al, 2005).

O linear alquilbenzeno sulfonado (LAS) é o surfactante mais consumido no mundo tanto nas indústrias quanto para uso doméstíco. Seu consumo mundial em 2000 foi estimado em 2,5 milhões de toneladas (SANZ et al., 2003). O LAS é um composto xenobiótico, que por causa de seu uso em produtos de limpeza, são predominantes nas águas residuárias domésticas e industriais (LOBNER et al., 2005).

Atualmente, o LAS representa mais de 40% de todo o surfactante utilizado no mundo, portanto, especial atenção deve ser dada a sua ocorrência e destino no ambiente. Esse surfactante é geralmente considerado biodegradável e sua remoção de águas residuárias tem se restringido a tratamentos biológicos convencionais. A presença de LAS em águas residuárias é proveniente de atividades domésticas e pode variar de acordo com seu uso em processos industriais (MANOUSAKI et al., 2004).

Em determinadas condições, o LAS poderá manter-se na água mesmo após o tratamento biológico, principalmente devido à resistência do anel aromático à

degradação (OLIVEIRA, et al., 2009). Um outro fator que pode afetar a degradação de LAS é a temperatura; quando esta for elevada os processos metabólicos e conseqüentemente a degradação ocorre mais rapidamente (LEON et al., 2006).

Muitos estudos sobre a biodegradação do LAS mostravam que o surfactante é amplamente tratado em circunstâncias aeróbias. O LAS é fortemente absorvido ao lodo aeróbio devido seu caráter hidrofóbico. A quantidade de LAS fixado as partículas influenciam significativamente sua aplicabilidade, disponibilidade biológica e toxicidade (DUARTE et al., 2007). Até poucos anos atrás, acreditava-se que o LAS não era degradado por processos biológicos anaeróbios. Mas recentemente vários estudos têm mostrado que essa biodegradabilidade é possível (OLIVEIRA, 2006).

A degradação do LAS envolve a quebra da cadeia alquílica, do grupo sulfonado e finalmente do anel aromático. A etapa final na mineralização do LAS é a abertura do anel aromático. Quando isto ocorre há formação de biomassa, gás carbônico, água e sulfato de sódio. Na degradação biológica do LAS, a etapa mais difícil é a ruptura da ligação do radical alquila com o anel aromático. As bactérias anaeróbias podem utilizar os sulfonados aromáticos como fonte de energia e carbono e como fonte de enxofre. Porém, as etapas da degradação anaeróbia do LAS não são ainda bem definidas (DUARTE et al., 2005).

Como há muitos poluentes, a biodegradação e a eficácia de aplicação de técnicas de remediação são afetadas, mesmo com a existência de microrganismos suficientes e condições ambientais (pH, temperatura) adequadas. A biodegradação desses poluentes se dará até o limite imposto pela disponibilidade dos mesmos. Se os compostos forem hdrofóbicos, como é o caso dos hidrocarbonetos do petróleo e seus derivados, a biodegradação aumenta, se estes estiverem dissolvidos, solubilizados ou emulsificados, pois o transporte para as células microbianas será facilitado. Os surfactantes biológicos e químicos têm auxiliado a biorremediação. (PROVIDENTI et al, 1993). Estes têm grande importância para a biorremediação e como auxílio para estimular a biodegradação de hidrocarbonetos, solubilizam os diversos componentes do petróleo, permitindo assim o aumento do contato dos microrganismos com o substrato e aumentando a área de superfície (ROSATO, 1997).

3.2 Tratamento Biológico

Existem diversos tipos de tratamentos, que geralmente são classificados como: primário, secundário e terciário ou de polimento. O tratamento terciário ou final pode ser de natureza química, física ou biológica. Nesta categoria inclui-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lagoas de polimento, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose inversa (MARIANO, 2005).

Os processos químicos praticados nas refinarias, unidades petroquímicas, indústrias têxteis, indústria de papel, farmacêuticas, cosméticas e curtumes podem vir a contaminar o meio ambiente por acidentes e por descumprimento da lei. Vários processos físicos, químicos e biológicos tem sido propostos para essa descontaminação, já que os poluentes orgânicos podem ser degradados e removidos pelos microrganismos, através de processos biológicos aeróbios ou anaeróbios.

Os sistemas de tratamento biológico de efluentes, busca operar em condições que propiciem a geração de efluentes com baixo nível de matéria orgânica (AMARAL et al., 2008).

O uso de microrganismos no tratamento biológico de águas contaminadas promove importantes mudanças nos processos tecnológicos de tratamentos, como: sorção, acumulação e remediação, pois se mostram excelentes nestas ações, possibilitando a retirada de substâncias consideradas tóxicas encontradas nos rejeitos de atividades industriais de petróleo (PAZ, 2005).

Os métodos físicos e químicos, também são usados para o tratamento de efluentes oleosos mas, estes podem ser ineficazes e inadequados, podendo aumentar a contaminação do ambiente (ADESODUN e MBAGWU, 2008). Por isso faz-se necessário a utilização de outras tecnologias de tratamento das águas residuárias e industriais. Entre as tecnologias disponíveis para o tratamento das águas residuárias que contêm compostos com elevada matéria orgânica, o tratamento biológico é um dos mais vantajosos, pois seu custo é relativamente baixo, quando comparado com tratamentos físico-químicos (OLIVEIRA et al., 2009).

Para Kambourova et al (2003), o tratamento biológico apresenta diversas vantagens, pois a mineralização promove a destruição permanente dos resíduos e

elimina os riscos de futuras contaminações, aumentando o nível de aceitação pública. Além disto, os processos biológicos quando combinados a outros métodos, tais como: físicos, químicos, possibilitam o aumento da eficiência total do tratamento (FEITKENHAUER et al., 2003).

O tratamento biológico é a forma mais eficiente de remoção da matéria orgânica dos esgotos. O próprio esgoto contém grande variedade de bactérias e protozoários para compor as culturas microbianas mistas que processam os poluentes orgânicos. Havendo oxigênio livre (dissolvido), são as bactérias aeróbias que promovem a decomposição. Na ausência do oxigênio, a decomposição se dá pela ação das bactérias anaeróbias. A decomposição aeróbia diferencia-se da anaeróbia pelo seu tempo de processamento e pelos produtos resultantes.

O resultado da decomposição anaeróbia é a geração de gases como o sulfídrico, metano, nitrogênio, amoníaco e outros geralmente, gases malcheirosos. Esses sistemas de tratamento têm a degradação da matéria orgânica realizada por diversas espécies de microrganismos, que fazem utilização do carbono presente no material orgânico dos resíduos como fonte de energia para seu metabolismo. Os organismos mais importantes que participam da decomposição da matéria orgânica no tratamento dos esgotos são as bactérias, protozoários, fungos e algas, dentre estes a mais importante são as bactérias.

No tratamento biológico a eficiência da remoção de surfactantes dependem do método de tratamento empregado. O processo de lodo ativado e o reator UASB são amplamente usados para o tratamento desse tipo de poluentes (MUNGRAY e KUMAR, 2008). Em reatores UASB em escala reduzida foram obtida remoções de 40-80% de LAS. (SANZ et al., 2003).

3.2.1 Sistema de Lodos Ativados

Os processos aeróbios de tratamento de efluentes, são conduzidos por comunidades microbianas heterogêneas, que estabelecem complexas interações ecológicas. A biomassa é constituída de diversas espécies microbianas, incluindo predominantemente bactérias, fungos e protozoários. A respiração aeróbia se baseia na presença de um doador de elétrons, no caso, a matéria orgânica poluente e de um receptor final de elétrons, o oxigênio.

Mediante processos oxidativos no tratamento biológico aeróbio, os microrganismos degradam as substâncias orgânicas e estas são assimiladas como fonte de energia. A remoção de material orgânico no processo aeróbio, emprega uma microflora (biomassa) altamente diversificada, que metaboliza as substâncias orgânicas, levando-as à produtos de metabolismo, tais como: CO_2 e H_2O (MELLO et al., 2006).

A aeração deve fornecer o oxigênio necessário ao desenvolvimento das reações biológicas. A quantidade de oxigênio requerida é em função da idade do lodo e de carga orgânica, dependendo, portanto, da velocidade de crescimento bacteriano e da respiração endógena. Muito oxigênio é consumido nas reações de nitrificação, há a oxidação do nitrogênio amoniacal em nitritos e nitratos. Mas, um ganho de oxigênio acontece ao contrário, nas reações de desnitrificação, quando os nitritos e nitratos são reduzidos para nitrogênio gasoso. O oxigênio consumido nos reatores biológicos é na maioria dos casos fornecido pelo ar atmosférico. Existe um problema de transferência deste oxigênio da fase atmosférica gasosa para a fase líquida e esta é realizada por diferentes tipos de equipamentos.

A alta eficiência do tratamento por lodo ativado é mais evidente quando se observa que atualmente é o sistema de tratamento mais usado para depuração de efluentes sanitários e industriais contaminados de carga orgânica e produtos nitrogenados.

Um dos métodos mais usados no tratamento de efluentes industriais de elevada matéria orgânica é o de “lodos ativados”, no final onde uma população microbiana diversificada age na degradação dos compostos orgânicos em geral. O tratamento biológico de efluentes industriais com culturas puras ou consorciadas, apresenta uma alta eficiência na remoção dos compostos químicos desde que estas estejam adaptadas a esses compostos, dentro do sistema de lodos ativados, para que então possam ter um bom desempenho no tratamento (GONZALEZ et al., 2001).

O sistema de lodos ativados é um dos mais difundidos do mundo e também muito utilizado no Brasil. Sua escolha muitas vezes é feita pela qualidade do seu efluente e pela redução dos requisitos de área (VON SPERLING, 1997).

3.2.2 Reator UASB

Entre as alternativas de tratamento de efluentes, encontra-se o processo de digestão anaeróbia. Este processo se baseia na decomposição biológica utilizando microrganismos, em meio anaeróbio, para a degradação de matéria orgânica. Os principais produtos finais da decomposição são o dióxido de carbono, a amônia e o metano, sendo este último utilizado como fonte alternativa de geração de energia. Além desta, outra grande vantagem do processo anaeróbio comparado com o aeróbio é a sua baixa produção de lodo biológico (METCALF e EDDY, 2003; SOARES E ZAIAT, 2005).

Denomina-se de tratamento anaeróbio de esgotos, qualquer processo de digestão que, resulte na transformação da matéria orgânica biodegradável, na ausência de oxidante externo, com produção de metano e dióxido de carbono, deixando na solução aquosa subprodutos como amônia, sulfetos, fosfatos e metano. O processo anaeróbio é desenvolvido por uma seqüência de ações realizadas pelas bactérias, no qual se têm quatro distintas fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

De acordo com Moraes e Paula (2004) e com Fabiano (2005), os benefícios apresentados pelo tratamento anaeróbio são: ausência de equipamentos sofisticados, menor consumo de energia, gerando custos operacionais menores, produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico sendo utilizável energeticamente; baixa produção de lodo, cerca de 5 a 10 vezes inferior a que ocorre nos processos aeróbios; baixa demanda de área, reduzindo os custos de implantação; possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses, a colônia de bactérias entra em um estágio de endogenia, sendo reativada a partir de novas contribuições; tolerância a elevadas cargas orgânicas e baixo consumo de nutrientes.

As desvantagens apresentadas pelo sistema são: as bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos: a partida do processo pode ser lenta na ausência de biomassa adaptada, alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária. Entre os reatores anaeróbios de última geração, destaca-se o reator anaeróbio de manta de lodo - UASB. O reator UASB, dispensa o uso de materiais de enchimento por desenvolver e reter biomassa concentrada e de alta atividade metanogênica, principalmente em sua parte inferior,

na forma de grânulos e/ou flocos densos, denominada zona de reação ativa. Isso é conseguido por meio de uma seleção interna imposta pela velocidade do fluxo ascendente, tipo de substrato e ainda da Carga Orgânica Volumétrica (COV). Esses fatores levados em consideração desde a partida do sistema permitem o cultivo do lodo. (CAMPOS et al., 2005).

A incorporação de um dispositivo interno de separação sólido/gás/líquido faz também com que o reator trabalhe com elevados tempos de retenção celular (TRC), mesmo com tempo de detenção hidráulica (TDH) baixo. Com o aumento do conhecimento científico do processo anaeróbio, foi possível desvincular o TDH do TRC, utilizando-se TDH de apenas algumas horas e TRC de vários dias (METCALF e EDDY, 2003).

Jordão e Pessôa (2005) relatam que, no início o reator UASB era aplicado exclusivamente a esgotos com alta concentração de despejos industriais específicos.

A principal razão do sucesso do reator UASB deve-se à capacidade de tratamento de efluentes de alta carga orgânica quando comparado com outros sistemas, o que permite o emprego de um tratamento de efluentes econômico e compacto.

3.3 Interferência do Petróleo e Biodegradabilidade

É notável a importância do mercado do petróleo e do crescimento de sua indústria nos dias de hoje. Porém, há uma quantidade considerável de impactos ambientais gerados pela indústria petrolífera (OLIVEIRA et al., 2006). A contaminação por petróleo e derivados tem causado grande preocupação, seja pela freqüência que ocorrem ou pelo elevado potencial poluidor dos mesmos (TIBURTIUS et al., 2004).

A indústria de petróleo vem causando uma série de impactos ambientais, como por exemplo, derivados de petróleo usados para fazer asfalto, combustíveis e lubrificantes, surfactantes, produtos usados em detergentes e material de limpeza, plásticos com múltiplas utilidades, pesticidas, pneus, perfumes, aromatizantes, corantes e pigmentos (COSTA et al., 2007).

A poluição ambiental por derivados de petróleo é um problema de escala mundial, a cada ano tem aumentado a quantidade de resíduos oleosos emitidos

pelas indústrias. Com isso, cresce o estímulo aos estudos de aplicação de microrganismos no tratamento destes resíduos de forma que não altere a qualidade de vida da população, que está intrinsecamente ligada à qualidade ambiental (VANCE-HARROP et al., 2004; URUM et al., 2004).

Um dos problemas que a sociedade moderna tem enfrentado está relacionado com a acumulação de compostos recalcitrantes em solos e águas subterrâneas, resultado de derramamentos acidentais, negligência no momento do descarte ou durante a estocagem de tais produtos derivados do petróleo.

Levando em consideração que o descarte de óleo lubrificante usado ou contaminado para o solo ou cursos de água gera graves danos ambientais e que a combustão de óleos lubrificantes usados gera gases residuais nocivos ao meio ambiente e à saúde pública, todo óleo lubrificante usado ou contaminado deve ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contidos, este deverá ser destinado à reciclagem (CONAMA, 2005).

Apesar das refinarias estarem cientes e atentas às suas responsabilidades com a comunidade, empregando uma variedade de processos para proteger o meio ambiente; o ar, a água e a terra podem ser contaminados pelas diversas operações utilizadas desde a prospecção até o refinamento do petróleo. Estas contaminações podem ser originárias das impurezas presentes na composição natural do petróleo, ou geradas no processamento do mesmo (COSTA, 2003).

A indústria petroleira gera grandes quantidades de resíduos oleosos e viscoso, durante o processo de produção, transporte e refinação. Um dos maiores problemas que impedem a degradação dos hidrocarbonetos do óleo é a deficiência de nutrientes (CAMEOTRA e SINGH, 2008).

Segundo Mariano (2005), as refinarias de petróleo normalmente empregam sistemas separadores de esgotos para separar águas oleosas, águas de processo, águas de chuvas drenadas, águas de refrigeração servida e os esgotos sanitários. Tal separação se faz necessária na medida em que nem todos esses efluentes passarão pelas mesmas etapas de tratamento. A separação também proporciona uma maior economia e maior efetividade ao tratamento dos despejos.

Na América do Sul e na África a contaminação por derivados de petróleo vem se destacando nos últimos anos. Aqui no Brasil, tem sido observado um aumento no nível de contaminação de solos e águas por derivados de petróleo. Na África a

contaminação de águas subterrâneas e do solo com o aumento do óleo mineral e seus subprodutos estão entre as principais causas de poluição na Nigéria (ADESODUN e MBAGWU, 2008).

A principal causa desta contaminação tem sido atribuída aos tanques de estocagem, como resultado de sua corrosão ou de falhas estruturais. Vários estudos têm demonstrado que, a biorremediação pode ser uma tecnologia de baixo custo e limpa para tratar ambientes contaminados. Os métodos físicos e químicos são os mais usados para o tratamento de efluentes oleosos, mas estes são ineficazes e inadequados, podendo aumentar a contaminação do ambiente (ADESODUN e MBAGWU, 2008).

Freqüentemente, há microrganismos naturais (bactérias, fungos) que podem ser encontrados no próprio meio ambiente a ser descontaminado, que são razoavelmente eficazes na remediação da contaminação existente no local. Isto se deve ao fato que essas condições favorecem o crescimento e a adaptação natural de microrganismos capazes de sobreviver na presença dos compostos da contaminação, e mesmo de metabolizar esses compostos durante seus ciclos de vida, utilizando-os como fonte de energia para sua sobrevivência, crescimento e multiplicação.

Os hidrocarbonetos aromáticos são substâncias tóxicas, por isso seu lançamento sem o prévio tratamento traz ameaças ao ambiente e aos seres humanos (AYOTAMUNO et al., 2007). Existe uma enorme variedade de substâncias indesejáveis que podem ser prejudiciais ou tóxicas, mas o tratamento biológico pode ser aplicável.

Devido à elevada diversidade de compostos presentes no petróleo, estudos de remediação de ambientes contaminados por este material e seus derivados tornam-se necessários, visto que se podem encontrar moléculas de fácil e difícil biodegradação (OLIVEIRA, 2001).

O conceito do que é biodegradável tem se ampliado muito, à medida que novos produtos degradadores têm sido desenvolvidos para atuar sobre substâncias até recentemente impossíveis de serem tratadas com eficácia. É o caso dos compostos químicos contaminantes comumente encontrados em áreas contaminadas por compostos orgânicos, como derivados de petróleo (óleo, graxas, combustíveis) e outros compostos amplamente utilizados industrialmente ou em

aplicações comerciais e domésticas. Alguns são produtos químicos muito tóxicos e perigosos.

Manzochi (2001) estudou as atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, como também troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis de Florianópolis (SC), este fez uma alerta que, carregado pela chuva, o material derramado pode contaminar o solo e a água, atingindo tanto rios, como lençol freático e galerias pluviais.

Além dos detergentes e material de limpeza de utilização doméstica, também os lava-jatos geram uma considerável quantidade de água residuária, contendo detergentes, óleo e outros derivados de petróleo incluindo hidrocarbonetos aromáticos, sobretudo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX); além de algumas substâncias empregadas na limpeza de veículos (COSTA et al., 2007). O maior problema da contaminação por gasolina está relacionado com hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam benzeno, tolueno e xilenos (BTX) (NAKHLA, 2003).

Os hidrocarbonetos de petróleo, (poluentes hidrofóbicos), ficam fortemente retidos na matriz do solo, diminuindo assim sua disponibilidade à remediação (RAIMUNDO e RIZZO, 2000). Quanto mais tempo o contaminante permanecer no local, mais fortemente serão sentidos os seus efeitos. Um exemplo pode ser visto no derramamento de petróleo que contamina áreas costeiras com manguezais. Num processo de diminuição natural, certamente a degradação ocorrerá lentamente para permitir que uma flora tão importante possa sobreviver. Resultando em danos irreparáveis, esses processos, caso não haja outros fatores externos que possam agilizá-los, são lentos demais, ou não conseguem atingir um grau suficiente de remoção da contaminação. Os hidrocarbonetos do petróleo são biodegradáveis, a biodegradação desse material orgânico pode ser agilizada se forem criadas condições favoráveis para a degradação desses contaminantes (KRIIPSALU et al., 2007).

A poluição por petróleo e seus derivados vem crescendo consideravelmente nos últimos anos e é uma conseqüência inevitável, sendo acarretado pelo enorme volume que este recurso energético é transportado e produzido anualmente. Por ter um caráter hidrofóbico, o petróleo se espalha sobre a superfície da água, formando uma película que impede a troca de gases entre a água e o ar, eliminando toda fauna e flora da superfície das águas contaminadas. Seus compostos mais densos,

como os metais pesados, decantam e os tóxicos entram na cadeia alimentar, acumulando-se nos peixes, moluscos e caranguejos que entram na cadeia alimentar de um ecossistema.

Dependendo da origem do petróleo, da composição química e das propriedades físicas do óleo cru que podem variar demasiadamente, encontram-se dificuldades para se tratar áreas contaminadas por essa substância (MACEDO et al., 2003).

Após o lançamento no ambiente, o petróleo sofre alterações de suas características originais, devido a fatores físicos, químicos e principalmente biológicos. As transformações físicas e biológicas são reguladas pelas características especificas do derramamento e do ambiente atingido. Assim, o grau de impacto ambiental e persistência do petróleo no ambiente dependem de fatores como: local atingido, tipo e quantidade do óleo que foi derramado, espécies de organismos atingidos, estação do ano, condições climáticas, freqüência e duração da exposição ao petróleo e práticas utilizadas na tentativa de descontaminação, entre outros (SLOAN, 2007).

No contexto da sustentabilidade, busca-se um tratamento biológico para efluentes de indústrias petroquímicas e refinarias de óleo, visando a retirada dos compostos recalcitrantes. Com esta finalidade, torna-se necessário o isolamento, a identificação e a caracterização de microrganismos do efluente petroquímico (BARBOSA, 2007). O óleo e outros derivados de petróleo também possuem substâncias recalcitrantes para o meio ambiente podendo causar vários danos ecológicos e afetar a saúde dos seres humanos (COSTA et al., 2007).

Os efluentes de empresas de transportes públicos com manutenção de mecânica pesada; tem características tão impactantes quanto qualquer efluente industrial. Geralmente, possuem uma fração apreciável de matéria orgânica pouco biodegradável e tóxica. Isto é nocivo tanto para seres humanos quanto para biota aquática (MACHADO et al., 2005).

4 METODOLOGIA

4.1 Local

O trabalho foi realizado nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário – EXTRABES, da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, localizada no Bairro do Tambor na Cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Nordeste do Brasil.

4.2 Preparação da Água Residuária Sintética

O substrato usado na alimentação do reator foi sintetizado com óleo lubrificante (ESSO mograde SAE 40 – Motor oil) e esgoto, foi adicionado ácido sulfônico (linear alquilbenzeno sulfonado) com a finalidade de facilitar a mistura e se obter um substrato mais homogêneo já que, este composto tem como uma de suas propriedades a dispersão das fases, a emulsificação dos constituintes. Em função da adição do ácido sulfônico, o pH do substrato tornou-se impróprio para um tratamento biológico, assim foi necessária a correção do pH com hidróxido de sódio, para que o pH do substrato atingisse valores entre 6,5 e 7,0 unidades.

A biodegradação desses tipos de poluentes é limitada. Eles são hidrofóbicos e sua biodegradação pode ser aumentada se estiverem dissolvidos ou solubilizados, por isso, se faz uso de surfactantes químicos ou biológicos, estes tem um papel importante para a remediação e também como medida auxiliar para estimular a biodegradação dos hidrocarbonetos.

Diariamente para alimentação dos reatores, certa quantidade do substrato (óleo lubrificante + ácido sulfônico) era diluído em esgoto bruto até atingir a proporção desejada para realização do experimento.

4.3 Tratamento Aeróbio

4.3.1 Descrição do Sistema Experimental

O trabalho foi realizado em escala de bancada, utilizando-se reator de bateladas sequenciais com aeração prolongada, os tempos dos ciclos operacionais utilizados nos reatores durante os experimentos estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Tempos dos ciclos operacionais utilizados nos reatores

Ciclos Operacionais	Tempo de Detenção Hidráulica (h)
Enchimento	0,5
Aeração	22,0
Sedimentação	1,0
Retirada do Sobrenadante	0,5

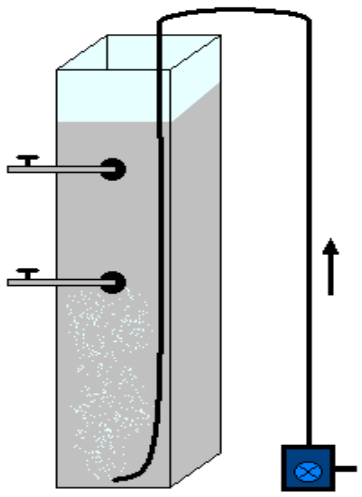


Figura 1 Esquema do reator aeróbio (lodo ativado)

Os reatores foram construídos em vidro de 8 mm de espessura, com dimensões de 15 cm x 15 cm x 40 cm, perfazendo um volume total de 9,0 L. Durante os experimentos foi utilizado um volume útil de 7,0 L em cada reator, o volume

restante foi deixado para evitar derramamentos causados pela turbulência, devido à aeração do material dentro do reator.

Cada reator possuía volume útil de 5,0 L (substrato) e 2,0 L de volume morto (lodo) que permanecia no fundo do reator para a partida de cada ciclo. O sobrenadante era retirado através de uma torneira localizada na lateral do reator.

O oxigênio foi introduzido nos reatores através de aeradores de aquário que forneciam ar atmosférico com uma vazão de 2,0 $L.min^{-1}$. Esta vazão garantia uma concentração média de oxigênio dissolvido no substrato dos reatores de aproximadamente 3,0 mg $O_2.L^{-1}$.

4.3.2 Tratamentos Estudados

O tratamento aeróbio foi dividido em três etapas. Na primeira foi investigado a influência da quantidade de óleo lubrificante, utilizado na preparação da amostra sintética, no desempenho do reator aeróbio em termos de remoção de material orgânico. Na segunda etapa foi investigada a influência da adição de nutrientes ao substrato e, finalmente na terceira etapa foi avaliada a influência do pré-tratamento térmico do substrato sobre a remoção do material orgânico nos reatores aeróbios. Na tabela 2 estão apresentados os parâmetros operacionais que foram aplicados aos reatores durante a alimentação e monitoramento do sistema experimental.

Tabela 2. Parâmetros operacionais aplicados aos reatores

Parâmetro	Tratamento 1 (T1)	Tratamento 2 (T2)	Tratamento 3 (T3)	Tratamento 4 (T4)
Óleo Lubrificante (%)	0,05	0,10	0,10	0,10
Surfactante (%)	0,05	0,10	0,10	0,10
Esgoto (%)	99,9	99,8	99,8	99,8
Inóculo (L)	2,0	2,0	2,0	2,0
Nutrientes	Sem	Sem	Com	Sem
Pré-tratamento térmico	Sem	Sem	Sem	Com

O tratamento 1 tem concentração de 0,05% de óleo lubrificante e surfactante, o tratamento 2 tem a concentração de 0,10% de óleo lubrificante e surfactante. No

tratamento 3 com concentração de óleo lubrificante e surfactante de 0,10% foi adicionado uma solução de nutrientes, a solução utilizada foi o meio mineral de Bushnell Hass Broth que apresentava a seguinte constituição ($MgSO_4$ - 0,2 $g.L^{-1}$; $CaCl_2$ – 0,02 $g.L^{-1}$; KH_2PO_4 – 1 $g.L^{-1}$; NH_4NO_3 – 1 $g.L^{-1}$; $FeCl_3$ – 0,05 $g.L^{-1}$). A solução de nutrientes era adicionada durante a preparação do substrato na proporção de 10 mL/L (solução de nutrientes/substrato). No tratamento 4 com a concentração de óleo lubrificante e surfactante de 0,10%, o substrato foi submetido a um tratamento térmico antes da alimentação do reator. Neste pré-tratamento térmico o substrato foi autoclavado a uma temperatura de 120ºC durante uma hora.

Antes da partida, todos os reatores foram inoculados com 2,0 L de lodo aeróbio proveniente de um sistema de lodos ativados que tratava água residuária doméstica, cuja caracteristicas estão apresentadas na Tabela 3. O reator era alimentado diariamente, a bomba que fornecia oxigênio era desligada, e após 1,0 h em repouso, tempo necessário para que o lodo se separasse do líquido, o reator era descarregado e alimentado novamente mantendo sempre 2,0 L de inóculo.

As amostras eram coletadas três dias na semana do material afluente e efluente dos reatores. As amostras do material efluente de cada reator foram coletadas no sobrenadante, após o período destinado a sedimetação. Nesta coleta analisou-se os seguintes parâmetros: DQO, pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis, sólidos totais e voláteis, fósforo, potássio e nitrogênio. As análises foram realizadas nos afluentes e efluentes dos reatores, durante todo o período de monitoração e todos os procedimentos de análise obedeceram às normas analíticas preconizadas por APHA (2000). Cada etapa foi monitorada durante quatro meses.

Tabela 3. Características do lodo utilizado como inóculo

Parâmetros	
pH	8,4
Alcalinidade Total (g $CaCO_3$/L)	0,54
Ácidos Graxos Voláteis (g CH_3COOH/L)	0,06
DQO (g O_2/L)	17,4
Sólidos Totais (g/L)	19,1
Sólidos Totais Voláteis (g/L)	12,4

4.4 Tratamento Anaeróbio

4.4.1 Descrição do Sistema Experimental

Para este tratamento foi instalado e monitorado um reator UASB, com 0,15m de diâmetro, altura de 0,50 m e volume total de 8,8L, sendo o volume útil de 8,2L. O reator era alimentado continuamente com o auxilio de uma bomba de pulso e as vazões eram registradas duas vezes ao dia. O reator UASB operou com um TDH de doze horas.

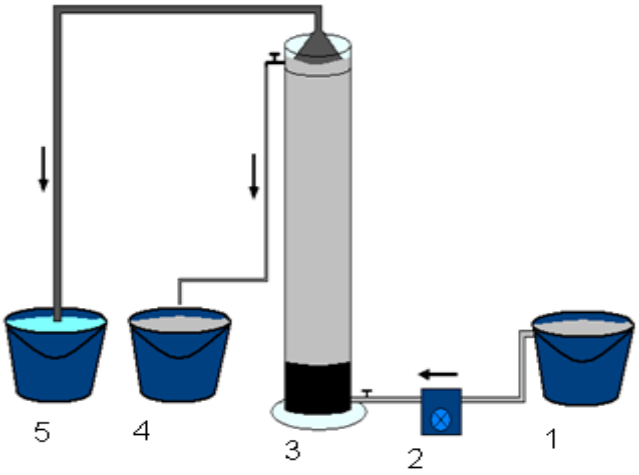


Figura 2 Esquema do reator anaeróbio (UASB)

1 – Recipiente contendo o material afluente
2 – Bomba peristáltica
3 – Reator UASB
4 – Recipiente contendo material efluente
5 – Recipiente contendo água para receber o gás metano produzido pelo reator

4.4.2 Tratamento Estudados

No tratamento anaeróbio foi investigado a influência da quantidade de óleo lubrificante a 0,05 % e a 0,1%, utilizado na preparação da amostra sintética, no desempenho do reator UASB em termos de remoção de material orgânico.

O reator com volume útil de 5,7 L (substrato) e 2,5 L de volume morto (lodo). Tendo uma vazão diária média de 16,4 L e a carga orgânica aplicada média de 9,5 $kg_{DQO}.dia^{-1}.m^{-3}$. Antes da partida, o reator foi inoculado com lodo anaeróbio proveniente de um sistema de reator UASB que tratava água residuária doméstica.

Na tabela 4 estão apresentados os parâmetros operacionais que foram aplicados ao reator durante a alimentação e monitoramento do sistema experimental.

Tabela 4. Parâmetros operacionais aplicados ao reator

Parâmetro	T5	T6
Óleo lubrificante (%)	0,05	0,1
Surfactante (%)	0,05	0,1
Esgoto (%)	99,5	99,8
Inóculo	2,5	2,5

Na tabela 5 estão apresentadas as características do lodo utilizado como inóculo no reator UASB.

Tabela 5. Características do lodo utilizado como inóculo

Parâmetros	Entrada
Sólidos Totais ($g.L^{-1}$)	9,3
Sólidos Totais Voláteis ($g.L^{-1}$)	4,2
Sólidos Totais Fixos ($g.L^{-1}$)	5,0
DQO ($g\ O_2.L^{-1}$)	4,3
Fósforo Total ($g.L^{-1}$)	0,42
pH	8,16
Alcalinidade Total ($g\ CaCO_3.L^{-1}$)	2,4
Ác. Graxos Voláteis ($g.L^{-1}$)	0,57

Durante três dias na semana eram coletadas amostras do material afluente e efluente do reator. Nas amostras coletadas foram analisados os seguintes parâmetros: DQO, pH, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis, sólidos totais e voláteis, fósforo, potássio e nitrogênio. As análises foram realizadas durante todo o

período de monitoração e todos os procedimentos de análise obedeceram às normas analíticas preconizadas por APHA (2000). Cada etapa foi monitorada durante quatro meses.

4.5 Tratamento Estatístico dos Dados

A construção dos gráficos e determinação dos parâmetros estatísticos foram efetuados com o auxílio do programa Minitab 15 Statistical Software, usando a ferramenta Boxplot e Anova – fator único para o teste de variância, adotando-se um nível de significância de 0,05.

O boxplot é um gráfico que fornece uma visualização da distribuição dos dados, além de permitir detectar rapidamente uma possível assimetria dessa distribuição. Sua construção é baseada nas seguintes medidas: mediana, primeiro e terceiro quartis, e nos valores extremos.

- A caixa (“box”) é delimitada pelo primeiro (Q_1) e terceiro (Q_3) quartis. A linha interior da caixa corresponde a mediana (me = Q_2);
- A partir dos limites da caixa, considera-se duas linhas auxiliares que distam 1,5 o intervalo interquartil d = $Q_3 – Q_1$. Essas linhas não aparecerão no gráfico final. Elas servem para caracterizar os valores discrepantes que são os valores menores que $Q_1 – 1,5$ d ou valores maiores que $Q_3 + 1,5$ d. Os valores discrepantes serão representados no gráfico com asterisco (*).
- Os limites do gráfico, representados por uma linha à direita e à esquerda ou acima e abaixo (“bigodes”) da caixa correspondem ao maior e ao menor valores não discrepantes do conjunto de dados.

O teste de uma hipótese é talvez a área mais importante da teoria de decisão.

Para verificar se existiam diferenças entre as respostas médias dos tratamentos realizou-se a análise de variância (ANOVA). O procedimento foi utilizado para inferir se tais diferenças realmente existem a um nível de confiança de 0,95 (95%).

A variância é uma medida de dispersão absoluta das observações. É dada pela soma das diferenças quadráticas das observações em relação a sua média dividida pelo número total de observações.

Para isso foram testadas duas hipóteses: se as médias dos tratamentos foram iguais ou não. O teste se baseia em duas hipóteses.

- H_0: (hipótese nula) – admite que as médias são todas iguais;
- H_a: (hipótese alternativa) – admite que as médias não são todas iguais.

A primeira hipótese H_0, admite que não existam diferenças significativas entre as médias dos fatores envolvidos. Já a segunda hipótese H_a, considera que existe diferença significativa entre as médias e, portanto, elas não são todas iguais.

4.6 Exames Microscópicos

Foram realizados exames de microscopia ótica no lodo do reator UASB, em um aumento de 2000 vezes do material. O microscópio utilizado foi o Leica DM LB, acoplado a câmera Leica DC 200 e ao software Image-Pro plus (versão 4.5.0.19), para visualização e captação das imagens.

Para preparação das lâminas foi utilizado Agar, em seguida colocou-se uma gota da amostra com o auxílio de uma pipeta de Pauster sobre a lâmina, sendo por último, recoberta pela lamínula.

Foram realizados também coloração de Gram. As análises de Gram aconteceram com a intenção de detectar a presença de bactérias pertencentes ao gênero *Clostridium*, na sua maioria Gram positivas, que se colorem de azul violeta. Essas bactérias tem formato de bacilos e são estritamente anaeróbias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados referentes aos dois tipos de tratamento. Inicialmente são analisados os dados obtidos no tratamento aeróbio, em seguida são analisados os dados obtidos no tratamento anaeróbio.

5.1 Tratamento Aeróbio

5.1.1. Parâmetros de Controle

Na figura 3 são apresentados os valores de pH, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

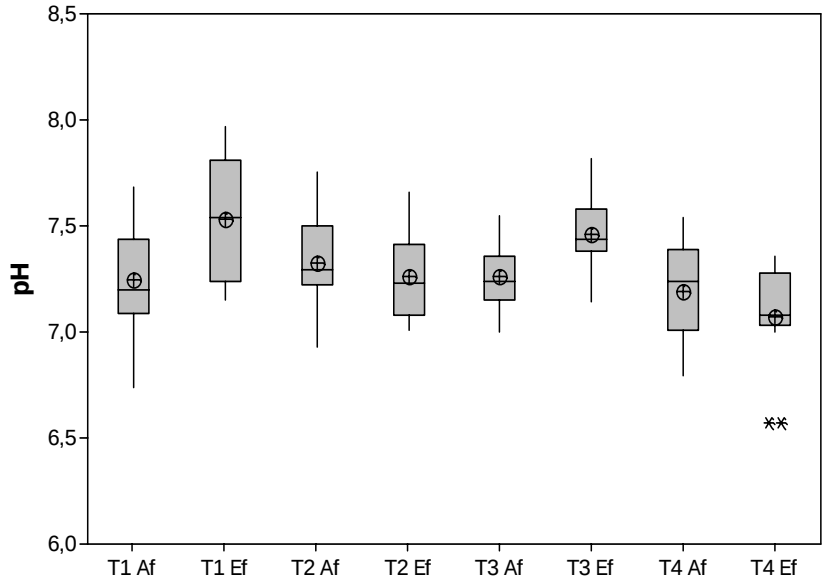


Figura 3 Boxplot para os valores de pH afluente e efluente nos tratamentos

A variação do pH permaneceu na faixa de 7,0 e 7,5 no material afluente e na faixa de 7,2 a 7,8 no material efluente em todos os tratamentos.

Conforme figura 1 observa-se que os valores de pH encontram-se na faixa de 7,0 a 7,5 e, de acordo com Metcalf e Eddy (2003), situam-se na faixa ideal para o crescimento dos microrganismos heterotróficos que consomem matéria orgânica e ao mesmo tempo favorece as reações químicas e bioquímicas que geralmente ocorrem no processo biológico.

Mungray e Kumar (2008), tratando esgoto bruto obtiveram valores de pH de 7,0 a 7,9. Já Cybis et al. (2004), tratando esgoto doméstico em reator sequencial em batelada obtiveram pH estável em torno de 7,0.

Huang et al. (2004), tratando o LAS em efluentes sintéticos e reais em processo de lodo ativado e adicionando uma solução de fosfato, obtiveram pH de aproximadamente 6,8 a 7,0. Enquanto Kriipsalu et al. (2007), tratando esgoto de uma refinaria de petróleo em reator aeróbio constataram uma variação de pH de 7,2 a 8,2. Enquanto que Nievas et al. (2008) tratando efluentes oleosos em um bioreator obtiveram um pH maior que 7,0.

Assim, os valores de pH desse trabalho tiveram uma leve oscilação. Portanto, pode-se entender que o tratamento não foi submetido a grandes variações de pH, ao ponto de comprometer seu desempenho.

Na figura 4 são apresentados os valores de alcalinidade total, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

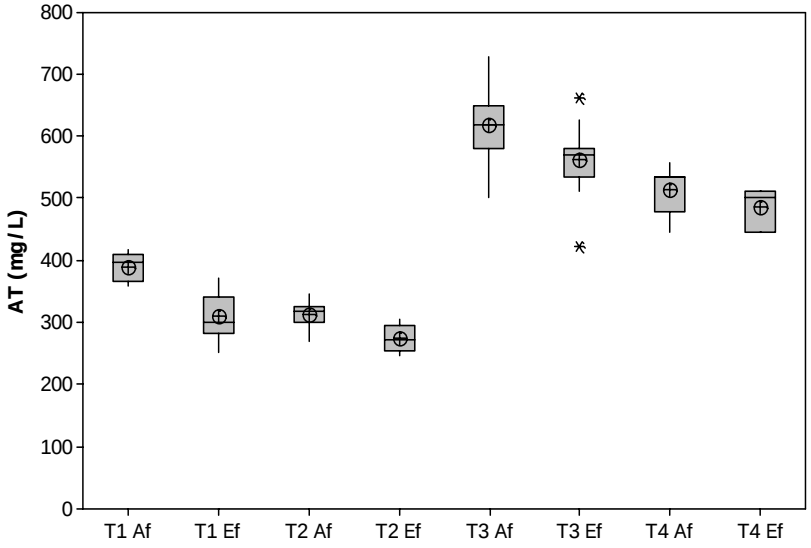


Figura 4 Boxplot para os valores de alcalinidade total afluente e efluente nos tratamentos

Nos tratamentos 1 e 2 os valores da alcalinidade total permaneceram na faixa de 250 a 400 mg.L $^{-1}$, os tratamentos 3 e 4 se mantiveram variando de 450 e 650 mg.L $^{-1}$.

Cybis et al. (2004), tratando esgoto doméstico em reatores em batelada tiveram uma redução de alcalinidade total de 144 a 72 mg.L^{-1}. Nota-se na figura 4 que os valores estão mais elevados, provavelmente devem-se a adição de surfactante e óleo lubrificante na alimentação do reator, a presença da alcalinidade é de grande importância, mantém a capacidade de tamponação garantindo a estabilidade do sistema em operação.

Segundo Van Haandal e Marais (1999), valores de alcalinidade abaixo de 30 mg $CaCO_3$. L^{-1} oferecem riscos de queda brusca do pH nos sistemas de lodo ativado e isso pode inibir a ação dos microrganismos.

Na figura 5 são apresentados os valores de AGV, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

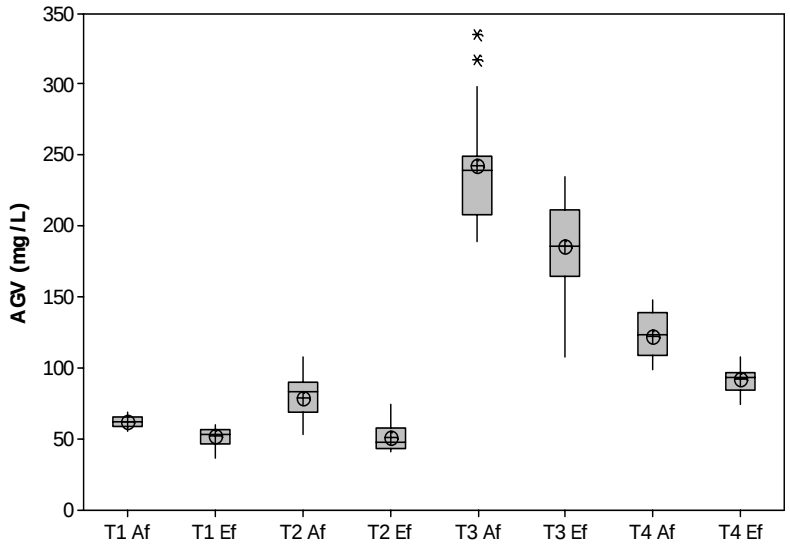


Figura 5 Boxplot para os valores de AGV afluente e efluente nos tratamentos

Nos tratamentos 1 e 2 os valores de ácidos graxos voláteis foi na faixa de 40 a 80mg.L^{-1}, nos tratamentos 3 e 4 estes valores foram mais elevados, variando de 80 a 250mg. L^{-1}.

Durante o monitoramento, observou-se que nos efluentes dos tratamentos, houve um aumento considerável de concentração dos ácidos graxos voláteis no tratamento 3.

5.1.2 Nutrientes

Na figura 6 são apresentados os valores de nitrogênio total kjeldahl , durante o período de monitoramento do sistema experimental.

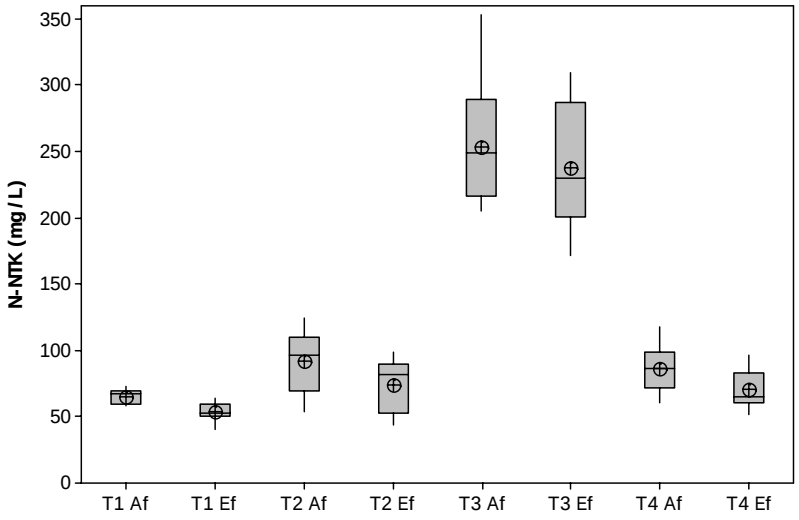


Figura 6 Boxplot para os valores de N-NTK afluente e efluente nos tratamentos

Na figura 6 pode-se observar que nos tratamentos 1, 2 e 4 a concentração de nitrogênio kjeldahl total variou de 50 a 150 mg.L $^{-1}$, no tratamento 3 a concentração variou de 200 a 300 mg. L^{-1}.

Cibys et al. (2004), em seu trabalho usando o RSB para o tratamento de esgoto doméstico, obtiveram remoção de NTK de 38,4 a 4,6 mg.L^{-1} no afluente e efluente, respectivamente. Enquanto Kriipsalu et al. (2007), em seu trabalho, tratando esgoto de uma refinaria de petróleo constataram uma variação de nitrogênio total na faixa de 0,3 a 2.9 mg.L^{-1}.

Na figura 7 são apresentados os valores de fósforo total, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

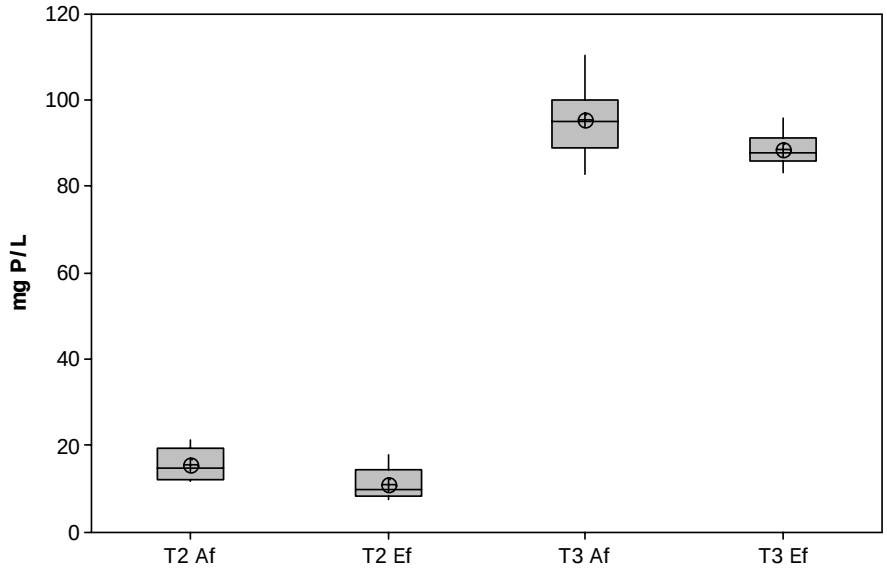


Figura 7 Boxplot para os valores de Fósforo total afluente e efluente nos tratamentos

Na figura 7 é possível observar que no tratamento 2 os valores médios de fósforo total foi de aproximadamente 15 $mg.L^{-1}$, já no tratamento 3 esse valor foi de aproximadamente 90 $mg.L^{-1}$, considerado elevado, mas isso se deve a adição de nutrientes.

Segundo Crapez et al. (2002), são essenciais nitrogênio(N) e fósforo(P) para auxiliar na degradação da matéria orgânica, teoricamente para cada grama de óleo degradado são necessários 150mg de N e 30mg de P. Kriipsalu et al. (2007) tratando esgoto de uma refinaria de petróleo em reatores aeróbio com fluxo de ar controlado, tiveram valores de fósforo total que variaram de 0.13 a 6.7 $mg.L^{-1}$, e a relação entre C:N:P observada foi de 100:10:1 e de 100:14:1.

De acordo com Lettinga et al. (1996), assumindo-se que os nutrientes presentes no esgoto estejam numa forma disponível para as bactérias, a seguinte relação pode ser utilizada, C:N:P = 130:5:1.

Na figura 8 são apresentados os valores de potássio, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

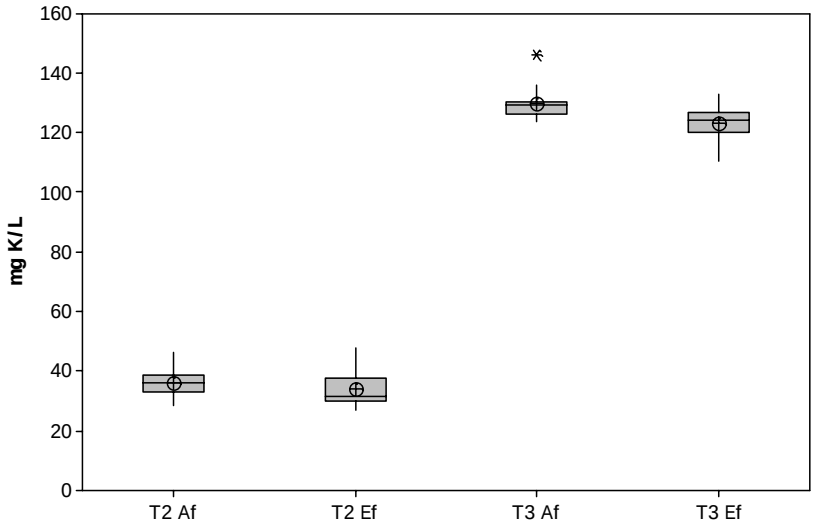


Figura 8 Boxplot para os valores de Potássio afluente e efluente nos tratamentos

Na figura 8 observa-se que no tratamento 2 os valores médios para concentração de potássio foi de aproximadamente 35 $mg.L^{-1}$, no entanto o tratamento 3 o valor manteve-se em torno de 130 $mg.L^{-1}$.

Assim, como a concentração do nitrogênio aumentou a do fósforo também teve um aumento no tratamento 3 em relação ao tratamento 2, devido a adição de nutrientes. A concentração de potássio foi elevada no tratamento 3 em relação ao tratamento 2, tendo uma diferença significativa entre os dois tratamentos, isso já era esperado devido a adição da solução de nutrientes.

Nesse trabalho, a concentração de nitrogênio aumentou no tratamento 3, como também a concentração de fósforo e potássio, em relação aos demais tratamentos como já se esperava, devido a adição de nutrientes. Mesmo não tendo uma grande diferença na remoção, o tratamento 3, onde houve a adição de nutrientes teve um leve aumento na remoção da matéria orgânica.

5.1.3 Material orgânico

Na figura 9, são apresentados os valores de DQO, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

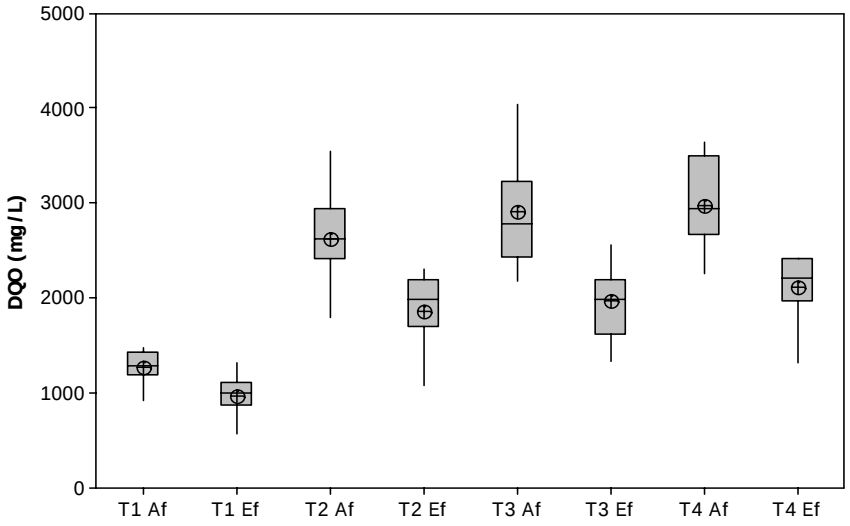


Figura 9 Boxplot para os valores de DQO afluente e efluente nos tratamento

No tratamento 1 o valor médio da DQO foi de aproximadamente 1000 $mg.L^{-1}$, mas nos tratamentos 2, 3 e 4 esses valores tiveram um aumento, tendo uma variação de 2300 a 3500 $mg.L^{-1}$ no afluente e de 1800 a 2200 $mg.L^{-1}$ no efluente.

Esse aumento se deve ao fato da presença de maior concentração de óleo lubrificante e LAS, que no tratamento 1 tinha uma concentração de 0,05%, mas os demais tratamentos receberam a concentração de 0,10%.

Cybis et al. (2004), usando o RSB para o tratamento de esgoto doméstico notaram uma redução de DQO de 257 para 25 $mgO_2.L^{-1}$.

Mungray e Kumar (2008), tratando surfactante observaram uma variação de 222 a 685 mgO_2. L^{-1} na concentração de remoção da matéria orgânica. Huang et al. (2000), tratando em reatores de lodo ativado o LAS com uma concentração de 2 $mg.L^{-1}$ obtiveram uma DQO de 200 $mgO_2.L^{-1}$.

Liwarska-Bizukojc e Bizukojc (2006), tratando surfactantes, obtiveram valores de DQO de 20 a 160$mg.L^{-1}$. Constatou que a remoção de DQO foi 10% mais baixa, devido o surfactante, e disse que esta é causada por alguns intermediários que não

foram biodegradados e restaram no esgoto, assim como por impurezas que possam ter nos surfactantes comerciais atuais.

Viero et al (2008), tratando em sistema de lodo ativado efluentes oleosos, obtiveram valores de DQO de 180 a 1000 $mg.L^{-1}$, em diferentes etapas de tratamento.

Na figura 10 são apresentados os valores da remoção de DQO, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

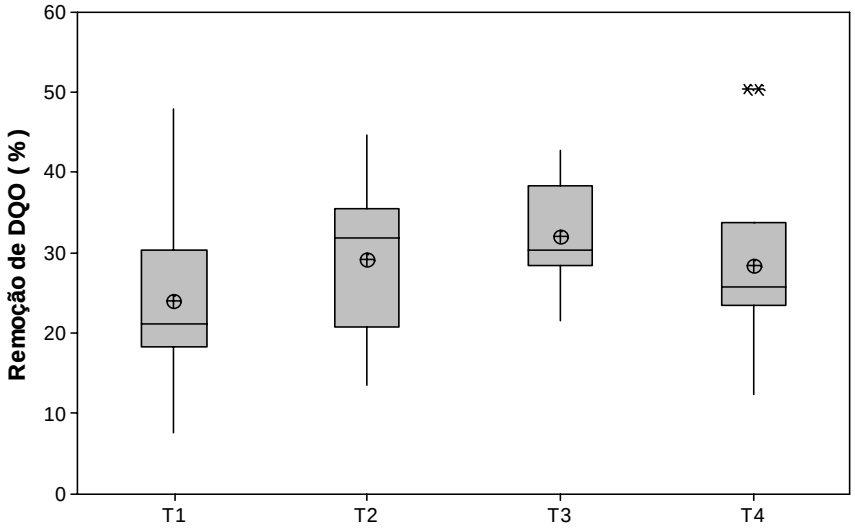


Figura 10 Média da eficiência de remoção de DQO em %

Conforme os dados apresentados na figura 10 observa-se que ocorreu uma pequena remoção na concentração da DQO do substrato nos tratamentos monitorados. Os valores de DQO tiveram uma eficiência de remoção média de 23,7%, 29,2%, 32,1% e 29%, para os tratamentos 1, 2, 3, e 4 respectivamente.

Pode-se notar que no tratamento 3 onde foi adicionado nutrientes, teve uma remoção de matéria orgânica melhor que nos demais tratamentos.

Levando em consideração e comparando esse trabalho aos citados anteriormente, pode-se dizer que, essas concentrações elevadas encontradas sejam em virtude da adição do surfactante e do óleo lubrificante.

Temmink e Klapwijk (2004) tratando LAS em sistema de lodo ativado obtiveram uma remoção de 90% de DQO, utilizando 2 $mg.L^{-1}$ de LAS. Viero et al. (2008) conseguiram uma média de remoção de DQO 15 a 90% nas diferentes etapas de tratamento, isto em se tratando de efluentes oleosos.

A baixa remoção obtida nesse trabalho pode ser atribuída ao fato da adição de alta concentração de surfactante e do óleo que, podem ter inibido a atividade microbiológica durante o processo de biodegradação da matéria orgânica.

Os dados apresentados indicam que apesar da remoção média de DQO nos tratamentos 2, 3 e 4 ser maior que o valor obtido no tratamento 1, os valores não apresentaram diferenças significativas entre si, indicando que os tratamentos atingiram percentagens de remoção de DQO similares.

A análise de variância fator único, aplicada aos dados de remoção de DQO reconheceu a inexistência de diferenças significativas, para esta análise obtive-se o resultado 0,15073 para o p-valor.

Os nutrientes foram adicionados para melhorar a ação das bactérias e aumentar a eficiência de degradação da matéria orgânica. Mas como foi possível observar anteriormente a adição de nutrientes não teve influência, assim como o pré-tratamento térmico e a mudança da concentração do óleo lubrificante e do LAS também não tiveram influência na remoção de DQO, já que os valores de remoção dos tratamentos não diferiram significativamente entre si.

5.2 Tratamento Anaeróbio

5.2.1 Parâmetros de controle

Na figura 11, são apresentados os valores de pH durante o período de monitoramento do sistema experimental.

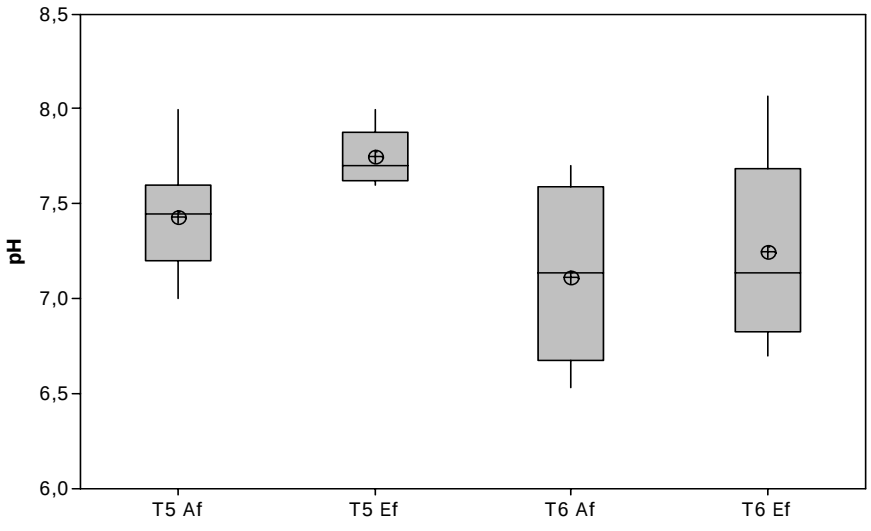


Figura 11 Boxplot para os valores de pH afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

Observa-se na figura 11 que durante a operação do reator UASB o pH afluente e efluente dos tratamentos 5 e 6 mantiveram valores de pH variando de 6,8 a 7,8, respectivamente.

Duarte et al. (2008), tratando esgoto doméstico (sintético) em um reator anaeróbio horizontal obtiveram um pH de 8,16. Tendo uma boa remoção da matéria orgânica.

Sanz et al (2003), tratando LAS em reator UASB tiveram uma variação de pH de 7,2 a 7,4 e de 6,5 a 7,0, nos reatores 1 e 2 respectivamente.

Ji et al. (2009), trataram anaerobiamente efluentes contendo óleo o valor de pH variou de 6,4 a 6,8 nos tratamentos adotados. Nievas et al. (2008) que trataram resíduos oleosos do combustível utilizados em operações normais de navios em um bioreator, obtiveram uma variação de pH de 6,5 a 8,5.

Os valores de pH desse trabalho teve um leve aumento na amostra efluente. Portanto, pode-se entender que o reator UASB não foi submetido a grandes variações de pH, a ponto de comprometer seu desempenho. O pH atua de duas formas principais no processo, diretamente (afetando a atividade de enzimas) ou indiretamente (afetando a toxidade de compostos).

Na figura 12 são apresentados os valores de alcalinidade total, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

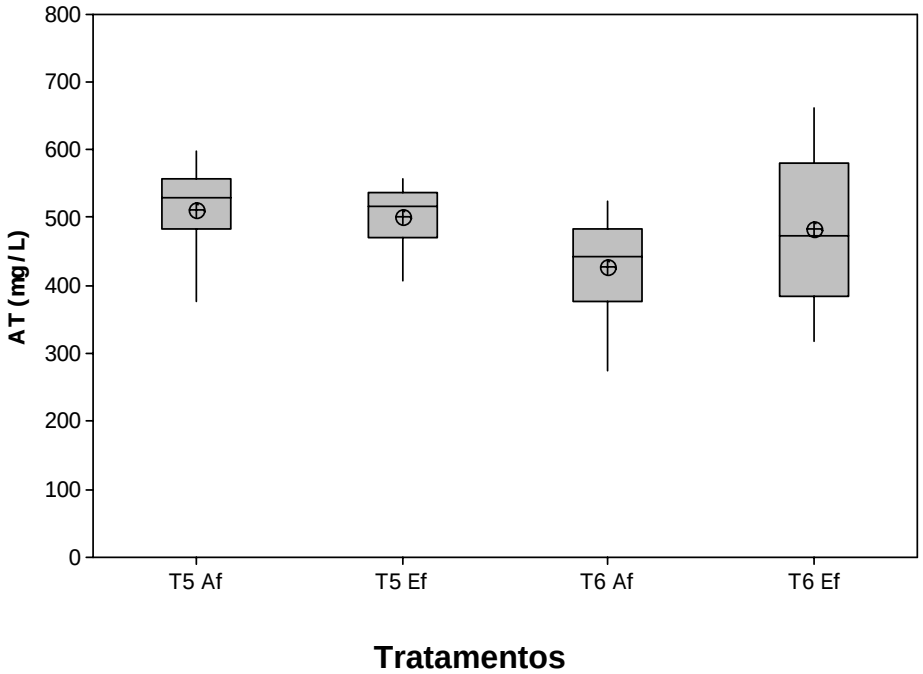


Figura 12 Boxplot para os valores de AT afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

A análise de alcalinidade total no tratamento 5 e 6 tiveram valores aproximados de 500 mg.L $^{-1}$.

Duarte et al. (2008), tratando esgoto doméstico (sintético) em um reator anaeróbio horizontal obtiveram valor de alcalinidade de 320 mg.L^{-1}, ao adicionar o LAS o valor de alcalinidade foi de 308 mg/L^{-1} para uma concentração de LAS de 7 mg.L^{-1} e 222 a 268 mg/L^{-1}, para concentrações de LAS de 14 mg.L^{-1}.

Ao comparar os valores obtidos, observa-se que a alcalinidade teve uma pequena variação, e até um pequeno acréscimo.

Na figura 13 são apresentados os valores de AGV, durante o período de monitoramento do sistema experimental

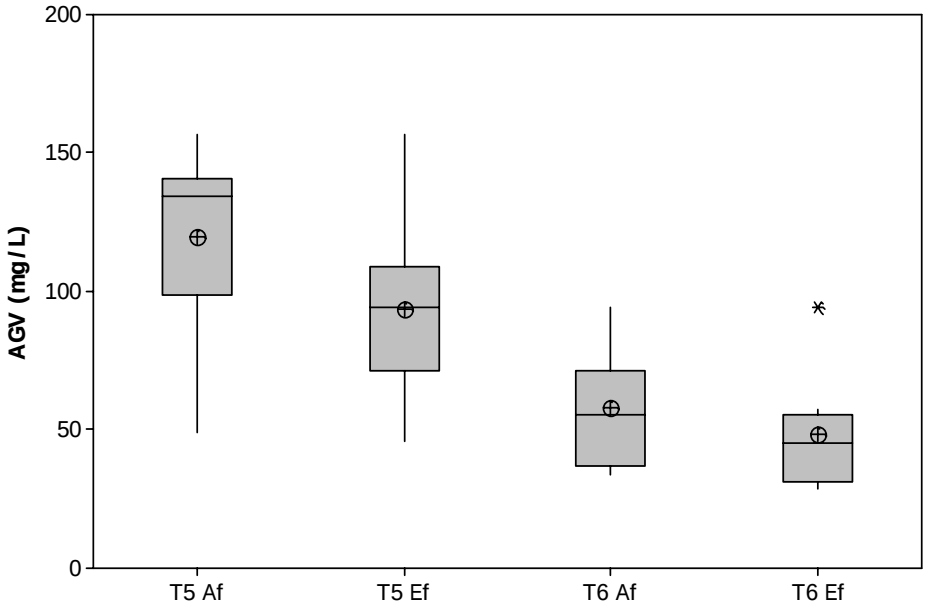


Figura 13 Boxplot para os valores de AGV afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

Os valores de AGV no tratamento 5 permaneceu em torno de 120 mg.L^{-1}, no tratamento 6 estes valores mantiveram-se em torno de 70 mg.L^{-1}.

Duarte et al. (2008), tratando o LAS obtiveram uma produção de ácido para o esgoto bruto menor que 20 mg.L^{-1}, mas com a adição de LAS os valores foram para 12 mg.L^{-1} usando uma concentração de LAS de 7 mg.L^{-1} e de 29 a 33 mg.L^{-1}, para concentrações de LAS de e 14 mg.L^{-1}. Mostrando que adiconando uma

concentração menor de LAS o valor da concentração de ácidos diminuiu e aumentando essa concentração o valor dos ácidos aumentou.

Durante o período do monitoramento, observou-se que houve uma diminuição dos valores dos ácidos graxos voláteis levando em consideração a amostra afluente e efluente, porque na digestão anaeróbia há um consumo de ácidos graxos voláteis, observando-se também que o tratamento 6 teve menores valores.

5.2.2 Nutrientes

Na figura 14 são apresentados os valores de NTK, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

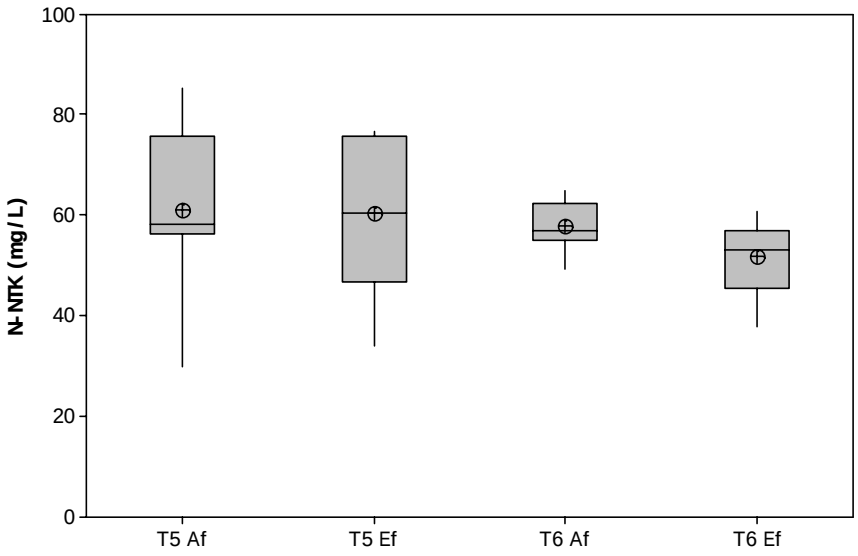


Figura 14 Boxplot para os valores de N-NTK afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

Nos tratamentos 5 e 6 os valores se concentraram na faixa compreendida entre 50 a 70 mgN-NTK.L^{-1}.

Qin et al. (2009), tratando efluentes de petróleo e usando a biorremediação tiveram um valor de nitrogênio total de 406,5 ± 5,7 mg.L^{-1}. Enquanto que Fountoulakis et al (2009), tiveram uma média de nitrogênio de 5.4 g. kg^{-1} e uma relação de C:N de 56:1, enfatizando que a melhor relação seria de 30:1.

Ji et al. (2009), tratando efluentes oleosos obteve uma relação de DQO:N:P de 1200:15:1, ele enfatiza que esta relação é pobre em nutrientes, e para esgoto bruto esta relação é de 300:5:1.

Na figura 15 são apresentados os valores de fósforo, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

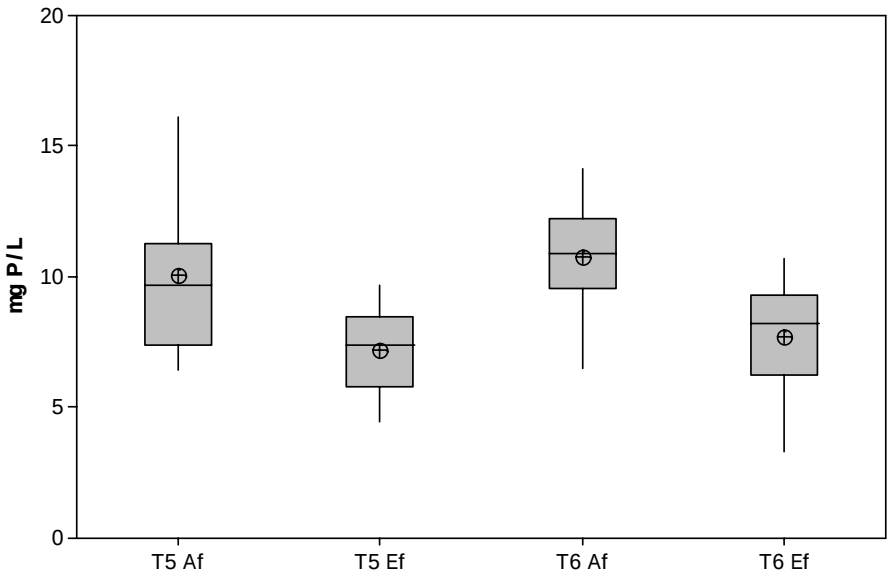


Figura 15 Boxplot para os valores de Fósforo afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

No tratamento 5 o valor médio de fósforo total foi de aproximadamente 9 $mg.L^{-1}$, no tratamento 6 esse valor foi de 11 $mg.L^{-1}$.

Qin et al (2009), tratando efluentes derivados de petróleo constataram que o valor de fósforo era de 232.5 ± 2.3 $mg.\ L^{-1}$. E que este proporcionava uma maior remoção da matéria orgânica.

A concentração do fósforo não teve muita variação se comparar os tratamentos 5 e 6, e houve uma leve redução na concentração do fósforo no efluente.

5.2.3 Material orgânico

Na figura 16 são apresentados os valores de DQO, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

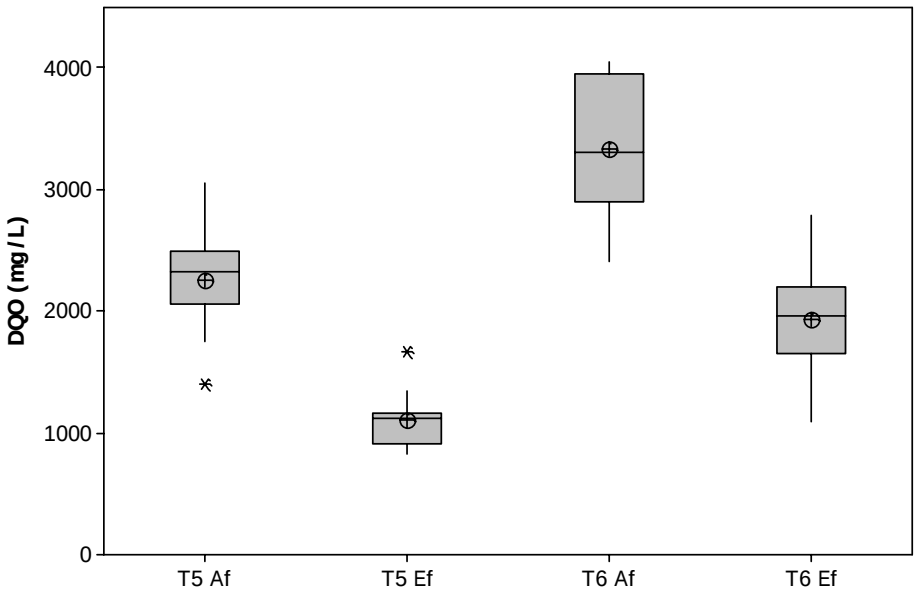


Figura 16 Boxplot para os valores de DQO afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

No tratamento 5 o valor médio de DQO foi de 2200 $mg.L^{-1}$ e no 6 teve um valor médio de 3300 $mg.L^{-1}$ nas amostras afluentes, mas nas amostras efluentes esta variação teve o valor médio de aproximadamente 1100 $mg.L^{-1}$ e 2000 nos tratamentos 1 e 2 respectivamente.

Na figura 17 são apresentados os valores da remoção de DQO, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

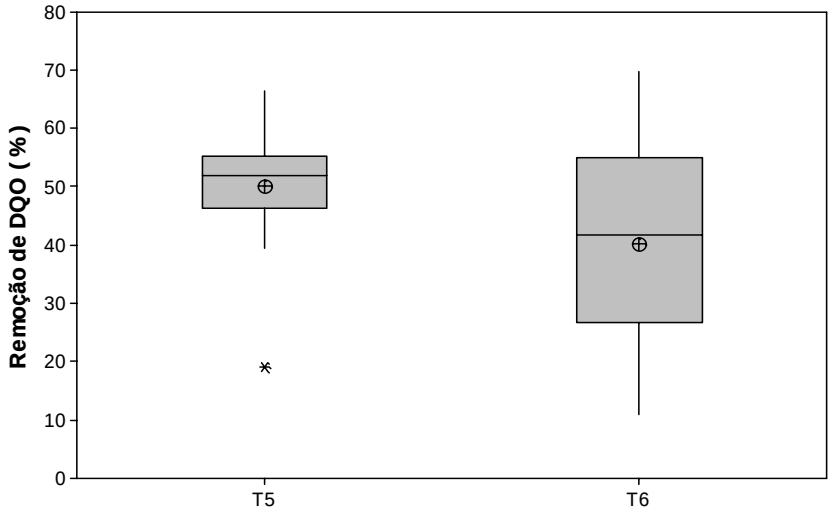


Figura 17 Média da eficiência de remoção de DQO em %

A concentração de DQO no tratamento 6 foi maior que no tratamento 5, isso pode ter ocorrido devido o aumento na concentração de surfactante e do óleo. Tendo uma remoção média de 51% no tratamento 5 e de 42% no tratamento 6.

Foresti (2002), tratando esgoto doméstico num reator anaeróbio, obteve uma remoção de 65 a 80% de DQO. Enquanto Duarte et al. (2008), tratando esgoto bruto em reator anaeróbio horizontal tiveram remoção de 90%, e após a adição de LAS esta remoção passou a aproximadamente 70%.

Sanz et al. (2003), obtiveram eficiência de degradação de LAS na faixa de 64 a 85%, para concentrações de 4 a 5mg.L^{-1}, em reatores UASB inoculados com lodo granular, advindo de reator UASB, usado no tratamento de efluentes de uma fábrica de açúcar de beterraba. De acordo com os autores, o surfactante pode ter sido usado como fonte de carbono e de energia pelas bactérias. Já Almendariz et al. (2001), observaram degradação de LAS de 41% após 250 dias de operação, para concentrações iniciais de 20 e 50 mg.L^{-1}, em reatores UASB compartimentado acidogênico/metanogênico.

Lobner et al. (2005), estudaram a degradação anaeróbia de 10 mg/L de LAS em reatores UASB, operados em condições mesofílicas (37ºC) e termofílicas (55ºC). O inóculo usado foi uma mistura de lodo granular proveniente de fábrica de lactato e lodo digerido do sistema de tratamento de esgoto. Os reatores foram operados por

267 dias com TDH de 2 dias. As remoções de LAS atingiram 40 e 80%, em condições mesofílicas e termofílicas, respectivamente.

Rocha (2003), estudando o impacto de cargas pontuais de derivados de petróleo em reatores UASB, com operação em batelada, tratando esgoto sanitário, obteve uma eficiência de 51% de DQO. No entanto, Ji et al. (2009), tratando anaerobiamente efluentes contendo óleo obtiveram uma remoção de DQO que variou de 30 a 65% durante todo o processo. Pode-se dizer que a adição do óleo lubrificante e surfactante foi um dos principais fatores que interferiu no processo de remoção de matéria orgânica (LOPES et al., 2008).

Pode-se dizer que a remoção foi significativa, mesmo tratando-se de efluentes de alta carga orgânica e de difícil degradação, se levar em consideração os trabalhos citados anteriormente. No tratamento 5 onde tinha a menor concentração de óleo lubrificante e LAS 0,05% a remoção foi de 51%, maior que no tratamento 6 com concentração de 0,10% de óleo lubrificante e LAS que teve uma remoção de 42%.

A análise de variância fator único, aplicada aos dados de remoção de DQO mostrou que não existe diferenças significativas entre os valores obtidos nos tratamentos T5 e T6, visto que o p-valor obtido foi de 0,05324.

Na figura 18 são apresentados os valores de sólidos totais voláteis, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

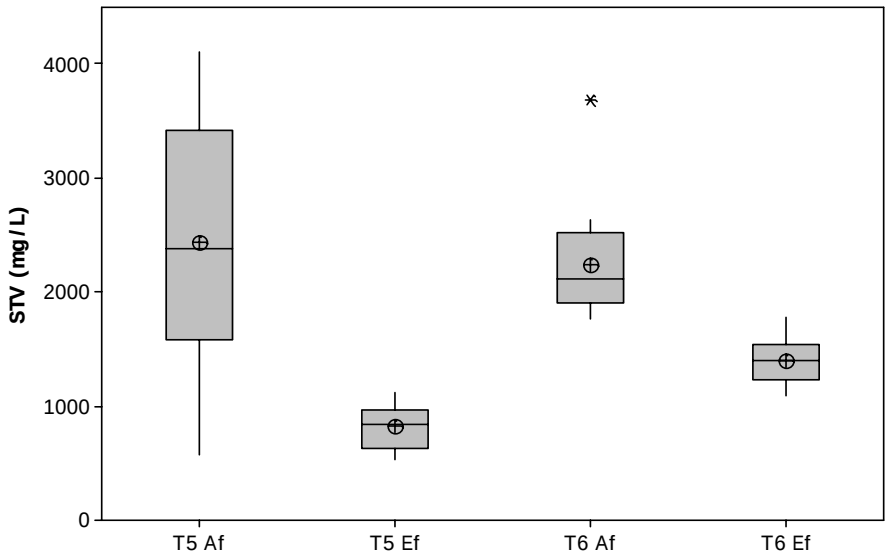


Figura 18 Boxplot para os valores de STV afluente e efluente nos tratamento T5 e T6

Os valores de STV no tratamento 5 foi de 2400 $mg.L^{-1}$ e 823 $mg.L^{-1}$, no tratamento 6 o valor médio foi de 2200 $mg.L^{-1}$ e 1500 $mg.L^{-1}$, nas amostras afluentes e efluentes, respectivamente.

Na figura 19 são apresentados os valores da remoção de DQO, durante o período de monitoramento do sistema experimental.

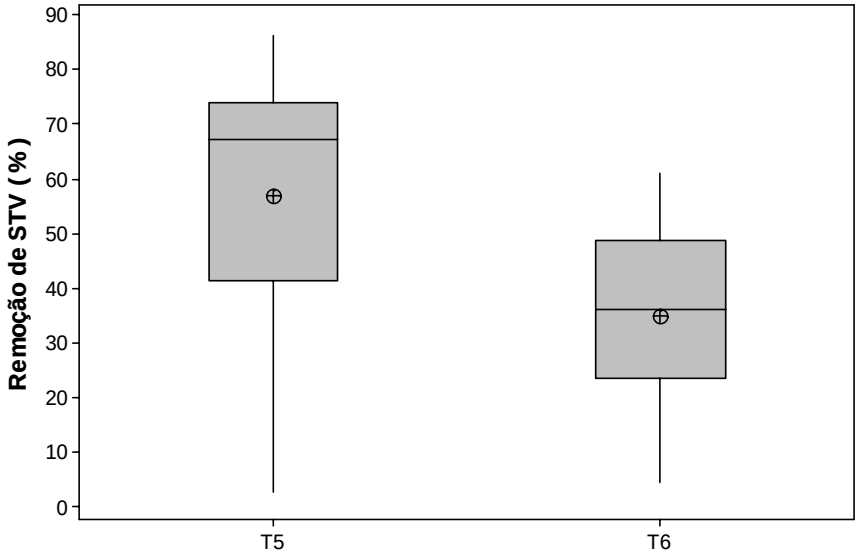


Figura 19 Eficiência de remoção de STV em %

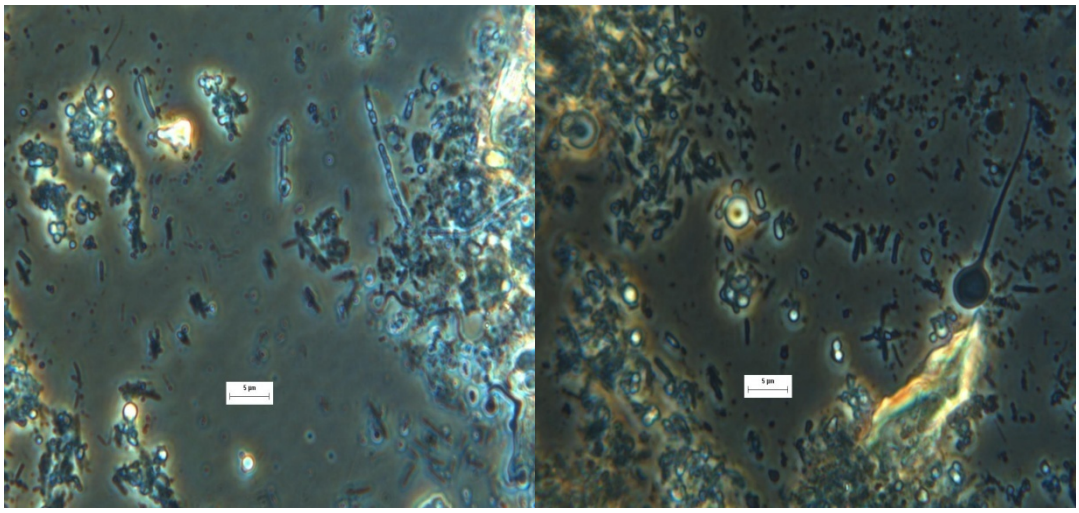
Os sólidos totais voláteis, tiveram no tratamento 5 uma grande redução de matéria orgânica, já no tratamento 6 essa redução não foi tão evidente quanto a do tratamento 5. Observa-se na figura 17 que o reator apresentou uma eficiência de remoção média no tratamento 5 de 66,3%, no tratamento 6 a remoção média foi de 37,7%.

Pereira-Ramirez et al.(2004) ao estudar a influência da recirculação e da alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura, conseguiram uma remoção de STV de 81%.

A análise de variância de fator único, aplicada aos dados de STV demonstra a existência de diferenças significativas, pois o resultado obtido para o p-valor na ANOVA foi de 0,013091.

5.3 Exames microscópicos

No exame microscópio do lodo do reator UASB, apresentado na figura 5. Os organismos identificados visualmente ao microscópio foram cocos e bacilos.

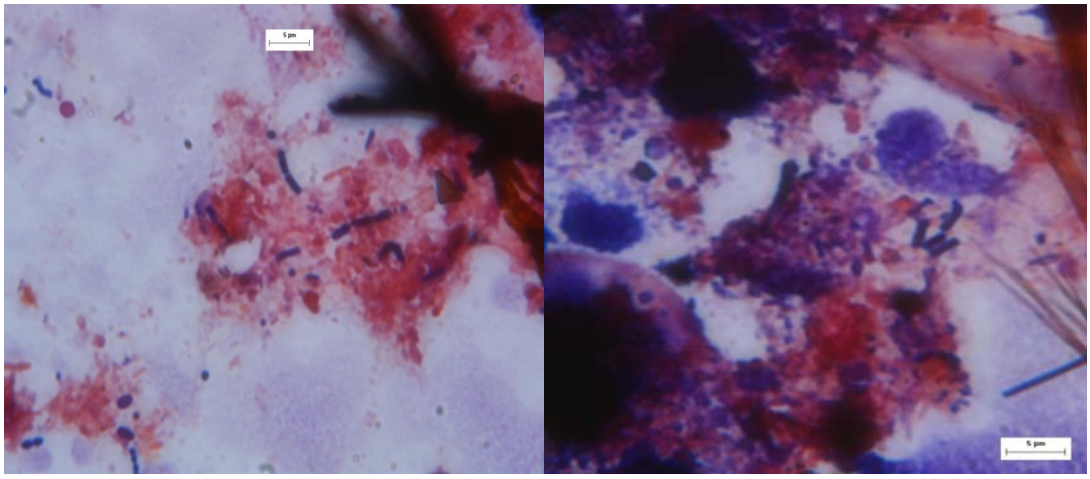


(a) (b)

Figura 20 Microscopia do lodo presente no reator UASB, operados com TDH de 12 horas

Nas figuras 20.a e 20.b observa-se a presença predominantemente de cocos e bacilos, na figura 5.b possivelmente há a presença de bactéria do gênero clostridium.

As análises de Gram foram realizadas com a intenção de detectar a presença de bactérias pertencentes ao gênero Clostridium, na maioria Gram positivas, que se colorem de azul violeta. Essas bactérias têm formato de bacilos, são estritamente anaeróbias e formadoras de endósporos.



(a) (b)

Figura 21 Microcopia de Gram do lodo presente no reator UASB, operados com TDH de 12 horas

As figuras 21.a e 21.b mostram alguns bacilos gram positivos e também a presença de fibras. As morfologias visualizadas apresentaram grande semelhança indicando dessa forma que a população microbiana encontrava-se homogênea.

Não foi observado na amostra os diversos tipos de bactérias envolvidas no processo de digestão anaeróbia como: Pseudomonas, Bacteroides, Methanobacterium, Methanococcus, Methanosarcina, Methanospirillum e Methanomicrobium. Esse fato também pode ser confirmado através da análise do gás por cromatografia gasosa, visto que o valor máximo obtido para o teor de metano no biogás foi de 4%, sendo que na grande maioria das análises, não foi verificada a presença de metano no biogás.

5.4 Comparação entre os Sistemas Aeróbio e Anaeróbio para Tratamento de Efluentes Oleosos

Na tabela 6 pode-se observar a comparação entre as médias de remoção de DQO do sistema aeróbio e anaeróbio.

Tabela 6. Comparação da média de remoção de DQO entre os sistemas aeróbio e anaeróbio

Tratamento	Concentração de óleo lubrificante e LAS (%)	Tipo de tratamento	Média de remoção de DQO (%)	ANOVA p-valor
T1	0,05	Aeróbio	23,7	1,97
T5	0,05	Anaeróbio	51,0	
T2	0,10	Aeróbio	29,2	0,037
T6	0,10	Anaeróbio	42,2	

Observando a tabela 6 comparativa da média de remoção entre os tratamentos é notável a diferença entre elas, levando a verificar que o tratamento anaeróbio teve uma remoção de matéria orgânica mais satisfatória, mesmo tendo um menor TDH.

Observa-se que para a concentração de óleo lubrificante e LAS de 0,05%, o tratamento anaeróbio foi mais eficiente que o tratamento anaeróbio, isso tomando como base as concentrações que foram as mesmas para os dois tipos de tratamento. Em relação a concentração de 0,1%, houve uma redução no tratamento anaeróbio, isso sim, pode ter sido ocasionado pelo aumento da concentração de óleo lubrificante e LAS, enquanto que no tratamento aeróbio houve um pequeno acréscimo na média de remoção. Levando em consideração essas médias de remoção é possível observar que o tratamento anaeróbio teve uma média de remoção mais favorável, tanto utilizando as concentração de óleo lubrificante e LAS de 0,05% quanto a concentração de 0,1%.

A análise de variância de fator único, aplicada a concentração de 0,05% nos dois tipos de tratamento reconheceu a existência de diferença significativa, para esta análise utilizando a ANOVA, o teste de hipótese é alternativa (H_a), o resultado obtido no cálculo de variância foi p = 1,97. Para a concentração de 0,1% foi observado a inexistência de diferença significativa, o teste de hipótese é nula (H_0), e o resultado de variância foi de p = 0,037.

6 CONCLUSÕES

O pH permaneceu na faixa ideal, mesmo sendo adicionado um surfactante, pois este era corrigido para que ficasse entre 6,5 e 7,5.

A adição de nutrientes, no tratamento do reator aeróbio foi satisfatório. Mesmo tendo uma pouca influência na biodegradação do substrato. No pré-tratamento térmico não foi observado diferença na remoção da matéria orgânica, quando comparado com outro tratamento que tinha as mesmas porcentagens de substrato e que não teve o pré-tratamento térmico.

Em relação ao tratamento anaeróbio, mesmo tratando os efluentes com um TDH menor, a eficiência da remoção da matéria orgânica foi maior que nos reatores aeróbios. No tratamento anaeróbio a remoção da matéria orgânica pode ter sido por outras vias, e não pelo processo anaeróbio, já que percebe-se que não ocorreu remoção por esse processo, devido aos vários aspectos que não foram encontrados, levando em consideração a microscopia e a análise do gás por cromatografia gasosa

A concentração de óleo lubrificante e surfactante não teve influência nos processos, pois, tanto a 0,05% ou 0,1% as médias de remoção obtidas não apresentaram diferenças significativas entre si, indicando que os dois tratamentos atingiram percentagens de remoção de DQO similares.

O uso de uma substância que atue como surfactante torna-se indispensável para o tratamento deste tipo de material, já que, a dificuldade em se tratar efluentes oleosos é considerável, devido esse tipo de substrato apresentar duas fases distintas e o óleo não ficar em contato direto com a camada de lodo.

A análise dos resultados obtidos mostra que o tratamento de efluentes oleosos e de elevada carga orgânica através de sistema biológico aeróbio e anaeróbio pode ser aplicado, pois houve uma redução da concentração de DQO significativa, uma vez que este parâmetro foi tomado como indicativo de remoção.

Levando em conta essas considerações, pode-se dizer que o tratamento anaeróbio do tipo UASB foi mais satisfatório que o aeróbio do tipo lodo ativado.

O tratamento de derivados da indústria de petróleo (óleo lubrificante) e surfactante conjuntamente com esgotos domésticos, através de processo biológico aeróbio e anaeróbio pode ser realizado.

REFERÊNCIAS

ADESODUN, A; MBAGWU, J.S.C. Distribution of heavy metals and hidrocarbon contents in an alfisol contaminated with waste-lubrificating oil amended with organic wastes. **Bioresource Technology,** v.99, 2008, p. 3195 – 3204.

_____. Biodegradation of waste-lubricating petroleum oil in a tropical alfisol as mediated by animal droppings. **Bioresource Technology,** v.99, 2008, p. 5659 - 5665.

ALMENDARIZ, F. J.; MERÁZ, M.; SOBERÓN, G.; MONROY, O. Degradation of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) in an acidogenic reactor bioaugment UIT a *Pseudomonas aeroginousa* (M113) strain. **Water Science Technology**, v. 44, 2001, p. 183-188.

AMARAL, M. C. S.; ANDRADE, L. H.; LANGE, L. C. Caracterização da DQO residual de efluentes de branqueamento de pasta celulósica submetido aos processos biológicos aeróbio e anaeróbio. **XXXI AIDIS**, Santiago- Chile, 2008.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methodos for the Examination of Water and Wastewate**. 18 ed. Washington: 2000.

AYOTAMUNO, M. J.; OKPARANMA, R. N.; NWENEKA, E. K.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Bio-remediation of a sludge containing hidrocarbons. **Science Direct Applied Energy,** v. 84, 2007, p. 936 – 943.

BARBOSA, S. P. P.; CAMINHA, M. C. C.; PAZ, M.C. F. Identificação da microbiota bacteriana autoctone de efluentes petroquímicos no município de Fortaleza. **II CONNEPI**, 2007.

CAMEOTRA, Swaranjit Singh; SINGH, Pooja. Bioremediation of oil using crude biosurfactants.In: **ELSEVIER**, 2008.

CAMPOS, C. M. M.; DAMASCENO, L. H. S.;MOCHIZUKI, E. T.; BOTELHO, C. G. Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala laboratorial na remoção da carga orgânica de águas residuárias da suinocultura. **Ciência Agrotec**., Lavras, v. 29, n. 2, mar./abr 2005, p. 390-399.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Gestão de resíduos e produtos perigosos**. Resolução 362, 23 junho 2005.

COSTA, C. A. Pesquisa e desenvolvimento de nova técnica para o tratamento de águas efluentes amoniacais. **XIX Prêmio Jovem Cientista**, 2003.

COSTA, J. C.; ABREU, A. A.; FERREIRA, E. C.; ALVES, M. M. Quantitative image analysis as a diagnostic tool for monitoring structural changes of anaerobic granular

sludge during detergent shock loads. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 98, n. 1, 2007, p. 60-68.

COSTA, M. C. **Tratamento biológico de efluentes de lava-jato**. Dissertação de Mestrado, UEPB/UFCG, Campina Grande, 2006.

COSTA, M. J. C.; SOUZA, J. T.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SANTOS, K. D. Co-digestão anaeróbia de substâncias surfactantes, óleo e lodo de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 4, out/dez. 2007, p. 433-439.

CRAPEZ, C.; BORGES, N.; BISPO, S.; PEREIRA, C. Biorremediação Tratamento para derrames de petróleo. **Revista Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.30, n. 179, jan./fev.2002, p.32-37.

CYBIS, L. F. A.; SANTOS, A. V.; GEHLING, G. R. Eficiência do reator seqüencial em batelada (RBS) na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto doméstico com DQO baixa. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, jul/set 2004, p. 260-264.

DUARTE, I. C. S.; AGUILA, N. K. S.; VARESCHE, M. B. A.Tratamento de linear alquilbenzeno sulfonato em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. In: **Anais do IV Seminário do projeto temático**: Desenvolvimento, análise, aprimoramento e otimização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias. UFSCar, São Carlos, 2005, p. 30 - 39.

DUARTE, I. C. S.; OLIVEIRA, L. L.; SAAVEDRA, N. K. D.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; OLIVEIRA, V. M.; VARESCHE, M. B. A. Evaluation of the microbial diversity in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor treating linear alkylbenzene sulfonate. **Biodegradation**, v. 19, 2007, p. 375-385.

FABIANO, M. **Simulação estacionária e dinâmica do reator anaeróbio horizontal de leito fixo para o tratamento de águas residuárias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

FEITKENHAUER, H.; MULLER, R.; MARKL, H. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and long chain alkanes at 60º, 70 ºC by Thermus and Bacillus spp. **Biodegradation**, v. 14, 2003, p. 367-372.

FORESTI E. Anaerobic treatment of domestic sewage: established technologies and perspectives. Water Sci. Technol, v. 45, n. 10, 2002, p. 181-186.

FOUNTOULAKIS, M. S.; TERZADIS, S.; GEORGAKI, E.; DRAKOPOULOU, S.; SABATHIANAKIS, I.; KOUZOULAKIS, M.; MANIOS, T. Oil refinery sludge and Green waste simulated windrow composting. **Biodegradation**, v. 20, 2009, p. 177-189.

GONZALEZ, G.; HERRERA, G.; GARCIA, M.T.; PENA, M, Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of Pseudomonas putida. **Bioresorce Technology**, v.80, 2001.

HUANG, Y.; LATORRE, A.; BARCELÓ, D.; GARCÍA, J.; AGUIERRE, P.; MUJERIEGO, R.; BAYONA, J. M. Factors affecting linear alkylbenzene sulfonates

removal in subsurface flow constructed wetlands. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 9, 2004, p. 2657-2663.

JI, G. D.; SUN, T. H.; NI, J. R.; TONG, J. I. Anaerobic baffled reactor (ABR) for treating heavy oil producer wuater with high concentrations of salt and poor nutrient. **Bioresource Technology**, v. 100, 2009,p. 1108-1114.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4ª ed. Rio de Janeiro: SEGRAC, 2005, 935 p.

KAMBOUROVA, M.; KIRILOVA, N.; MANDEVA, R.; DEREKOVA, A. Purification and properties of thermostable lípase from a thermophilic Bacillus stearothermophilus MC7. Journal of Molecular Catalysis B: Enzimatic, v. 22, 2003, p. 307-313.

KRIIPSALU, M.; MARQUES, M.; NAMMARI, D. R.; HOGLAND, W. Bio-tratament of oily sludge: the contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics. **Journal of Hazardous Materials,** v. 148, 2007, p. 616 – 622.

LEON, V. M.; LÓPEZ, C.; LARA-MARTÍN, P. A.; PRATS, D.; VARÓ, P.; GONZALEZ-MAZO, E. Removal of linear alkilbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during actived sludge treatment. **Chemosphere**, v. 64, 2006, p. 1157-1166.

LETTINGA, G.; VAN HANDEL, A.C **Tratamento Anaeróbio de esgotos – Um manual para Regiões de Clima Quente**. Campina Grande: Epgraf, 1996.

LIWARSKA-BIZUKOJC, E.; BIZUKOJC, M. Effect of selected anionic surfactants on activated sludge flocs. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, 2006, p. 660-668.

LOBNER, T.; TORÄNG, l.; BATSTONE, D. J.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I. Effects of process stability on anaerobic biodegradation of LAS in UASB reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, 2005, p. 758-765.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.; VIEIRA, F. F.; CASTRO, S. P. Tratamento biológico de efluentes oleosos e surfactante. XXXI AIDIS, Santiago- Chile, 2008.

LUCAS, M. et al. Reutilização de efluente de tingimento de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. In: **Nova Escola**. Vol. 31, n. 6, 2008.

MACEDO et al. Biorremediação de solos impactados por óleo cru utilizando fungos filamentosos. Acessado no site: http://www.cetem.gov.br/publicação/serie_anais_IX_jic_2001/ Rosana.pdf em 07/08/2008.

MACHADO, E. L.; HOEHNE, L.; FERREIRA, L. P.; SEVERO FILHO, W. A.; KIST, L. T. Tratamento de efluentes com óleos e graxas, fenois e surfactants através de POA'S ferro-catalisados. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2005.

MANOUSAKI, E.; PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. **Water Research**, v. 38, 2004, p. 3751-3759.

MANZOCHI, C. Engenharia Ambiental: banco de dados podem orientar soluções em vazamentos de combustível. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, 2001.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Rio de Janeiro: s.d. 2005.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme**.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

METCALF & EDDY. **Wasterwater engineering:** treatment and reuse. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003, 1820p.

MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R.; Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 2, p. 445-454, 2004.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Occurrence of anionic surfactants in treated sewage: risk assessment to aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, 2008, p. 362-370.

NAKHLA, G. Biokinetic modeling in situ bioremediation of BTX compounds – impact of process variables and scaleup implications. **Water Research**, v. 37, 2003, p. 1296-1307.

NIEVAS, M. L.; COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; BUCALÁ, V. Biodegradation pattern of hydrocarbons from a fuel oil-type complex residue by na emulsifier-producing microbial consortium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, 2008, p. 96-104.

OLIVEIRA, F. J. S. **Biorremediação de Solo Arenoso Contaminado por Óleo Cru**. Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

OLIVEIRA, L. L. Influência do material suporte na degradação de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS) em reator anaeróbio. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

OLIVEIRA, L. L.; DUARTE, I. C. S.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A. Influence of support material on the immobilization of biomas for the degradation of linear alkilbenzene sulfonate in anaerobic reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 90, 2009, p. 1261-1268.

PAZ, M. C. F. **Identificação e Caracterização de Bacillus licheniformis e Geobacillusstearothermophilus**. Produção de Biossurfactante e degradação de

dibenzotiofeno (DBT) – por uma nova amostra de Geobacillus stearothermophilus UCP 986. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE. 2005.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; QUADRO, M. S.; ANTUNES, R. M.; KOETZ, P. R. Influência da recirculação e da alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura. R. brás. **Agrociência**. V.10, n.1, jan/mar 2004, p.103-110.

PROVIDENTI, M. A.; LEE, H.; TREVORS, J.T. Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant componds. **Journal of Industrial Microbiology**, 12, 1993.

QIN, X. S.; HUANG, G. H.; HE, L. Simulation and optimization Technologies for petroleum waste management and remediation process control. **Journal of Environmental Management**, v. 90, 2009, p. 54-76.

RAIMUNDO, R. S.; RIZZO, A. C. L. **Efeito da adição de surfactantes na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em solo**. Rio de Janeiro, 2000.

ROCHA, N. E. P.; VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Avaliação de desempenho e determinação do perfil de sólidos de um reator UASB em escala Real. 22º **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2003.

ROSATO, Y. B. Biodegradação do petróleo. In: MELO, I. S., AZEVEDO, J. L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa - CNMPA, 1997. p. 307.

SANZ, J. L.; CULUBRET, E.; FERRER, J.; MORENO, A.; BERNA, S. L. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biodegradation,** v. 14, 2003, p. 57-64.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. **Persistência e biomagnificação de moléculas xenobióticas**. In: MELO, I. S., AZEVEDO, J. L. (Ed.). Microbiologia ambiental. Jaguariúna: Embrapa - CNMPA, 1997. p. 66 – 105.

SINGH, A.; VAN HAMME, J.D.; WARD, O. P. Surfactants in microbiology and biotechnology: part 2. Aplication aspects. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 1, 2007, p. 99-121.

SLOAN, N. **Impacts du pétrole sur les resources marines d' eaux froides**: une revue pertinente du mandat, en pleine evolution, de Parcs Canada em matière de vie marine. http://dsp-psd.pwgsc.gc.ca/collection/R61-2-8-11f.PDF(28 jan. 2007).

SOARES, HM; ZAIAT, M. Processos anaeróbios de tratamento de matéria orgânica. In: **V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos**. v. 2. Florianópolis/SC, PROSUL/CNOq – UFSC/UDELAR/UNLP, 2005.

TEJADA, M. et al. **Aplication of different organic amendments in a gasoline contaminated soil**: effect on soil microbial properties. Bioresource Technology (99), 2008, p. 2872 – 2880.

TEMMINK, H.; KLAPWIJK, B. Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in activated sludge plants. **Water Research**, v. 38, 2004, p. 903-912.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contamination of waters by BTSx and processes used in the remediation of contaminated sites. **Química Nova** (online), v. 27, n. 3, 2004, p. 441-446.

URUM, K; PEKDEMIR, T.; ÇOPUR, M. Surfactants treatment of crude contamined soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, 2004, p. 456-464.

VANCE-HARROP, M. H. **Potencial biotecnológico de candida lipolytica na produção de biossurfactantes, nos processos de remoção de biossorção do pireno (derivado do petróleo)**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Departamento de Microbiologia. Recife- PE, 2004.

VIERO, A. F.; MELO, T. M.; TORRES, A. P. R.; FERREIRA, N. R.; SANT'ANNA JR, G. L.; BORGES, C. P.; SANTIAGO, V. M. J. The effects of long feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 319, 2008, p. 223-230.

VON SPERLING, Marcos. **Lodos ativados**. V. 4, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1997.