



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS - DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS DE ARMazenAMENTO DE ÁLCOOL E DERIVADOS DE PETRÓLEO



MARIA CLARA MAVIA DE MENDONÇA

RECIFE - PE
FEVEREIRO
2004



**CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE
RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS
DE ARMAZENAMENTO DE ÁLCOOL E DERIVADOS
DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientadora: Maria de Lourdes Florencio dos Santos.

Co-Orientador: Mario Takayuki Kato.

Recife,
Departamento de Engenharia Civil da UFPE
2004

FICHA CATALOGRÁFICA

Setor de Processos Técnicos da Biblioteca Central – UFPE

M539c Mendonça, Maria Clara Mavia de.

Caracterização e tratabilidade de resíduos líquidos gerados em terminais de armazenamento de álcool e derivados de petróleo / Maria Clara Mavia de Mendonça; Orientadores: Maria de Lourdes Florencio dos Santos e Mario Takayuki Kato. – Recife: O Autor, 2004.

vii, 161 folhas: il., tab., fig., gráf.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Civil, 2004.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Resíduos Líquido - Derivados de Petróleo - Caracterização.
2. Resíduos Líquidos – Derivados de Petróleo – Tratabilidade Biológica.
3. Tecnologia Ambiental. 4. Recursos Hídricos

628.16

CDD (21 .ed)

UFPE/ BCTG/2004-06

CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE RESÍDUOS LÍQUIDOS
GERADOS EM TERMINAIS DE ARMAZENAMENTO DE ÁLCOOL E
DERIVADOS DE PETRÓLEO

por

Maria Clara Mavia de Mendonça

Dissertação defendida e aprovada em 18 de fevereiro de 2004 pela banca
examinadora constituída pelos professores doutores abaixo assinados:

.....
Maria de Lourdes Florencio dos Santos
Orientadora

.....
Mario Takayuki Kato
Co-orientador

.....
Adriana Ururahy Soriano
Examinadora

.....
Sávia Gavazza dos Santos
Examinadora

Recife, 18 de fevereiro de 2004

Se a aprovação de aflingue
Deus te conceda paz.

Se o cansaço te pesa,

Deus te sustente a paz.

Se te falta a esperança,

Deus te acrescente a paz.

Se alguém te ofende ou fere,

Deus te renove em paz.

Sobre as trevas da noite,

O céu fugirá em paz.

Ama, serve e confia.

Deus te mantém a paz.

EMMANUEL

AGRADECIMENTOS

Com o mais sincero e puro amor, aquela à quem todos os dias agradeço por ter me dado o dom da vida, minha mãe, Elenita da Mota Silveira, pelo eterno carinho, inspiração, desprendimento, cooperação e incentivo na concretização da minha formação pessoal e profissional.

Ao meu pai, irmãos e toda minha querida família, e com um carinho em particular ao meu amado tio Luiz Carlos Mendonça.

Com amor a Francisco José de Assis Cunha, pela amizade, apoio e estímulo dados em todos os momentos.

Especialmente ao Prof.^o Mario Takayuki Kato, pela oportunidade de trabalhar com ele e assim poder dar o primeiro e grande passo da minha vida profissional.

Aos professores Lourdinha Florencio e Edmilson Santos de Lima, pelas orientações dadas durante a realização desta dissertação.

Aos meus inseparáveis e maravilhosos amigos de turma, André Felipe de Melo Sales Santos e Valmir Cristiano Marques, pelas pessoas inigualáveis e magníficas que são; pela amizade, companheirismo, motivação e paciência infinita durante toda nossa convivência e por terem compartilhado dúvidas, soluções, alegrias e tristezas durante todo o curso.

A todos os colegas e amigos do Mestrado e em especial aos mestres, formados no mesmo curso: André Luiz Pereira da Silva, Ana Maria Bastos Silva, Maria Aparecida Guilherme da Rocha e Rosângela Tavares, pela amizade e boa vontade em ensinar e ajudar o colega, dando assim todo o apoio técnico necessário para a conclusão desse trabalho.

À Coordenação do Mestrado em Engenharia Civil pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos dedicados funcionários do Departamento de Engenharia Civil, e com muito respeito e amizade a Ronaldo Melo Fonseca, técnico do Laboratório de Saneamento Ambiental, que além de competência técnica, sempre teve muita paciência, palavras de incentivo e amizade durante toda a parte experimental dessa dissertação.

À BR-Distribuidora, pela gentil permissão para a obtenção das amostras utilizadas nesta pesquisa e em especial ao engenheiro Alexandre Queiroz, ao técnico em segurança, Nelson Arcanjo de Macedo Filho e ao técnico de manutenção, Waldeck Augusto de Oliveira Filho.

Ao CNPq pela bolsa de auxílio concedida (CT-Hidro), sem a qual a realização desse trabalho não seria possível.

E finalmente a Deus, todo poderoso, por me conceder a paz, força de vontade, inteligência e saúde necessárias para a conclusão desta dissertação.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii

CAPÍTULO 1.0

INTRODUÇÃO

1.1	Apresentação do tema da dissertação	01
1.2	Objetivos	03
	1.2.1. Objetivos Gerais	03
	1.2.2. Objetivos Específicos	03
1.3	Organização da dissertação	04

CAPÍTULO 2.0

PETRÓLEO, DERIVADOS E RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS DE ARMAZENAMENTO

2.1	Petróleo	05
	2.1.1 Breve histórico	05
	2.1.2 Composição	06
	2.1.3 Teorias de origem	07
2.2	A refinação do petróleo	08
2.3	Principais combustíveis energéticos	09
	2.3.1 Álcool	11
	2.3.2 Gasolina	15
	2.3.3 Óleos	17
	2.3.4 Consumo no Brasil de derivados de petróleo	21

2.4	Propriedades dos principais constituintes tóxicos encontrados nos derivados de petróleo	21
2.5	Tanques de estocagem e borra	23
2.6	Água de lavagem dos tanques	26
2.7	Separadores de água e óleo (SAO)	26
2.8	Possibilidades de tratamento para os resíduos oriundos dos derivados de petróleo e compostos relacionados	29
2.9	Legislação brasileira	30

CAPÍTULO 3.0

CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS DE ARMAZENAMENTO DE ÁLCOOL E DERIVADOS DE PETRÓLEO

3.1	Operação no terminal de armazenamento e tratamento dos resíduos	32
3.2	Metodologia para a caracterização dos resíduos líquidos	38
3.3	Resultados e discussões	41
	3.3.1 Análise dos Componentes Principais (ACP)	52
3.4	Conclusões	57

CAPÍTULO 4.0

BIODEGRADAÇÃO DOS EFLUENTES ORIUNDOS DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

4.1	Introdução	59
4.2	Microorganismos envolvidos	60
4.3	Aspectos bioquímicos da biodegradação aeróbia e anaeróbia	66
	4.3.1 Hidrocarbonetos alifáticos	72
	4.3.2 Hidrocarbonetos aromáticos	74
	4.3.2.1 Compostos BTEX	76
	4.3.2.2 Hidrocarbonetos poliaromáticos	78
4.4	Testes de biodegradabilidade aeróbia	79
	4.4.1 Metodologia	80

4.4.2	Resultados e discussões	82
4.4.3	Conclusões	85
4.5	Testes de biodegradabilidade anaeróbia e atividade metanogênica específica dos lodos anaeróbios utilizados	85
4.5.1	Metodologia	87
4.5.2	Resultados e discussões	88
4.5.3	Conclusões	94

CAPÍTULO 5.0

TRATAMENTO AERÓBIO E ANAERÓBIO EM REATORES CONTÍNUOS

5.1	Introdução	95
5.1.1	Comparativo entre os sistemas aeróbios e anaeróbios	95
5.1.2	Sistemas aeróbios	96
5.1.3	Sistemas anaeróbios	99
5.2	Metodologia	103
5.3	Resultados e discussões	106
5.4	Conclusões	117

CAPÍTULO 6.0

CONCLUSÕES GERAIS	119
--------------------------	-----

CAPÍTULO 7.0

SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS	124
---------------------------------------	-----

CAPÍTULO 8.0

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
-----------------------------------	-----

8.1	Referências Bibliográficas Citadas	126
-----	------------------------------------	-----

8.2	Referências Bibliográficas Consultadas	136
-----	--	-----

CAPÍTULO 9.0

ANEXOS

9.1	Determinação do teor de metais em amostras do afluente e efluente do separador de água e óleo	142
9.2	Determinação da atividade metanogênica específica (AME) dos lodos utilizados	143

CAPÍTULO 10.0

APÊNDICE

10.1	Resultados de todos os parâmetros analisados durante a caracterização das amostras do afluente e efluente do SAO	146
10.2	Resultados das análises de monitoramento do reator aeróbio	150
10.3	Resultados das análises de monitoramento do reator anaeróbio	156

CAPÍTULO 11.0

	CURRICULUM VITAE	162
--	-------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 - Destino do óleo após um derramamento.	19
Figura 3.1 - Vista aérea do CIPS, Pernambuco.	32
Figura 3.2 - Tanque de armazenamento de gasolina, localizado na BR-Distribuidora.	34
Figura 3.3 - Vista frontal do SAO, localizado na BR-Distribuidora.	35
Figura 3.4 - Tanque para armazenagem da borra de fundo do SAO.	35
Figura 3.5 - Vista do tanque elevado (15 m ³) de recirculação de óleo para o tanque de diesel B, situado ao fundo do SAO.	36
Figura 3.6 - Vista da entrada do afluente no SAO.	36
Figura 3.7 - Conjunto de filtros dentro do SAO.	36
Figura 3.8 - Canaletas de separação dentro do SAO.	36
Figura 3.9 - Layout de funcionamento do SAO localizado na BR-Distribuidora	37
Figura 3.10 - Gráficos com os resultados dos parâmetros de: pH (A); alcalinidade (B); DQO (C); DBO (D); e ácidos graxos voláteis (E), obtidos na caracterização do afluente e efluente do SAO.	45
Figura 3.11 - Gráficos com os resultados dos parâmetros de: sólidos totais voláteis (F); sólidos suspensos totais (G); e sólidos suspensos voláteis (H), obtidos na caracterização do afluente e efluente do SAO.	46
Figura 3.12 - Gráficos com os resultados dos parâmetros de: óleos e graxas afluente do SAO (I e I'); e óleos e graxas efluente do SAO (J e J'), obtidos na caracterização do afluente e efluente do SAO.	46
Figura 3.13 - Gráfico dos escores e loadings das duas primeiras componentes principais com 100% de variância da informação original dos dados.	56
Figura 4.1 - Esquema simplificado de degradação aeróbia.	79
Figura 4.2 - Conversão biológica no sistema aeróbio.	80
Figura 4.3 - Conjunto experimental e o diagrama do reator, utilizado para os testes aeróbios.	81
Figura 4.4 - Gráficos da porcentagem de biodegradabilidade aeróbia obtida com o lodo doméstico, no primeiro (A) e no segundo teste (B).	82

Figura 4.5 -	Gráficos da porcentagem de biodegradabilidade aeróbia obtida com o lodo de cervejaria, no primeiro (C) e no segundo teste (D).	82
Figura 4.6 -	Gráficos da porcentagem de biodegradabilidade aeróbia obtida sem o uso de lodo, no primeiro (E) e no segundo teste (F).	82
Figura 4.7 -	Conjunto experimental utilizado para os testes de AME e de biodegradabilidade anaeróbia.	88
Figura 4.8 -	Fotografia realizada em microscópio estereoscópico do lodo anaeróbio de refinação de milho, utilizado no experimento de AME.	88
Figura 4.9 -	Fotografia realizada em microscópio estereoscópico do lodo anaeróbio de usina de açúcar, utilizado no experimento de AME.	89
Figura 4.10 -	Gráficos do metano acumulado (A) e da AME (g DQO-CH ₄ /L) (B), em função do tempo durante os testes de AME do lodo de usina de açúcar.	90
Figura 4.11 -	Gráficos do metano acumulado (C) e da AME (g DQO-CH ₄ /L) (D), em função do tempo durante os testes de AME do lodo de refinação de milho.	90
Figura 4.12 -	Gráficos do metano acumulado (E) e da AME (g DQO-CH ₄ /L) (F), em função do tempo durante os testes de AME do lodo de cervejaria.	90
Figura 4.13 -	Porcentagem de biodegradabilidade anaeróbia com o lodo de usina de açúcar.	91
Figura 4.14 -	Porcentagem de biodegradabilidade anaeróbia com o lodo de refinação de milho.	91
Figura 4.15 -	Porcentagem de biodegradabilidade anaeróbia com o lodo de cervejaria.	92
Figura 5.1 -	Remoção de hidrocarbonetos no processo de lodos ativados.	98
Figura 5.2 -	Conversão biológica no sistema anaeróbio.	100
Figura 5.3 -	Esquema simplificado da digestão anaeróbia.	101
Figura 5.4 -	Reator aeróbio (A) e anaeróbio (B) na fase do teste hidráulico.	103
Figura 5.5 -	Conjunto experimental utilizado nos testes contínuos.	105
Figura 5.6 -	Reator anaeróbio antes de ser encoberto (A), encoberto (B) e o seu interior (C).	106
Figura 5.7 -	Gráficos da DQO afluente e efluente (A), da DQO efluente (B), e da eficiência de remoção de DQO (C), nos reatores aeróbio e anaeróbio.	108

Figura 5.8 -	Gráficos do pH (D), da condutividade elétrica (E), da temperatura (F), da salinidade (G), do TDS (H), e da alcalinidade (I), afluente e efluente dos reatores aeróbio e anaeróbio.	110
Figura 5.9 -	Gráficos da turbidez afluente e efluente (J), da turbidez efluente (K), da cor afluente e efluente (L), e da cor efluente (M), nos reatores aeróbio e anaeróbio.	111
Figura 5.10 -	Visualização da cor do afluente (A), do efluente ao reator aeróbio (B) e do efluente ao reator anaeróbio (C), na segunda fase de operação.	112
Figura 5.11 -	Visualização da cor do afluente (A), do efluente ao reator aeróbio (B) e do efluente ao reator anaeróbio (C), na terceira fase de operação.	112
Figura 5.12 -	Gráficos dos SSV (N), dos SSF (O), e dos SST (P), efluentes aos reatores aeróbio e anaeróbio, a partir da III fase.	113
Figura 5.13 -	Gráfico do AGV afluente e efluente (Q), no reator anaeróbio.	113
Figura 5.14 -	Gráficos da carga orgânica volumétrica nas 4 fases (R), e da carga orgânica volumétrica nas fases I e II (S), aplicadas aos reatores aeróbio e anaeróbio; da carga orgânica (T), da carga orgânica nas fases I e II (U), aplicadas ao lodo nos reatores aeróbio e anaeróbio; da carga orgânica nas 4 fases de operação (V), e da carga orgânica nas fases I e II (X), aplicadas ao lodo no reator anaeróbio.	115
Figura 5.15 -	Gráficos do tempo de detenção hidráulico (Z) e da velocidade ascensional (W), nos reatores aeróbio e anaeróbio.	116

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 - Características do álcool etílico combustível.	14
Tabela 2.2 - Características da gasolina automotiva.	16
Tabela 2.3 - Características do óleo diesel combustível do tipo B, C e D.	20
Tabela 2.4 - Microorganismos isolados a partir de combustíveis, e que tem habilidade para crescer no meio.	25
Tabela 2.5 - Eficiência de separadores de óleo por gravidade, de acordo com os tipos.	28
Tabela 2.6 - Eficiência de separadores de óleo por gravidade tipo API, de acordo com o a forma.	28
Tabela 2.7 - Exemplos de possibilidades de tratamento para resíduos oriundos de derivados de petróleo.	30
Tabela 3.1 - Resumos dos dados relativos aos tanques para armazenagem de produtos na BR-Distribuidora.	33
Tabela 3.2 - Equipamentos utilizados durante a caracterização do resíduo.	39
Tabela 3.3 - Análises e metodologias utilizadas na caracterização do resíduo.	40
Tabela 3.4 - Resultados para a caracterização do afluente (AF) e efluente (EF) do SAO, no período de fevereiro a novembro de 2002.	41
Tabela 3.5 - Eficiência de remoção no SAO, no período de fevereiro a novembro de 2002.	42
Tabela 3.6 - Condições do tempo e operacionais dentro do SAO nos dias das coletas, no período de fevereiro a novembro de 2002.	44
Tabela 3.7 - Relação DQO/DBO afluente e efluente do SAO, no período de fevereiro a setembro de 2002.	47
Tabela 3.8 - Resumo das principais alterações de valores entre afluente efluente do SAO.	48
Tabela 3.9 - Relações nutricionais mais freqüentemente encontradas para uso de efluentes em sistemas biológicos.	49
Tabela 3.10 - Relação DQO:P e os respectivos valores de DQO e fósforo no afluente e efluente do SAO.	49

Tabela 3.11 - Resultados da caracterização de um efluente petroquímico.	50
Tabela 3.12 - Resultados da caracterização do efluente da Bacia de Campos.	51
Tabela 3.13 - Variáveis utilizadas na ACP e notação das representações matemáticas dos pesos (loadings).	55
Tabela 3.14 - Representação matemática da combinação linear de todos os pesos da CP 1 e CP 2.	55
Tabela 4.1 - Gêneros de bactérias e fungos degradadores de óleo.	65
Tabela 4.2 - Microorganismos degradadores de hidrocarbonetos e substratos preferenciais.	65
Tabela 4.3 - Classificação de biodegradabilidade.	67
Tabela 4.4 - Propriedades físicas de hidrocarbonetos alifáticos.	72
Tabela 4.5 - Principais características dos compostos BTEX.	76
Tabela 4.6 - Tabela resumo de resultados dos testes aeróbios.	83
Tabela 4.7 - Comparativo entre os resultados observados nos testes aeróbios bióticos e sem o uso de lodo.	83
Tabela 4.8 - Resultados das atividades metanogênicas específicas máximas dos lodos anaeróbios.	89
Tabela 4.9 - Tabela resumo de resultados dos testes de biodegradabilidade anaeróbia do afluente do SAO, localizado na BR-Distribuidora.	92
Tabela 4.10 - Comparativo entre os resultados observados nos testes anaeróbios.	92
Tabela 5.1 - Comparativo entre processos aeróbios e anaeróbios.	96
Tabela 5.2 - Comparativo entre o tempo de geração de microorganismos em meios aeróbios e anaeróbios.	96
Tabela 5.3 - Algumas espécies de bactérias e protozoários mais representativos em sistemas aeróbios.	97
Tabela 5.4 - Composição química das arqueas bactérias.	102
Tabela 5.5 - Dados construtivos dos reatores aeróbio e anaeróbio utilizados.	104
Tabela 5.6 - Quantidades dos lodos usados para a inoculação dos reatores.	104
Tabela 5.7 - Resumo dos principais parâmetros do reator aeróbio para cada fase de operação.	107
Tabela 5.8 - Resumo dos principais parâmetros do reator anaeróbio para cada fase de operação.	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACP	Recurso estatístico de Análise dos Componentes Principais
AGV	Ácidos graxos voláteis
AME	Atividade metanogênica específica
API	American Petroleum Institute (Instituto de Petróleo Americano)
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta e para)
CH₄	Fórmula química do metano
CO₂	Fórmula química do gás carbônico
CP	Componente Principal da ACP
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Americana)
HPAs	Hidrocarbonetos poliaromáticos
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental (UFPE)
N	Símbolo químico do nitrogênio
NaOH	Fórmula química do hidróxido de sódio
P	Símbolo químico do fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
SAO	Separador de água e óleo
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SST	Sólidos suspensos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulico
TDS	Sólidos dissolvidos totais
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
WPCB	Water Pollution Control Board

CARACTERIZAÇÃO E TRATABILIDADE DE RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS DE ARMAZENAMENTO DE ÁLCOOL E DERIVADOS DE PETRÓLEO

RESUMO

Esta dissertação foi desenvolvida com o intuito de contribuir na solução dos problemas ambientais causados por vazamentos e acidentes envolvendo resíduos líquidos oriundos de derivados de petróleo. A pesquisa teve início com uma revisão bibliográfica relacionada com os derivados de petróleo e álcool e com as possibilidades de tratamento para os seus resíduos líquidos. Foi feita a caracterização físico-química dos resíduos líquidos, originários de um terminal de armazenamento de álcool e derivados de petróleo. No terminal operado pela BR-Distribuidora, estes são enviados em conjunto, formando um único efluente, a um separador de água e óleo (SAO). A empresa está instalada em Pernambuco, no Complexo Portuário Industrial de Suape (CIPS). Foram realizados testes em batelada e com reatores contínuos em escala de bancada, de biodegradação aeróbia e anaeróbia utilizando lodos de origem industrial e doméstica. A atividade metanogênica de lodos anaeróbios foi avaliada em conjunto com a possibilidade de biodegradação anaeróbia do resíduo, obtendo-se resultados de atividade dentro dos valores citados na literatura. Os resultados da caracterização indicaram alta eficiência do SAO para a remoção de óleos e graxas. A Análise dos Componentes Principais, realizada com os dados da caracterização, ratificou a forte influência dos óleos e graxas no afluente e efluente do SAO. O efluente do SAO apresentou valores acima do permitido pela resolução CONAMA nº 20/86 para o parâmetro DBO. O teste aeróbio, em batelada sem inoculação, apresentou-se menos eficiente na remoção de DQO que o teste com inoculação de lodos diferentes. Com os lodos utilizados os testes de biodegradação anaeróbia apresentaram valores de remoção de DQO similares, da ordem de 87% de remoção, em um pouco menos de 9 dias de experimento. Os reatores contínuos, aeróbio e anaeróbio, apresentaram resultados similares de eficiência de remoção de DQO, ficando essa acima de 90%.

PALAVRAS-CHAVE: derivados de petróleo, tanques de armazenamento, caracterização, tratamento biológico.

CHARACTERIZATION AND TREATABILITY OF WASTEWATER FROM STORAGE TANKS OF ALCOHOL AND PRODUCTS OF PETROLEUM

ABSTRACT

The present dissertation was developed aiming to contribute in the solution of the environmental problems caused by leaks and accidents involving liquid residues originated from the products of petroleum. The research comprises a bibliographical review related with products of petroleum and alcohol, and the treatment studies of these liquid residues. It was made a physical and chemical characterization of the liquid residues originated in a terminal of storage of alcohol and products of petroleum. In the terminal operated by BR-Distribuidora, all the wastes formed an only effluent that was conducted to a water and oil separator (WOS). The company is installed in Pernambuco, at the Industrial Port Complex of Suape. The results of the characterization indicated high efficiency of WOS for oils and greases removal. The analysis of the main components, accomplished with the data of the characterization, confirmed the strong influence of the oils and greases. Tests in batch and continuous bench-scale aerobic and anaerobic reactors, for biodegradation studies using sludges of industrial and domestic origin, were also accomplished. The methanogenic activity of the sludges was evaluated together with the feasibility studies on anaerobic biodegradation of the residues. The obtained activity results were similar to the values mentioned in the literature. The effluent BOD of WOS was not with in the values allowed by the resolution CONAMA nº 20/86. The aerobic batch test without inoculation resulted less efficient in the removal of COD than the test with inoculation of different sludges. With the sludges the tests of anaerobic biodegradation presented similar values of COD removal, about 87% of removal, in less than 9 days of experiment. The continuous reactors, either aerobic or anaerobic presented similar results in the COD removal efficiency, above 90%.

KEY-WORDS: products of petroleum, storage tanks, characterization, biological treatment.

CAPÍTULO 1.0

INTRODUÇÃO

1.1- Apresentação do tema da dissertação

O petróleo é um recurso natural não-renovável e seu consumo, na forma de derivados combustíveis, está aumentando cada vez mais em todo o mundo. Isso vem causando uma ansiedade mundial, tanto a respeito da descoberta de novas alternativas energéticas, como de maneiras de minimizar as perdas, principalmente durante os processos de estocagem dos seus derivados. Por outro lado, os impactos ambientais provocados por um derramamento de petróleo e seus derivados são enormes, o que leva ao incentivo de pesquisas sobre a tratabilidade, por exemplo, biológica dos resíduos gerados durante a cadeia produtiva.

Dentro do contexto mundial a respeito do petróleo, um dos papéis dos profissionais ambientais é desenvolver pesquisas que indiquem como é possível caracterizar e tratar os resíduos de derivados de petróleo. No caso do presente trabalho, em especial, o interesse é voltado para aqueles oriundos dos tanques de armazenamento de derivados de petróleo e álcool.

A empresa subsidiária da PETROBRÁS, BR-Distribuidora, opera terminais de armazenamento de álcool e derivados de petróleo em vários estados do país; dentre estes está o do Complexo Portuário Industrial de Suape (CIPS), localizado em Pernambuco.

Nesses terminais são movimentados principalmente: álcool anidro e hidratado (etanol - C_2H_5OH); gasolina, óleo diesel e óleo combustível (hidrocarbonetos saturados, olefínicos, aromáticos, naftalênicos e parafínicos, enxofre e benzeno); e gás liquefeito de petróleo (mistura de propano, butano e propeno - C_3H_6 ; C_3H_8 ; C_4H_{10}).

Durante os procedimentos de manutenção e de operação dos tanques de armazenamento desses produtos são gerados resíduos potencialmente perigosos que, se dispostos no meio ambiente de forma inadequada, poderão causar danos ambientais e à saúde humana.

Quando os tanques de armazenamento de gasolina e óleo diesel são esvaziados periodicamente para manutenção ou limpeza, deles é retirado um resíduo semi-sólido de cor escura e odor característico de hidrocarboneto (borra oleosa). Sua composição e quantidade dependem das características dos produtos acumulados dentro dos tanques e da periodicidade em que ocorre a manutenção. No fundo desses tanques de armazenamento é formada também continuamente uma camada de água que deve ser periodicamente removida. A remoção dessa camada se dá por meio de descargas de fundo, cujo efluente consiste basicamente de uma mistura de água com quantidades variáveis de álcoois, hidrocarbonetos (saturados, olefinicos, aromáticos, naftalênicos e parafínicos), benzeno e enxofre (sob forma de compostos orgânicos), além de partículas sólidas (EPA, 1995).

Nos terminais de armazenamento de derivados de petróleo, os efluentes das descargas rotineiras de operação, ou feitas durante os procedimentos de manutenção e limpeza, são conduzidos a um separador de água e óleo (SAO), onde ocorre por ação da gravidade, a separação parcial entre as duas fases líquidas (a água e o produto armazenado no tanque) e a sedimentação de partículas sólidas. Embora o produto químico resultante dessa separação seja reconduzido a um tanque de armazenamento de diesel B, sendo assim reutilizado, o SAO gera dois tipos de resíduos que podem provocar danos ambientais: um sólido, constituído pelas partículas que sedimentaram (ou a borra de fundo de SAO) e um líquido, constituído pela mistura de água com os produtos químicos que estavam armazenados dentro dos tanques. Cuidados especiais devem ser tomados durante o transporte da borra oleosa gerada nos tanques de armazenamento e no SAO. O resíduo líquido das descargas de fundo em tanques de armazenamento ou resultante da separação água/óleo nos tanques SAO não deve ser descarregado de forma descontrolada, devido a possibilidade de poluição das águas subterrâneas e superficiais.

Todos esses fatores indicam a necessidade de se aprofundar o conhecimento das características desse resíduo e de estudos a respeito de sua tratabilidade, de forma que se possa definir soluções alternativas para seu tratamento.

1.2 - Objetivos

1.2.1 - Objetivo Geral

O principal objetivo foi caracterizar e estudar alternativas de tratamento biológico para os resíduos líquidos gerados durante os procedimentos de manutenção e de operação dos tanques de armazenamento de derivados de petróleo e álcool.

1.2.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- I- Fazer um levantamento bibliográfico acerca do tema referente à pesquisa;
- II- Caracterizar qualitativamente e quantitativamente os resíduos líquidos gerados no terminal operado pela BR-Distribuidora / PETROBRÁS, empresa instalada no Complexo Portuário de Suape (CIPS), município de Ipojuca, Pernambuco, e;
- III- Estudar e avaliar a melhor alternativa de tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio) para os resíduos.

1.3 - Organização da dissertação

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica relacionada com os derivados de petróleo e o álcool, além das possibilidades de tratamento para os seus resíduos líquidos originados em terminais de armazenamento. Também foi pesquisada a legislação no Brasil, do setor de petróleo e combustíveis.

No Capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados sobre a caracterização dos resíduos líquidos, originários de um separador de água e óleo (SAO). Também é abordado o processo de armazenamento dos derivados na distribuidora onde foi feita a pesquisa.

O Capítulo 4 trata sobre a biodegradação dos efluentes oriundos de tanques de armazenamento de derivados de petróleo, quanto aos aspectos teóricos e sobre os testes de biodegradação aeróbia e anaeróbia do resíduo, ambos feitos em batelada. Para os testes anaeróbios, a atividade metanogênica de lodos anaeróbios de diferentes origens foi avaliada em conjunto com a possibilidade de biodegradação anaeróbia do resíduo líquido pesquisado.

No Capítulo 5 é estudada a tratabilidade dos resíduos líquidos, através do uso de reatores contínuos, sendo um aeróbio e outro anaeróbio, ambos os estudos feitos em escala de bancada.

No Capítulo 6, apresentam-se as conclusões gerais da dissertação e no Capítulo 7 as sugestões para novas pesquisas sobre o tema. No Capítulo 8 encontram-se listadas as referências bibliográficas presentes nesta dissertação, bem como outras referências apenas consultadas.

Nos Capítulos 9 e 10 têm-se os anexos e o apêndice, respectivamente. Os anexos se referem a determinações analíticas ou procedimentos empregados para ensaios, utilizados como metodologia. No apêndice se encontram todos os resultados da caracterização e todos os resultados das análises de monitoramento feitas para os dois reatores contínuos. E por último no Capítulo 11 o *curriculum vitae* resumido da autora.

CAPÍTULO 2.0

PETRÓLEO, DERIVADOS E RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS DE ARMAZENAMENTO

2.1 - Petróleo

2.1.1 - Breve histórico

A palavra “Petróleo” etimologicamente vem do latim, da junção de Petra (pedra) e Oleum (óleo), ou seja, óleo que vem da pedra.

O petróleo é uma substância conhecida desde os primórdios da civilização. Vários fatos históricos demonstram a sua utilização. Nabucodonosor usou o betume como material de liga na construção dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos. Só no século 18, porém, é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. As primeiras tentativas de perfuração de poços petrolíferos aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake. Após meses de perfuração, Drake encontrou o petróleo, em 1859. Passados cinco anos, achavam-se constituídas, nos Estados Unidos, nada menos que 543 companhias entregues ao novo e rendoso ramo de atividades (CEPETRO, 2001).

A história do petróleo no Brasil começou na Bahia, onde, no ano de 1858, o decreto nº 2266 assinado pelo Marquês de Olinda, concedeu a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene de iluminação, em terrenos situados nas margens do Rio Marau, na Província da Bahia. Posteriormente, a constatação de petróleo na Bacia do Recôncavo viabilizou a exploração de outras bacias sedimentares terrestres, primeiramente pelo Conselho Nacional de Petróleo e depois pela PETROBRÁS (CEPETRO, 2001).

A invenção dos motores á gasolina e a diesel fez com que alguns derivados de petróleo, até então desprezados, passassem a ter novas aplicações. Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia eficaz. Hoje, além de grande utilização dos seus derivados, com o advento da petroquímica, centenas de novos produtos foram surgindo, muitos deles diariamente utilizados, como os plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo além de produzir combustível e energia, passou a ser imprescindível à vida moderna.

2.1.2- Composição

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico de hidrocarboneto e cor variando entre o negro e o castanho escuro. Ele consiste basicamente em compostos de apenas dois elementos que, no entanto, formam grande variedade de complexas estruturas moleculares. Independentemente das variações físicas ou químicas, quase todos os tipos de petróleo variam de 82 a 87% de carbono em peso e 12 a 15% de hidrogênio. Além do número praticamente infinito de hidrocarbonetos que formam o óleo cru, geralmente ainda estão presentes, o enxofre, nitrogênio e oxigênio em quantidades pequenas, mas muito importantes. O petróleo didaticamente costuma ser dividido em séries ou bases, onde a maioria dos óleos crus compõe-se de misturas dessas três séries em proporções variáveis (PETRÓLEO, 2002):

- ❖ Base parafínica – quando predominam (até 90%) os alcanos. As séries parafínicas de hidrocarbonetos, também chamadas de séries do metano (CH_4), compreendem os hidrocarbonetos mais comuns entre os óleos crus. É uma série saturada de cadeia aberta com a fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, na qual C é o carbono, H é o hidrogênio e n um número inteiro. As parafinas, líquidas a temperatura normal e que entram em ebulição entre 40 e 200 °C, são os constituintes principais da gasolina. Os resíduos obtidos pelo refino de parafinas de baixa densidade são ceras parafínicas plásticas e sólidas;

- ❖ Base asfáltica – quando predominam os hidrocarbonetos de massa molecular elevada, o resíduo do processo de refino é um asfalto, e os petróleos nos quais essa série predomina são chamados óleos de base asfáltica;

- ❖ Base naftênica – quando além de alcanos, há de 15 ou 20% de cicloalcanos (chamados hidrocarbonetos naftênicos). A série naftênica, que tem fórmula geral C_nH_{2n} , é uma série cíclica saturada. Constitui uma parte importante de todos os produtos líquidos de refinaria, mas forma também a maioria dos resíduos complexos das faixas de pontos de ebulição mais elevados. Por essa razão, a série é geralmente de maior densidade;
- ❖ Base aromática – quando além de alcanos, há de 25 a 30% de hidrocarbonetos aromáticos. A série aromática, de fórmula geral C_nH_{2n-6} , é uma série cíclica não-saturada. Seu membro mais comum, o benzeno (C_6H_6), está presente em todos os óleos crus, mas como uma série, os aromáticos geralmente constituem somente uma pequena porcentagem da maioria dos óleos.

2.1.3- Teorias de origem

Segundo a CEPETRO (2001), são muitas e controversas as teorias da origem do petróleo, figurando entre as principais: a da origem estritamente mineral, defendida por Mendeleiev, Berthelot e Missan; e a teoria orgânica, que postula a participação animal e vegetal, sendo esta a mais aceita no mundo acadêmico.

A **teoria estritamente mineral** afirma que o petróleo se formou a partir de carburetos (de alumínio e cálcio), que submetidos à hidrólise, deram origem à hidrocarbonetos (metanos, alcenos, etc). Estes sob pressão e por aquecimento teriam se polimerizado e condensado, originando o petróleo.

A **teoria orgânica** alega que a presença de compostos nitrogenados, clorofilados e hormônios no petróleo pressuporiam a participação animal e vegetal na sua formação. Os pesquisadores modernos, em sua grande maioria, reconhecem apenas como válida esta teoria. Nela destaca-se o papel de microrganismos animais e vegetais (plâncton), que sob a ação de bactérias, formariam uma pasta orgânica no fundo dos mares, a qual misturada com lama e areia, se transformaria em rochas. Embora bem aceita, a teoria ainda não conseguiu esclarecer completamente por que processos a matéria orgânica teria passado para ser convertida em petróleo e em gás natural.

O petróleo é encontrado nas bacias sedimentares, depressões na superfície da terra preenchidas por sedimentos que se transformaram, em milhões de anos, em rochas sedimentares. A acumulação de petróleo depende de alguns fatores. É necessário que existam rochas geradoras que contenham a matéria-prima (pasta orgânica) que se transforma em petróleo e as chamadas rochas-reservatório, que possuem espaços vazios, chamados poros, capazes de armazenar o petróleo. Essas rochas devem estar envolvidas em armadilhas chamadas trapas. Desta forma são formados compartimentos isolados no subsolo, onde o petróleo se acumula e de onde não tem condições de escapar. São as jazidas de petróleo (CEPETRO, 2001).

2.2- A refinação do petróleo

A refinaria é uma instalação industrial, com sistemas complexos para muitas operações, na qual, através de processos químicos, térmicos e físicos de separação do petróleo bruto, se obtém derivados de petróleo, dependendo das propriedades do petróleo bruto a ser refinado e dos produtos desejados. O petróleo bruto é uma mistura de muitos hidrocarbonetos diferentes e de pequenas quantidades de impurezas (EPA, 1995).

No início da refinação, separa-se o petróleo em diversos componentes através da destilação, começando-se por aquecer o petróleo, o que leva à sua vaporização. Os vapores mais leves sobem na coluna de destilação e os líquidos descem para o fundo. Ao longo desta coluna retiram-se as várias frações do petróleo, que têm diferentes pontos de ebulição. Depois as diversas frações e os derivados do petróleo são tratados.

Fisicamente, o petróleo é uma mistura de compostos de diferentes pontos de ebulição. Esses componentes se dividem em grupos, ou frações, delimitados por seu ponto de ebulição. Os intervalos de temperatura e a composição de cada fração variam com o tipo de petróleo. As frações, cujo ponto de ebulição é inferior a 200 °C costumam receber o nome genérico de benzinhas. A partir do mais baixo ponto de ebulição, de 20 °C, até o mais alto, de 400 °C, tem-se, pela ordem: éter de petróleo, benzina, nafta ou ligroína, gasolina, querosene, gásóleo (óleo diesel), óleos lubrificantes. Com os resíduos da destilação produz-se asfalto, piche, coque, parafina e vaselina.

2.3- Principais combustíveis energéticos derivados de petróleo

De modo geral, denomina-se combustível qualquer corpo cuja combinação química com outro seja exotérmica. Entretanto, as condições de mercado, a existência na natureza ou o processo de fabricação em grande quantidade limitam o número de combustíveis usados.

Os combustíveis líquidos podem ser minerais ou não minerais. Os minerais são obtidos pela refinação do petróleo, destilação do xisto betuminoso ou hidrogenação do carvão. Os mais usados são a gasolina, o óleo diesel e o óleo combustível. Estes combustíveis são formados de hidrocarbonetos, sendo eles o óleo diesel $C_{17}H_{34}$ e a gasolina $C_{8}H_{18}$. Os combustíveis líquidos não minerais são os álcoois e os óleos vegetais. Entre os álcoois, tem-se o álcool metílico e o etílico, enquanto que os óleos vegetais são formados de C, H₂, O₂ e N₂.

Os combustíveis líquidos, empregados nos motores, são constituídos de: hidrocarbonetos, benzol ou álcoois. Os hidrocarbonetos são agrupados em quatro classes: parafinas, olefinas, aromáticos e naftenos (RUSSELL, 1981).

Os álcoois podem ser obtidos de produtos agrícolas ou da oxidação parcial do petróleo. Eles são compostos orgânicos que podem ser obtidos de um hidrocarboneto, saturado ou insaturado, mediante substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por uma mais oxidrilas OH; quando os álcoois contêm uma ou mais oxidrilas, distinguem-se em monovalentes, bivalentes, etc (RUSSELL, 1981).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), com base em informações extraídas do Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo (1990/1997), classificou os principais combustíveis energéticos derivados do petróleo como: produtos utilizados com a finalidade de produzir energia sejam diretamente, a partir de sua queima (combustíveis), ou pela sua transformação em outros produtos combustíveis (ANP, 2001). Esses produtos são:

- ❖ *Álcool Etílico (Etanol)*: Utilizado como combustível automotivo.
 - *Álcool Hidratado*: Utilizado nos motores dos veículos à álcool.
 - *Álcool Anidro*: Componente de mistura da gasolina C.
- ❖ *Diesel*: Resultado das frações seguintes ao querosene, na destilação do petróleo (gasóleo).

- *Diesel Comum*: Amplamente empregado como combustível nos motores a explosão de máquinas, veículos pesados, etc. (ciclo diesel); também utilizado como combustível industrial e para geração de energia elétrica.
 - *Diesel Metropolitano*: Combustível automotivo com especificações mais rigorosas quanto ao teor de enxofre, para uso no transporte urbano, conforme exigências ambientais.
 - *Diesel Marítimo*: Combustível para embarcações leves, atendendo especificações mais rígidas (ex: ponto de fulgor).
- ❖ **Gases**: São hidrocarbonetos leves (C_1-C_2), que são usados para fins combustíveis em geral. Devido às propriedades físicas de seus componentes, são exigidas condições severas para a sua liquefação, o que eleva o custo para o armazenamento destes produtos.
- *Gás Combustível*: Gases residuais de refinaria utilizados como combustíveis na própria refinaria ou vendidos para alguns consumidores. Inclui gás de xisto, com características semelhantes e o gás metano.
 - *Gás Natural*: Mistura de hidrocarbonetos leves gasosos (metano e etano, principalmente), obtidos da extração de jazidas. É utilizado como combustível industrial, automotivo e doméstico.
 - *Gases Liquefeitos*: Mistura de hidrocarbonetos gasosos mais pesados (C_3-C_4) que, por não exigirem condições severas para sua liquefação, podem ser liquefeitos por compressão em condições de temperatura ambiente, ou por resfriamento, mantendo-se a pressão normal. Sua maior aplicação é na cocção dos alimentos. Também é utilizado em empilhadeiras, soldagem, esterilização industrial, teste de fogões, maçaricos e outras aplicações industriais.
- ❖ **Gasolina**: Combustível para motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto). Composto de frações líquidas leves do petróleo, variando sua composição, em hidrocarbonetos, desde C_5 até C_{10} ou C_{12} .
- **Gasolina Automotiva (tipo C)**: Gasolina para automóveis de passageiros, utilitários, veículos leves, lanchas e equipamentos agrícolas. Na gasolina do tipo “A” mistura-se o álcool anidro (a proporção de mistura é regulada pela ANP), para que seja produzida a gasolina do tipo “C” (automotiva), e para a produção da gasolina do tipo “B”, adiciona-se o metil-tercil-butil-éter – MTBE, porém esse aditivo não é mais utilizado no Brasil.

- **Gasolina de Aviação:** Empregada para aviões com motores de pistão. Este tipo de gasolina em especial, possui um elevado índice de octano (80 a 145) e um ponto de congelamento igual a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ❖ **Nafta Energética:** No caso, se trata da nafta para geração de gás, que é transformada em gás de síntese, por um processo industrial (reformação com vapor d'água). Este gás é utilizado na produção do gás canalizado doméstico.
- ❖ **Óleo Combustível:** São as frações mais pesadas da destilação atmosférica do petróleo. Largamente utilizado como combustível industrial em caldeiras, fornos, etc.
 - **Óleo Combustível ATE:** Óleo com alto teor de enxofre (acima de 1%).
 - **Óleo Combustível BTE:** Óleo com baixo teor de enxofre (até 1%).
 - **Óleo Combustível Marítimo:** Combustível para navios em geral. Inclui os MARINE FUELS (misturas com o diesel em proporções variadas e o óleo combustível especial para Marinha – EPM).
- ❖ **Querosene:** Resultado das frações seguintes à gasolina na destilação do petróleo (ceroseno).
 - **Querosene de Iluminação:** Utilizado, em geral, como combustível de lamparinas.
 - **Querosene de Aviação:** Combustível para turbina de aviões.
- ❖ **Outros Combustíveis Energéticos:** Quaisquer outros produtos energéticos, de aplicação específica, que não se enquadram em nenhum dos subgrupos acima.

Algumas instituições governamentais no ano de 2001, como a ANP, e o Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), patrocinaram um programa de capacitação de assistência técnica a laboratórios, da rede nacional de laboratórios de ensaios, para monitoramento da qualidade de combustíveis, no qual através de palestras indicaram as várias características dos principais derivados de petróleo e do álcool combustível, que serão descritas a seguir (ANP/IBP, 2001).

2.3.1- Álcool

O álcool usado no mundo como combustível está na forma de etanol, que é uma molécula de cadeia pequena ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), que contém 34,7% de oxigênio em peso e é infinitamente solúvel em água. Na forma pura o etanol é um líquido incolor e inflamável (RICE, 1999).

O uso mais significativo do etanol como combustível no Brasil começou na década de 70, devido a criação do Programa Nacional do Álcool para poder enfrentar o alto preço do óleo

das décadas de 70 a 80. Incentivos federais associados com a participação da indústria automobilística e com uma forte aparência ambiental fizeram do programa um sucesso. Em 1985, 95% de todos os carros produzidos usavam etanol hidratado como único combustível. Quando o preço do óleo começou a cair, o programa foi terminado, porque a venda de carros poderia diminuir (CORSEUIL *et al.*, 2000). Aproximadamente 75% de todos os automóveis no Brasil usavam gasolina contendo 24% de etanol, com um consumo de álcool combustível total de $13,8 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$, segundo dados de 1999 da Agência Nacional do Petróleo (citados por CORSEUIL *et al.*, 2000).

A gasolina americana, que quase não usava etanol como aditivo, após várias decisões políticas, passou a aumentar o seu uso. Essa decisão foi baseada em duas razões: o etanol é um combustível com biomassa de base renovável, e o impacto ambiental causado pela gasolina oxigenada com etanol é menor do que com a gasolina oxigenada com éter metil-tércio-butílico, o MTBE (CORSEUIL *et al.*, 2000). O MTBE é um dos compostos que ainda é mais usado pelos Estados Unidos para melhorar a octanagem da gasolina.

O etanol é mais leve do que a água, e se lançado nela vai tender a ficar na superfície. O etanol puro e o etanol misturado na gasolina são mais pesados que a gasolina não misturada. Como os vapores de gasolina, os vapores de etanol são mais densos do que o ar e tendem a sedimentar perto do solo em pequenas áreas. Em áreas abertas esses vapores são dispersos rapidamente. Quando queimado o etanol lança menos calor do que a gasolina. Um galão e meio de etanol tem aproximadamente a mesma energia de combustível que um galão de gasolina. O etanol tem uma temperatura de ignição mais alta do que a gasolina (aproximadamente 850 °F para o etanol e 495 °F para a gasolina). Embora o etanol seja tóxico, ele é menos tóxico que os compostos BTEX, que são componentes da gasolina (RICE, 1999).

A persistência do etanol em águas superficiais depende da sua taxa de volatilização e da velocidade de biodegradação. O etanol representa uma fonte de carbono e energia para os microorganismos. O tempo de meia-vida para a biodegradação do etanol na água superficial é estimado na faixa de 6,5 a 26 horas (HOWARD *et al.*, 1991, citados por ARMSTRONG, 1999).

A biodegradação é particularmente sensível à temperatura; diminuindo-se a temperatura também se diminui a velocidade de biodegradação. Assim, baixas temperaturas reduzem a

permeabilidade e a fluidização da membrana celular dos microorganismos, com o qual, desse modo, reduz a absorção de nutrientes e contaminantes. Temperaturas maiores que 20 °C aumentam a velocidade de biodegradação, através da melhora da atividade enzimática, até um valor ótimo, que é específico para cada espécie de microorganismo. Em temperaturas acima da ótima, proteínas e ácidos nucleicos tornam-se desnaturados e inativos e os processos de biodegradação vão cessar. Dado os variados efeitos da temperatura e as características microbiológicas dos diferentes corpos de água, através de diversos resultados experimentais, pode ser assumido o tempo de meia-vida de 24 horas para a biodegradação do etanol (LAYTON e DANIELS, 1999).

Alguns experimentos citados na literatura demonstram que o etanol é rapidamente degradado tanto aerobicamente, 100 mg/L em 7 dias (CORSEUIL, *et al.*, 1998), quanto anaerobicamente, 100 mg/L de 3 a 25 dias dependendo das condições (CORSEUIL, *et al.*, 1998); 96 mg/L em 30 dias (SUFLITA e MORMILE, 1993, citados por ARMSTRONG, 1999); 100 mg/L em 14 dias (YEH e NOVAK, 1994, citados por ARMSTRONG, 1999).

Como uma grande variedade de microorganismos nativos, encontrados no meio ambiente, são capazes de usar etanol como uma fonte de energia, então esses microorganismos vão usar preferencialmente o etanol do que outros hidrocarbonetos presentes na gasolina, como por exemplo, o benzeno (ALVAREZ e HUNT, 1999, citado por RICE, 1999). Isso indica que no caso de um derrame de gasolina misturada ao etanol, o etanol será degradado bem mais rápido de que os outros compostos.

O etanol e misturas de etanol na gasolina conduzem eletricidade. Em contraste, a gasolina não misturada é um isolador elétrico. Por essa razão, o etanol puro é mais corrosivo que a gasolina e materiais compatíveis devem ser considerados para projetos de tanques de armazenagem. O alumínio, zinco, estanho, solda a base de chumbo ou latão não devem ser usados com etanol puro ou com gasolina que contém altas percentagens de álcool. Quando em contato com líquidos que contém altas percentagens de álcool, alguns materiais não metálicos também são degradados, incluindo a borracha natural e o poliuretano (CENTER FOR TRANSPORTATION RESEARCH, citado por RICE, 1999).

No caso de tanques para armazenagem do produto foi visto, em alguns terminais visitados, que esses são feitos preferencialmente com revestimento interno de aço, para evitar processos corrosivos e também para afastar a possibilidade de crescimento microbiano.

O álcool etílico combustível é classificado em anidro e hidratado (ANP/IBP, 2001), conforme explicado abaixo:

- ❖ **Álcool etílico anidro combustível (AEAC):** é aquele produzido no país ou importado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, utilizado em mistura com gasolina A para a formulação da gasolina C.
- ❖ **Álcool etílico hidratado combustível (AEHC):** é aquele produzido no país ou importado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, utilizado como combustível em motores de combustão interna de ignição por centelha.

As características do álcool etílico combustível encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Características do álcool etílico combustível.

Característica	unidade	Especificações	
		AEAC	AEHC
Aspecto	-	límpido	límpido
Cor	-	incolor	incolor ou levemente amarelo ou roxo
Acidez total	mg ac. acet/L	30	30
Condutividade elétrica máxima	S/m	500	500
Massa específica à 20 °C	kg/m ³	791,5 (máx)	807,6 a 811,0*
Teor alcoólico	°INPM	-	92,6 a 93,8*
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0
Resíduo por evaporação (máx)	mg / 100 mL	-	5
Teor de hidrocarbonetos (máx)	% vol	-	3
Íon cloreto (máx)	mg/kg	-	1
Íon sulfato (máx)	mg/kg	-	4
Ferro (máx)	mg/kg	-	5
Sódio (máx)	mg/kg	-	2
Cobre (máx)	mg/kg	0,07	-

*Quando isento de hidrocarbonetos.

Fonte: Adaptado de ANP/IBP, 2001.

2.3.2- Gasolina

Tipicamente a gasolina em qualquer parte do mundo é composta de vários hidrocarbonetos, os principais são: alcanos, monocicloalcanos, dicitloalacanos, alcalibenzenos, naftalenos, alguns álcoois oxigenados são usados como aditivos (CHRISTENSEN e ELTON, 1996). Dependendo do país, a gasolina vai possuir alguns aditivos químicos que aumentam o seu poder de octanagem e diminuem os índices de poluição do ar (CORSEUIL e SILVA, 2001).

Os constituintes encontrados na gasolina que possuem maior solubilidade em água são os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos, orto, meta e para, que são conhecidos como compostos BTEX (CORSEUIL 1992, citado por CORSEUIL e MARINS, 1997). Os BTEX chegam a cerca de 18% da gasolina padrão (CHRISTENSEN e ELTON, 1996). Esses hidrocarbonetos são considerados substâncias perigosas por causarem depressão no sistema nervoso central e leucemia se houverem exposições crônicas (CORSEUIL e MARINS, 1997). A gasolina comercializada no Brasil tem cerca de 25% de etanol, causando assim interações entre o etanol e os compostos BTEX. Dentre os BTEX, o benzeno é considerada a substância que oferece mais risco a saúde, com valor máximo fixado de 5 mg/L para o padrão de potabilidade da água, segundo a portaria 149/2000 do Ministério da Saúde.

Os principais aspectos que podem afetar o comportamento dos BTEX são:

- ❖ A possibilidade do aumento da solubilidade e da mobilidade dos hidrocarbonetos do tipo BTEX em água;
- ❖ A possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos mesmos (FERNANDES e CORSEUIL, 1996; SANTOS *et al.*, 1996).

Sendo o etanol completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior nas águas de lavagem dos tanques que armazenam a gasolina comercial brasileira, tipo C (normalmente localizados em postos de abastecimento). Como os compostos mais solúveis têm um menor potencial de sorção (CORSEUIL e MARINS, 1997), o etanol terá então uma mobilidade maior que a dos compostos BTEX se essa água de lavagem for despejada em um corpo receptor sem nenhum tratamento, podendo vir a contaminar mananciais de abastecimento. O etanol também pode ser biodegradado em preferência aos BTEX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos aromáticos e também pode

ser tóxico ou inibitório para os microrganismos degradadores de BTEX (CORSEUIL e MARINS, 1997).

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, variando de quatro a doze átomos de carbono, contendo compostos constituintes de caráter parafínico, oleofínico, naftênico e aromáticos, que destila na faixa de 35 °C a 220 °C. Os processos básicos utilizados na sua produção são: destilação atmosférica, alquilação ou alcoilação, polimerização, reforma catalítica, hidrocraqueamento catalítico, craqueamento catalítico e isomerização (ANP/IBP, 2001).

A gasolina automotiva é classificada em 2 tipos (ANP/IBP, 2001):

- ❖ **Gasolina A** - É aquela produzida no país ou importada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e comercializada com o distribuidor de combustíveis líquidos derivados do petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos.
- ❖ **Gasolina C** - É aquela constituída de 75 ± 1% de gasolina A e 25 ± 1% de álcool etílico anidro combustível.

As características da gasolina automotiva estão listadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Características da gasolina automotiva.

Característica	unidade	Especificações	
		Gasolina comum A	Gasolina comum C
Aspecto	-	(2)	(3)
Cor	-	(4)	(4)
AEAC	%v/v	Zero	25% ± 1
Temperatura de destilação			
10% evaporado (máx)	°C	70,0	70,0
50% evaporado (máx)	°C	130,0	130,0
90% evaporado (máx)	°C	190,0 (5)	190,0 (5)
PFE (máx)	°C	220,0	220,0
Resíduo (máx)	%v/v	2,0	2,0
Nº de Octano Motor (mín)	-	80 (6)	80
Índice antidetonante – IAD (mín) (10)	-	87,0 (6)	87,0
Pressão de Vapor a 37,8 °C	kPa	45,0 a 62,0 (7)	69,0 (máx)
Enxofre (máx)	% m/m	0,12	0,10
Benzeno (máx)	% v/v	2,7	2,0
Chumbo (máx)	g/L	0,005	0,005

Observações:

- 1-Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a Norma ASTM E-29;
- 2- De incolor a amarelada, isenta de corante;
- 3- De incolor a amarelada, isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 5000 ppm com exceção das cores azul e rosada, restritas respectivamente à gasolina de aviação e à mistura metanol/etanol/gasolina (MEG);
- 4- Límpido e isento de impurezas;
- 5- No intuito de cobrir eventual presença de contaminantes, o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior a 155 °C para a gasolina A e 145 °C para a gasolina C.
- 6- O produto deverá reportar o valor de octanagem da mistura;
- 7- Para os Estados do Rio Grande Sul, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7.0 kPa ao valor máximo especificado para a pressão de vapor.

Fonte: Adaptado de ANP/IBP, 2001.

2.3.3- Óleos

O termo óleo descreve uma ampla faixa de substâncias baseadas em hidrocarbonetos. Muitos produtos refinados de petróleo são óleos, como o óleo diesel e óleo combustível. O termo óleo será usado genericamente ao longo de todo o texto.

Cada tipo de óleo tem propriedades químicas e físicas distintas. Essas propriedades afetam a maneira como o óleo vai se espalhar e se degradar; e o risco que cada tipo de óleo apresenta, que pode ser tanto para a vida aquática quanto para a humana. A velocidade com a qual o óleo se espalha vai determinar o seu efeito no meio ambiente. A maioria dos óleos tende a se espalhar horizontalmente para dentro de uma superfície lisa e escorregadia, chamada mancha de óleo (slick), no topo da água. Os fatores que afetam a habilidade de um derramamento de óleo de se espalhar incluem tensão superficial, gravidade específica e viscosidade (EPA, 1999).

A tensão **superficial** é a medida da atração entre as moléculas na superfície do líquido. Quanto maior for a tensão superficial do líquido, mais facilmente o derramamento de óleo vai

permanecer na superfície. Se a tensão superficial do óleo é baixa ele vai se espalhar mesmo sem a ajuda do vento ou das correntes de água. O aumento da temperatura pode reduzir a tensão superficial do líquido, assim o óleo se espalha mais facilmente em águas mornas do que em águas muito frias. A **gravidade específica** é a densidade da substância comparada com a densidade da água. Como a maioria dos óleos é mais leve que a água, eles flutam no topo dela; embora a gravidade específica do óleo possa aumentar se as substâncias mais leves dentro do óleo evaporarem. A **viscosidade** é a medida da resistência do líquido ao escoamento. Quanto maior a viscosidade do óleo, maior a tendência para ele permanecer num local (EPA, 1999).

Ações naturais sempre funcionam no ambiente aquático. Elas podem reduzir a severidade de um derramamento de óleo e acelerar a recuperação de uma área afetada. Algumas ações naturais incluem o tratamento pela ação do vento, evaporação, oxidação, biodegradação e emulsificação (Figura 2.1). Essas ações naturais ocorrem diferentemente nos ambientes aquáticos (EPA, 1999).

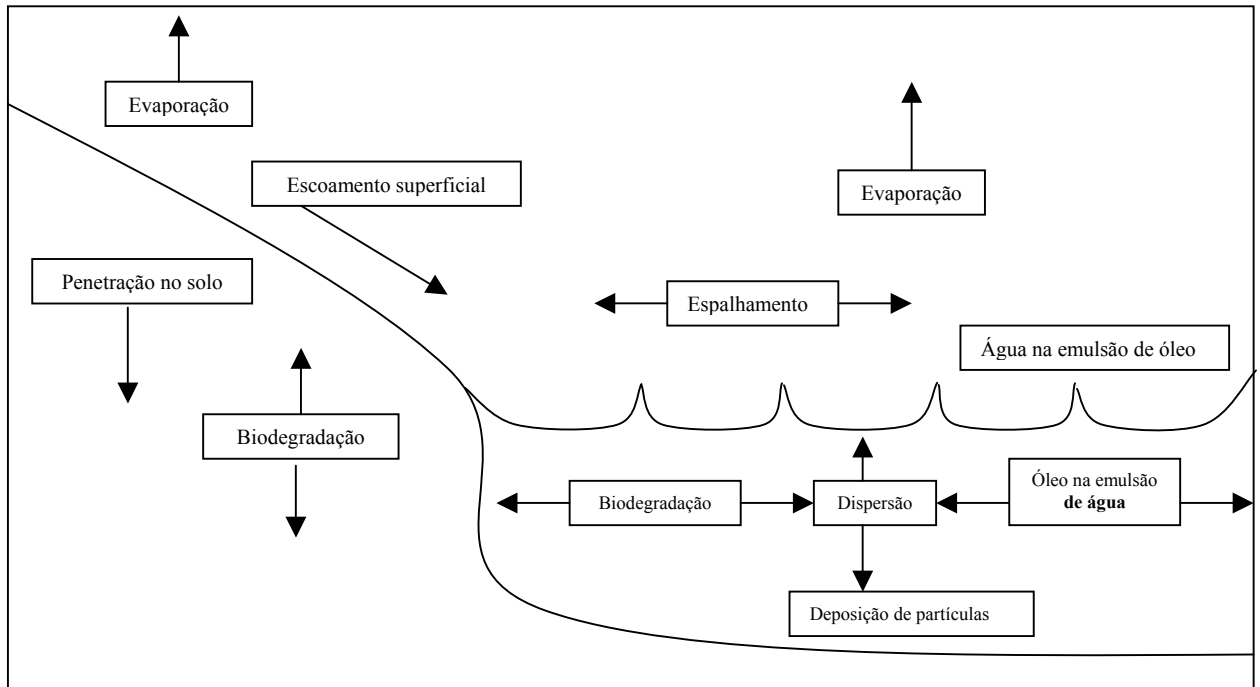


Figura 2.1: Destino do óleo após um derramamento.

Fonte: EPA, 1999.

Os impactos de derramamentos de óleos nos ambientes de água doce (lagos e rios) podem ser mais severos, porque o movimento da água é minimizado nesses habitats. Nos corpos de água

parados, os óleos tendem a ir para a parte mais calma e funda e podem permanecer no ambiente por longos períodos de tempo. Nos corpos de água com fluxo mais rápido, o óleo tende a se aderir nas plantas aquáticas. O óleo pode interagir com os sedimentos no fundo dos corpos de água doce, afetando os organismos que vivem ou se alimentam dos sedimentos (EPA, 1999).

Algumas substâncias tóxicas presentes num derramamento de óleo podem evaporar rapidamente. Assim, quando plantas, animais e humanos são expostos à maioria das substâncias tóxicas, estas têm seu efeito reduzido com o tempo, e são geralmente limitadas à área do derrame. Embora alguns organismos possam ser seriamente prejudicados ou mortos logo após o contato com o óleo num derramamento, efeitos tóxicos não letais podem ser mais sutis ao longo do tempo. Os efeitos tóxicos variam muito para os diferentes habitats aquáticos. Um derramamento de óleo pode prejudicar pássaros e mamíferos de diversos modos, através de: contato físico direto, toxicidade, destruição das fontes de alimento e habitats e problemas reprodutivos (EPA, 1999).

KALYUZHNYI (1995) resume o poder de contaminação ambiental que um derramamento de óleo possui:

- ❖ 1 tonelada de óleo contamina 12 km² de água superficial;
- ❖ 1 litro de óleo consome o oxigênio contido em 40 m³ de água;
- ❖ Anualmente de 2 a 10 milhões de toneladas de óleo são lançados nos rios, lagos e oceanos;
- ❖ Cerca de 30% da superfície dos oceanos no mundo estão cobertas por filmes de óleo;
- ❖ As áreas mais poluídas são o Mar Mediterrâneo e o Oceano Atlântico.

O óleo diesel constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, inclui os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), altamente tóxicos. Alguns HPAs mais comuns são: naftaleno, acenaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoantraceno, pireno, benzoantraceno e criseno tóxicos (KAIPPER e CORSEUIL, 2001).

Por óleo diesel entende-se que seja um dos derivados do petróleo, que possui faixa de destilação entre 100 e 400 °C, com um conjunto de propriedades que permitam a sua utilização em motores alternativos de combustão interna, com ignição por compressão. O óleo

diesel comercial é uma mistura de destilados médios (produtos de petróleo com faixa de ebulição superior à da gasolina), obtidos por meio da destilação fracionada do petróleo, ou decorrentes de outros processos de refinação. No Brasil são comercializados os seguintes tipos de óleo diesel (ANP/IBP, 2001):

- ❖ **Tipo A** – Comercializado nas regiões metropolitanas consideradas não críticas em termos de poluição, pelos órgãos legais de Meio Ambiente.
- ❖ **Tipo B e C** – Comercializados nas regiões metropolitanas consideradas como críticas em termos de poluição, pelos órgãos legais de Meio Ambiente, com teor de enxofre de 0,5% e 0,3% em massa, respectivamente (Tabela 2.3).
- ❖ **Tipo D** - Para uso em motores marítimos (Tabela 2.3).

Tabela 2.3: Características do óleo diesel do tipo B, C e D.

Característica	unidade	Especificações (1)		
		Diesel B	Diesel C	Diesel D
COMPOSIÇÃO				
Enxofre (máx)	% (m/m)	0,50	0,30	0,20
VOLATILIDADE				
Destilação	°C	245,0	245,0	245,0
50% recuperados		310,0	310,0	310,0
85% recuperados (máx)		370,0	360,0	360,0
Densidade a 20 °C / 4 °C		0,8200 a 0,8800	0,8200 a 0,8800	0,8200 a 0,8800
FLUIDEZ				
Viscosidade a 40 °C	cSt	1.600-6.000	1.600-6.000	1.600-6.000
CONTAMINANTES				
Água e sedimentos	% v/v	0,05	0,05	0,05

Observação:

(1) - Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a Norma ASTM E-29.

Fonte: ANP/IBP, 2001.

2.3.4- Consumo no Brasil de derivados de petróleo

O consumo brasileiro de derivados de petróleo tem crescido, desde 1996, a taxas médias de 5% a.a. O setor é responsável por 35% da energia primária utilizada no país e tem previsão de ampliar essa participação, até 2005, para 40%. No ano de 2000, o país ocupou a 15ª posição em reservas mundiais de óleo - 8,5 bilhões de barris - e o 18º lugar em produção, com 1,3 milhão de barris/dia. O consumo em 2002 foi de 1,85 milhão de barris/dia, obrigando a importação de 550 mil barris/dia. A cada mês, aproximadamente dois bilhões de litros de gasolina e cinco bilhões de litros de diesel foram consumidos por uma frota de 24,5 milhões de veículos em todo o País. Para atender essa frota, no ano de 2002, o mercado de combustível contava com 252 distribuidoras e aproximadamente, 30 mil revendedores (INFRAESTRUTURA BRASIL, 2002).

2.4- Propriedades dos principais constituintes tóxicos encontrados nos derivados de petróleo

O EPA (1995), cita as propriedades dos principais constituintes tóxicos encontrados nos derivados de petróleo, onde as mesmas estão listadas abaixo.

- ❖ **Amônia** – É formada a partir dos compostos ligados de nitrogênio e pode estar presente nas descargas de águas residuárias. É um gás corrosivo e irritante com um odor penetrante. A amônia anidra causa irritação na pele, olhos, nariz, garganta e no sistema respiratório. Ecologicamente a amônia é uma fonte de nitrogênio e pode assim contribuir para a eutrofização das águas superficiais. O íon amônio em meio aquoso é moderadamente tóxico para organismos aquáticos; combinado com íons sulfato na atmosfera e carregada pelo escoamento superficial resulta num rápido retorno da amônia para o solo e para as águas de superfície. A amônia é o composto central no ciclo do nitrogênio na natureza, e em rios, lagos e correntes é convertida a nitrato.

- ❖ **Tolueno** – É um composto orgânico volátil, presente no petróleo bruto, estando assim em diversos derivados do mesmo. A inalação ou ingestão do tolueno pode causar dores de cabeça, confusão, fraqueza e perda de memória, também pode afetar os rins e funções do fígado. Reações do tolueno na atmosfera contribuem para a formação de ozônio e de outros poluentes nas camadas da atmosfera. O ozônio pode afetar o sistema respiratório. O

tolueno evapora com certa facilidade quando liberado para a água e também pode ser degradado por microorganismos.

- ❖ **Xilenos** (mistura de isômeros) – Os isômeros do xileno (orto, meta e para) são compostos orgânicos voláteis, presentes no petróleo bruto. Quando lançados na terra ou na água são evaporados rapidamente, embora alguma degradação por microorganismos também possa ocorrer. Os xilenos são rapidamente absorvidos para o corpo após inalação, ingestão ou contato com a pele. Pouco tempo de exposição para seres humanos pode causar irritação na pele, nariz e garganta, dificuldade na respiração, danos à funções pulmonares, à memória e possíveis variações no fígado e nos rins. Tanto exposições curtas como longas, para altas concentrações, pode causar efeitos tais como dores de cabeça, vertigens e falta de coordenação muscular. Os xilenos também contribuem para formar ozônio e outros poluentes na atmosfera.

- ❖ **Metil – etil - cetona (MEC)** – É um composto extremamente volátil, sendo uma das principais fontes de emissão de poluentes, é também um líquido inflamável. A respiração desse composto por períodos curtos de tempo pode causar efeitos adversos no sistema nervoso, percebidos como dores de cabeça, tonturas, náuseas e entorpecimento nos dedos das mãos e pés. Os vapores são irritantes para a pele, olhos, nariz e garganta e podem causar prejuízos aos olhos. Repetidas exposições a quantidades de moderadas a altas podem causar efeitos no fígado e nos rins. Quanto ao poder carcinogênico do MEC, não se tem concordância nas pesquisas. O MEC pode contribuir para formação de poluentes do ar nas camadas mais baixas da atmosfera. O composto pode ser degradado por microorganismos no solo e na água.

- ❖ **Benzeno** – Curtos períodos de inalação do benzeno afetam o sistema nervoso central e o sistema respiratório. Exposições crônicas causam toxicidade aos ossos em animais e humanos causando supressão do sistema imunológico e desenvolvimento de leucemia. Na atmosfera também contribui para a formação de ozônio. É cancerígeno para seres humanos. O benzeno tem alta mobilidade no solo podendo alcançar a água subterrânea. Na água subterrânea pode ser degradado por microorganismos se houver presença de oxigênio.

❖ **Propileno** – É volátil e solúvel na água, fazendo assim o seu lançamento no ar e na água significativo. Em baixas concentrações a inalação de propileno causa intoxicação suave, uma sensação de formigamento e uma inabilidade de concentração. Em altas concentrações, inconsciência, vômito, vertigens severas, redução da pressão sanguínea e pode ocorrer arritmia cardíaca. O propileno em contato com a pele ou olhos causa queimaduras devido ao congelamento. Similar ao etileno, o propileno em baixas concentrações tem um efeito estimulativo no crescimento de plantas, mas em altos níveis inibe esse crescimento. O propileno lançado no solo e na água é removido primariamente através da volatilização. Hidrólise, bioconcentração e adsorção no solo não são processos significantes para o propileno em ecossistemas aquáticos ou no solo. O propileno é rapidamente degradado por microorganismos na superfície da água.

2.5- Tanques de estocagem e borra

A WPCB (1994), especifica para o estado de Indiana, EUA, um conjunto de regras para a descarga de resíduos líquidos associada a terminais de armazenagem de derivados de petróleo. Segundo a mesma, um terminal de armazenamento de derivados de petróleo é composto basicamente da área onde esses produtos são enviados para tanques superficiais, através de tubulações ou de navios, para serem armazenados. No local os produtos são transferidos para caminhões para serem transportados para outras localidades.

A descarga de resíduos líquidos, associada a terminais de armazenagem de derivados de petróleo é definida pela WPCB (1994), como a descarga de qualquer resíduo, o qual esteja diretamente relacionado com a área de armazenagem de derivados de petróleo; isso inclui as águas do escoamento superficial, a água do fundo dos tanques (água drenada) e a água usada para os testes hidrostáticos dos tanques.

O fundo dos tanques de derivados de petróleo é composto de misturas de ferro enferrujado devido a corrosão, areia, cera, água e óleo emulsificado, os quais se acumulam ao longo do tempo; esse resíduo é mais conhecido como borra. Os líquidos no fundo dos tanques (água primária e óleos emulsificados) são periodicamente extraídos para prevenir que sua quantidade continue a aumentar (drenagem de fundo); esses resíduos são também removidos durante limpezas periódicas dos tanques para manutenção e inspeção. O fundo dos tanques

pode conter quantidades de tetraetil ou tetrametil, metais e fenóis. Os sólidos gerados a partir do fundo dos tanques de estocagem de gasolina são considerados resíduos perigosos (EPA, 1995).

Os tanques que armazenam álcool não geram resíduos, sendo assim, não necessitam de drenagens de fundo, e seus resíduos só são lançados em conjunto com a água utilizada durante a lavagem dos mesmos. No terminal operado pela BR-Distribuidora as águas residuárias dos tanques de estocagem de gasolina A, gasolina de aviação e óleo diesel B e D são drenadas, onde essas águas são consideradas emulsões.

A palavra emulsão inclui misturas estáveis de óleo e água, de densidades aproximadamente iguais. As emulsões verdadeiras ou emulsões água - óleo, consistem de minúsculas gotas de óleo completamente dispersas na água e que permanecem em suspensão estável por meio de álcalis ou outros agentes químicos emulsificantes: elas são turvas, de cor cinza pérola ou mais escura (BRAILE, 1993).

A borra que se acumula no fundo dos tanques é na verdade uma emulsão óleo-água, onde o óleo é a parte contínua e a água existe em minúsculas gotas. Esse tipo de emulsão pode existir mesmo na ausência de qualquer agente químico emulsificante e são estáveis devido à alta viscosidade do óleo ou porque os pesos específicos do óleo e água são aproximadamente iguais. Tais misturas são instáveis e podem ser quebradas por estagnação prolongada ou por diminuição da viscosidade do óleo. No caso dos pesos específicos serem exatamente iguais, as minúsculas gotas não se sedimentarão, mesmo após coalescência (BRAILE, 1993).

O combustível pode ficar armazenado por longos períodos, fator esse que pode ocasionar uma contaminação microbiológica dentro dos tanques de armazenamento. O fator mais importante para o crescimento microbiano nos combustíveis é a água. E essa é quase sempre presente, devido as seguintes razões (GAYLARDE *et al.*, 1999):

- ❖ A água dissolvida no combustível pode condensar nas paredes do tanque;
- ❖ A umidade do ar pode entrar através dos tetos flutuantes, ou outras aberturas para ventilação;
- ❖ Tanques mal projetados que não tenham um eficiente sistema de drenagem podem acumular água;

- ❖ A água pode ser acrescentada durante a tancagem nos navios ou na purga do sistema de entrega.

No Brasil, a especificação do óleo diesel permite no máximo 0,05% de água. Isso é 0,5 mL/L, que é bastante o suficiente para iniciar o crescimento microbiano (GAYLARDE *et al.*, 1999). HILL e HILL (1993), citados por GAYLARDE *et al.* (1999), estabelecem que 1% de água é necessário para um crescimento microbiano substancial; um fino filme de água na superfície dos tanques, ou uns poucos microlitros no combustível, é suficiente para permitir o início do crescimento microbiano, e o metabolismo celular, uma vez começado, resulta na produção de mais água. Assim o ciclo continua.

GAYLARDE *et al.* (1999), associam os tipos de microorganismos aos diversos problemas ocorridos nos tanques de armazenamento. A corrosão nos tanques e nas tubulações, e a quebra da estrutura de hidrocarbonetos são associadas a fungos e bactérias anaeróbias. A limpeza das tubulações e a drenagem freqüente da água devem assegurar a minimização dos problemas. Na Tabela 2.4 são apresentados os microorganismos isolados a partir de combustíveis, e que tem habilidade para crescer dentro deles.

Tabela 2.4: Microorganismos isolados a partir de combustíveis, e que tem habilidade para crescer no meio.

Bactérias	
<i>Acinetobacter</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Pseudomonas oleovorans</i>
Leveduras	
<i>Candida sp.</i>	<i>Candida guilliermondii</i>
<i>Candida famata</i>	<i>Rhodotorula sp.</i>
Fungos Filamentosos	
<i>Acremonium strictum</i>	<i>Fusarium sp.</i>
<i>Aspergillus sp.</i>	<i>Hormoconis resiniae</i>
<i>Aspergillus fumigatus</i>	<i>Penicillium sp.</i>
<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium corylophilum</i>
<i>Cladosporium cladosporoides</i>	<i>Rhinocladiella sp.</i>
<i>Trichoderma viride</i>	<i>Trichosporon sp.</i>

Fonte: Adaptado de GAYLARDE *et al.*, 1999.

2.6- Água de lavagem dos tanques

A água residuária da lavagem dos tanques, usada durante os procedimentos de operação e manutenção é chamada água de lavagem; na verdade é apenas a mistura da borra contida no tanque e da água que foi utilizada, onde as suas características irão depender do material estocado e do tempo que esse material ficou presente dentro do tanque. Devido ao seu alto poder poluidor e a restrição da legislação brasileira, essa água não pode ser descarregada diretamente no corpo receptor sem tratamento prévio (Lei Federal sobre lançamento de óleo, nº 9.966 de 28/04/2000, apresentada no item 2.9). Na maioria dos terminais de armazenamento o único tratamento dado é a remoção de óleos livre, feita através de separadores de água e óleo.

2.7- Separadores de Água e Óleo (SAO)

A separação da gasolina da água, ou do óleo combustível da água se dá por dois métodos, onde ambos são processos baseados na diferença de gravidade específica entre os fluídos. O tipo mais comum de separação por gravidade é feito por sedimentação ou por decantação. O resíduo oleoso é colocado num tanque onde a separação se dá naturalmente, apesar de lenta (RUSSELL, 1992). Na separação ocorre um processo de remoção de materiais menos densos que a água, tais como óleos e partículas arrastadas pelo ar; há ainda a remoção de materiais em suspensão mais densos do que a água por sedimentação (BRAILE, 1993).

Existem vários tipos de separadores de fluxo contínuo, um dos mais populares é o concebido pela American Petroleum Institute (API), que é um tanque, aberto ou fechado no topo, com uma larga área de superfície, dotado de placas paralelas (RUSSELL, 1992). De modo geral as placas sevem para aumentar a eficiência dos separadores (BRAILE, 1993), no topo dos tanques elas previnem curtos circuitos durante o escoamento superficial e ajudam a coletar o produto (RUSSELL, 1992). Os separadores também atuam como bacias de sedimentação (BRAILE, 1993). Quando o nível do produto que está flotando está suficientemente fundo, o produto flotado é drenado para fora do tanque, para ser recuperado ou disposto (RUSSELL, 1992).

Nos separadores API, parte do óleo se acumula na superfície da lâmina líquida por possuir gravidade específica menor que a da água. Óleo emulsionado e pequenas partículas de óleo com diâmetro inferior a 150 μm não são separados. Os sólidos encharcados com óleo irão sedimentar no fundo do separador. É importante evitar a presença de substâncias emulsificantes e a formação de partículas muito diminutas. O separador do tipo API é um dos mais usados e quando operado corretamente pode remover de 50 a 70% do óleo emulsificado. O projeto de separadores de óleo por gravidade, como especificado pela API, é baseado na remoção das partículas de óleo livre com glóbulos maiores que 150 μm (BRAILE, 1993).

Os separadores por gravidade, baseados nos princípios de sedimentação, não separam os óleos emulsionados nos despejos. Na verdade, a presença de óleos emulsionados pode atrasar a sua recuperação. Contudo, as emulsões oleosas poderão ser coletadas separadamente, tão perto das fontes quanto possível e tratadas por métodos de quebra de emulsão para obter-se a coalescência das gotas de óleo. Após a coalescência, os óleos nos despejos são suscetíveis de serem separados pelos métodos de gravidade diferencial (BRAILE, 1993).

O segundo tipo de separador é baseado na coalescência. O projeto típico deste tipo de separador consiste em uma série de placas defletoras fechadas, geralmente fazendo um ângulo de 45° com o fluxo e de 90° umas com as outras. A turbulência leve do fluido alcançada pela variação de direção é geralmente suficiente para forçar a maioria das partículas suspensas e emulsificadas a chocam-se umas com as outras para formar gotículas maiores, que vão ser largas o suficiente para flotar. Geralmente esse tipo de separador é seguido por um pequeno separador de superfície, e pode alcançar concentrações de óleo livre no efluente menores que 20 mg/L (RUSSELL, 1992).

BRAILE (1993), deduz que a remoção total de óleo dos despejos jamais poderá ser completamente obtida apenas por meio de separadores por gravidade. As partículas menores de óleo permanecerão na água e sólidos em suspensão muito finos, encharcados de óleo, terão densidade próxima da água e passarão pelos separadores. REBHUN E GALIL (1994), descreveram um tratamento seqüencial de resíduos de refinaria, onde destaca o papel de um separador do tipo API, usado num primeiro estágio, para a remoção de óleo livre, com eficiência de cerca de 90%.

A Tabela 2.5 destaca a eficiência apresentada por separadores de óleo por gravidade, de acordo com os tipos, porém estes dados têm valor relativo, pois para uma real comparação certos parâmetros deveriam ser mantidos iguais.

Tabela 2.5: Eficiência de separadores de óleo por gravidade, de acordo com os tipos.

Teor de óleos (mg/L)		Remoção %	Tipo
Afluyente	Efluente		
7000-8000	125	98-99	Circular
3200	10-50	98-99	Circular
108	20	81,5	Circular
108	50	54	Circular
400-200	10-40	90-95	Placas paralelas
220	49	78	API
90-98	40-44	55	API
50-100	20-44	60	API

Fonte: BRAILE, 1993.

Na Tabela 2.6 são apresentados outros valores de eficiência para separadores do tipo API, de acordo com a forma do mesmo.

Tabela 2.6: Eficiência de separadores de óleo por gravidade tipo API, de acordo com a forma.

Teor de óleos (mg/L)		Remoção %	Forma
Afluyente	Efluente		
_____	20-70	_____	Retangular
_____	20	_____	Retangular
_____	80-115	_____	Retangular
_____	75	_____	Retangular
50-100	20-40	60	Retangular
90-98	20-44	55	Retangular
42	20	52	Retangular
108	20	54	Circular*

(*) A rigor uma unidade circular não é um separador API.

Fonte: BRAILE, 1993.

2.8- Possibilidades de tratamento para os resíduos oriundos de derivados de petróleo e compostos relacionados

Na literatura são citados diversos trabalhos sobre tratamento de resíduos oriundos de derivados de petróleo. Alguns autores citam tratamentos físico-químicos, mais comumente os separadores por gravidade ou flotação por ar dissolvido; outros citam que o tratamento biológico é usado após o tratamento físico-químico.

Trabalhos utilizando apenas tecnologias aeróbias ou anaeróbias para o tratamento de resíduos oriundos de estações de armazenamento de derivados de petróleo não são facilmente encontrados na literatura, apesar do tratamento anaeróbio estar demonstrando ser extremamente promissor para os resíduos de origem petroquímica.

Para o tratamento de resíduos petroquímicos, que possuem características similares aos de terminais de armazenamento de derivados de petróleo, a literatura é mais vasta. Como exemplo, pode-se mencionar MACARIE (2000), que pesquisou o uso da tecnologia anaeróbia e cita uma tabela com 63 tipos de reatores anaeróbios, sendo 16 deles do tipo UASB. Outros autores (HULSHOFF POL, *et al.*, 1997; TOTZKE, 1999, citados por MACARIE, 2000) consideravam que o número de estações de tratamento anaeróbias para resíduos petroquímicos era de 1000 a 2000. O mesmo autor menciona ainda outros estudos de laboratório com 8 tipos de reatores, tratando resíduos de diferentes origens, químicas e petroquímicas. Os resultados desses estudos demonstraram a possibilidade de aplicação da tecnologia anaeróbia para esses efluentes em escala real.

A Tabela 2.7 resume alguns trabalhos encontrados na literatura que mostram o uso do tratamento físico-químico e biológico (aeróbio e anaeróbio), e ambos em conjunto, para os resíduos líquidos de derivados de petróleo.

Tabela 2.7: Exemplos de possibilidades de tratamento para resíduos líquidos de derivados de petróleo.

Tipo de tratamento	Resumo	Referência
Físico-químico	Uso de flotação por ar dissolvido.	GALIL e WOLF, 2001.
Físico-químico e biológico aeróbio	Microfiltração através de membranas, o efluente vai para um reator air-lift.	CAMPOS <i>et al.</i> , 2002.
Físico-químico e biológico aeróbio	Tratamento seqüencial: SAO, floculação, flotação por ar dissolvido, lodos ativados.	GALIL, <i>et al.</i> , 1988.
Físico-químico e biológico aeróbio	Tratamento seqüencial: SAO, flotação por ar dissolvido, lagoas aeradas, clarificação e reator aeróbio.	REBHUN e GALIL, 1994.
Físico-químico e biológico aeróbio	Tratamento seqüencial: SAO, flotação por ar dissolvido, lagoas aeradas, clarificação e lodos ativados.	GOETTEMS, <i>et al.</i> , 1988.
Biológico aeróbio	Comparação da eficiência do uso de lodos ativados domésticos sem e com a adição de protozoários.	HOLUBAR, <i>et al.</i> , 2000.
Biológico aeróbio	Uso de microorganismos nativos em reatores agitados e aerados.	URURAHY <i>et al.</i> , 1998.
Biológico aeróbio	Lodo ativado modificado para redução de altos níveis de amônia.	ALKHA e THIEM, 1988.
Biológico anaeróbio	Uso de reator UASB tratando efluente petroquímico.	MAHONY <i>et al.</i> , 2001.
Biológico anaeróbio	Uso de reator UASB tratando efluente petroquímico.	KLEEREBEZEM, <i>et al.</i> , 1997.
Biológico anaeróbio	Digestão anaeróbia, efeito do hidrogênio e da temperatura.	TERZIS, 1994.
Biológico anaeróbio	Degradação de BTEX em reator RAHLF (reator anaeróbio horizontal de leito fixo).	NARDI, 2002.
Biológico anaeróbio	Uso de reator UASB, inoculado com lodo doméstico e de usina de cana-de-açúcar.	FANG e ZHOU, 1999.
Biológico anaeróbio	Avaliação das necessidades de nitrogênio e fosfato, para um reator de fluxo ascendente e leito fixo tratando efluente petroquímico.	BRITZ, 1988.

2.9- Legislação brasileira

No Brasil existe uma vasta legislação relacionada com o setor de petróleo. Porém, dentre elas a única lei específica com relação ao armazenamento e despejo de petróleo e seus derivados é a Lei Federal nº 9.966, de 28 de abril de 2000, que dispõe sobre a prevenção, o controle e a

fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.

O artigo 1 dessa lei estabelece os princípios básicos a serem obedecidos na movimentação de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em portos organizados, instalações portuárias, plataformas e navios em águas sob jurisdição nacional. Portanto, a mesma se aplica muito bem ao caso do lançamento dos resíduos oriundos dos tanques de armazenamento de derivados de petróleo e de álcool.

O artigo 2 estabelece algumas definições que devem ser ressaltadas, para que melhor se compreenda a lei:

- ❖ **Óleo:** qualquer forma de hidrocarboneto (petróleo e seus derivados), incluindo óleo cru, óleo combustível, borra, resíduos de petróleo e produtos refinados;
- ❖ **Mistura oleosa:** mistura de água e óleo em qualquer proporção;
- ❖ **Substância nociva ou perigosa:** qualquer substância que se descarregada nas águas é capaz de gerar riscos ou causar danos à saúde humana, ao ecossistema aquático ou prejudicar o uso da água e de seu entorno;
- ❖ **Descarga:** qualquer despejo, escape, derrame, vazamento, esvaziamento, lançamento para fora ou bombeamento de substâncias nocivas ou perigosas, em qualquer quantidade, a partir de um navio, porto organizado, instalação portuária, duto, plataforma ou suas instalações de apoio;
- ❖ **Tanque de resíduos:** qualquer tanque destinado especificamente a depósito provisório de líquidos de drenagem e lavagem de tanques e outras misturas de resíduos.

O capítulo 4 da lei trata sobre a descarga de óleo, substâncias nocivas ou perigosas e lixo; dentro desse capítulo, o artigo 15 diz que é proibida a descarga, em águas sob jurisdição nacional, de substâncias nocivas ou perigosas, além de água de lastro, resíduos de lavagem de tanques e outras misturas que contenham tais substâncias. O artigo 18 também cita que, exceto nos casos permitidos por essa lei, a descarga dos resíduos de lavagem dos tanques ou outras misturas que contenham óleo ou substâncias nocivas ou perigosas de qualquer categoria só poderá ser efetuada em instalações de recebimento e tratamento de resíduos.

CAPÍTULO 3.0

CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM TERMINAIS DE ARMAZENAMENTO DE ÁLCOOL E DERIVADOS DE PETRÓLEO

3.1- Operação no terminal de armazenamento e tratamento de resíduos

Para a caracterização dos resíduos oriundos dos derivados de petróleo gerados em terminais de armazenamento foi escolhido um dos terminais do estado. A BR-Distribuidora gentilmente permitiu a coleta de amostras para a pesquisa. A empresa é uma subsidiária da Petrobrás e está instalada no Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS), localizado 40 km ao sul do estado de Pernambuco (Figura 3.1).



Figura 3.1: Vista aérea do CIPS, Pernambuco.

O CIPS está situado em uma região litorânea, cercada por manguezais e rios. O pólo das distribuidoras encontra-se em um terreno plano ao nível do mar (BEAPE, 2000). Dentro do

complexo existem quatro empresas que armazenam combustíveis: a Br-Distribuidora com 16 tanques, a Transpetro, com 6 tanques e 3 esferas, a Pandenor com 18 tanques e a Temape com 8.

A Tabela 3.1 mostra os tipos de combustíveis armazenados na BR-Distribuidora, além da capacidade nominal, o diâmetro interno, a altura, o tipo de teto dos tanques e se o mesmo possui sistema de drenagem da água que fica acumulada no fundo. A empresa possui dezesseis tanques de armazenagem de álcool e derivados de petróleo. A Figura 3.2 corresponde a um tanque de armazenamento de gasolina, localizado na mesma distribuidora.

Tabela 3.1: Resumo dos dados relativos aos tanques para armazenagem de produtos na BR-Distribuidora.

Combustível armazenado	Quantidade de tanques	Capacidade nominal (m³)	Diâmetro interno (m)	Altura (m)	Tipo de teto	Possui sistema de drenagem de fundo
Diesel B	2	12.715	33,468	14,630	Fixo	Sim
Diesel D	1	12.715	33,468	14,630	Fixo	Sim
Gasolina A	2	9.135	28,198	14,630	Flutuante	Sim
Gasolina de aviação	1	2.880	15,930	14,630	Fixo com selo flutuante	Sim
Querosene de aviação	3	5.680	22,366	14,630	Fixo	Sim
Querosene iluminante	2	1.100	10,600	12,350	Fixo	Não
Álcool hidratado	3	5.680	22,366	14,630	Fixo	Não
Álcool anidro	2	1.980	13,127	14,630	Fixo	Não

Fonte: Adaptado de BEAPE, 2000.

De acordo com a Tabela 3.1, verifica-se que os 5 tanques que armazenam álcool anidro e hidratado não possuem sistema de drenagem, pois nesses não ocorre a acumulação de água no fundo. A necessidade ou não das descargas de fundo, que ocorrem de acordo com a operação do terminal e as condições climáticas é melhor explicada no Capítulo 2.0, item 2.5.



Figura 3.2: Tanque de armazenamento de gasolina, localizado na BR-Distribuidora.

No fundo dos tanques de armazenamento de diesel B e D, gasolina A, gasolina de aviação e querosene de aviação continuamente é formada uma camada de água, que é removida periodicamente. A remoção dessa camada se dá por meio de descargas de fundo, feitas através de válvulas (drenagens). Essas descargas têm volume aleatório, dependendo do volume de água formado pelas chuvas, no caso dos tanques de gasolina A (possuem selo flutuante); ou pela entrada de novos produtos, tanto nos tanques de gasolina, quanto nos de diesel. Outros fatores são destacados por GAYLARDE *et al.* (1999), que também dão ênfase ao fato da necessidade da drenagem, para tentar impedir ou minimizar o crescimento microbiano dentro dos tanques, que ocasionaria outra série de problemas, como a corrosão das paredes internas dos tanques.

Nesse terminal, as águas drenadas são enviadas a um separador de água e óleo (SAO), onde ocorre, por ação da gravidade, a separação parcial entre as duas fases líquidas (a água e o produto armazenado no tanque) e a sedimentação de partículas sólidas. O SAO é um sistema independente, tendo uma bomba de comando local que envia o óleo separado para um tanque elevado com capacidade para 15 m³ (Figura 3.5), sendo bombeado posteriormente para um tanque de óleo diesel B. Embora o resíduo oleoso resultante dessa separação seja reconduzido a um tanque de armazenamento de diesel B, sendo assim reutilizado, o SAO gera dois tipos de resíduos: um sólido (borra de fundo do SAO), e um líquido que é constituído pela mistura de água com o produto químico que estava armazenado dentro do tanque (BEAPE, 2000).

As eventuais contaminações com álcool, como derrames no entorno dos tanques, são coletadas pelo sistema de águas pluviais, já que eles não possuem sistema de drenagem de fundo (BEAPE, 2000).

A Figura 3.3 mostra a vista frontal do SAO, localizado na BR-Distribuidora.



Figura 3.3: Vista frontal do SAO, localizado na BR-Distribuidora.

A borra de fundo acumulada no SAO é retirada periodicamente e colocada num tanque aberto e vizinho ao separador (Figura 3.4). No terminal estudado, ao resíduo sólido é adicionado um produto químico com nome comercial de Oil Gator, que tem a finalidade de agregar as partículas oleosas, servindo como agente de biorremediação. Esse resíduo, depois de tratado com o produto, é misturado com fertilizante NPK e utilizado como condicionante dos solos vizinhos ao terminal de armazenamento. Esta prática seria recomendada, tendo em vista que não está completamente elucidada a questão da lixiviação desse resíduo no solo.



Figura 3.4: Tanque para armazenamento da borra de fundo do SAO.

No Capítulo 2.0, item 2.7, foi explicado o princípio de funcionamento de separadores gravitacionais de água e óleo. A seguir, as Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 mostram as diversas partes do separador da empresa onde foram realizadas as coletas. A Figura 3.9 mostra um layout geral do separador localizado na BR-Distribuidora.



Figura 3.5: Vista do tanque elevado (15 m³) de recirculação de óleo para o tanque de diesel B, situado ao fundo do SAO.



Figura 3.6: Vista da entrada do afluente no SAO.



Figura 3.7: Conjunto de filtros dentro do SAO.



Figura 3.8: Caneletas de separação dentro do SAO.

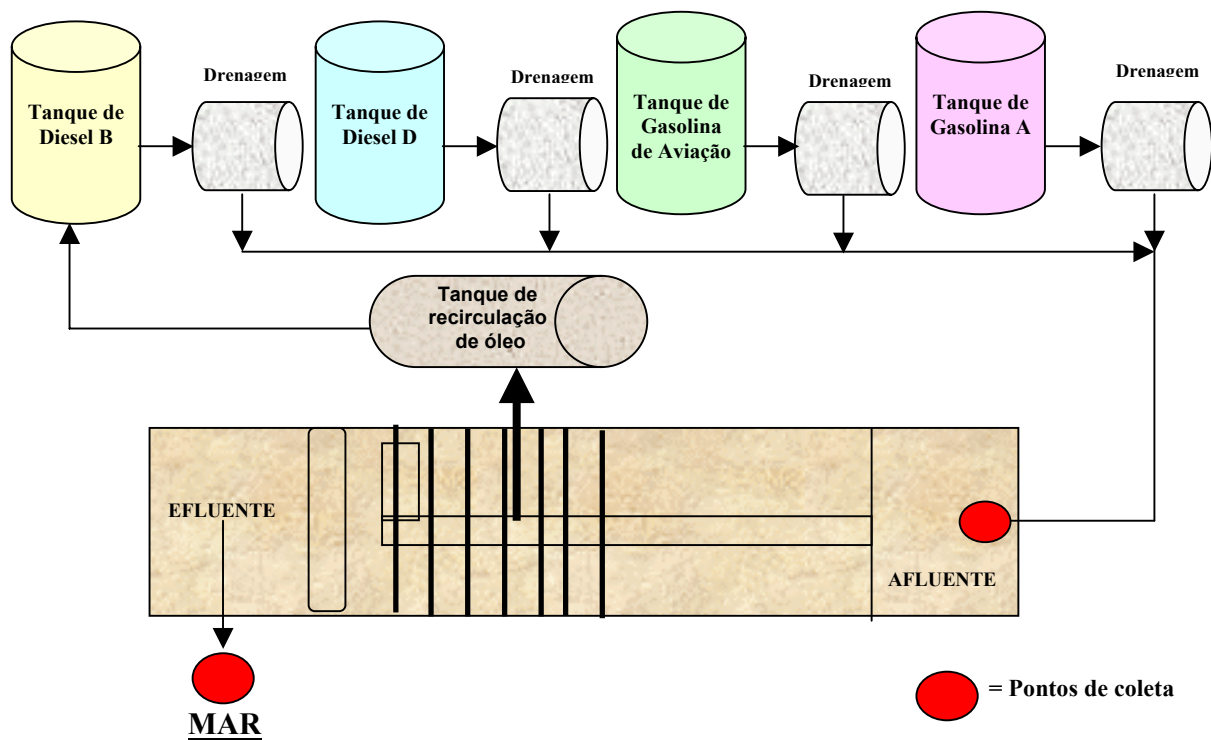


Figura 3.9: Layout do funcionamento do SAO, localizado na BR-Distribuidora.

O SAO, instalado na BR-Distribuidora, foi construído no ano de 1986 e começou a operar em 14 de maio de 1987. O modelo do mesmo é VPS – 500 – C2, nº de série DVI – 277/85. O tanque foi construído em concreto. A vazão de projeto é de 225 m³/h, e a vazão máxima de 270 m³/h. Ainda segundo as especificações do projeto, o conteúdo máximo de óleo na entrada é de 20.000 mg/L e na máxima na saída de 20 mg/L (FRAM, 1986).

O separador óleo/água FRAM foi projetado para operar com fluxo laminar (Reynolds menor que 100), efetuando a separação mecânica do óleo contaminante, por meio de placas horizontais de características coalescentes (Figura 3.7 e 3.8). A separação por gravidade basea-se fundamentalmente na velocidade vertical das gotas de óleo no meio aquoso; esta velocidade é função da diferença de densidade entre a água e o óleo ou mistura de óleo, o tamanho das gotas do óleo e da temperatura da mistura óleo/água. O separador também foi projetado para operar aproveitando ao máximo a separação por gravidade pelo incremento da velocidade vertical e pela redução da distância e do tempo necessário para que gotículas de óleo atinjam a superfície. Como somente a separação por gravidade não é suficiente para separar as gotículas de óleo menores, foi utilizado um sistema de placas coalescentes. Na separação por coalescência as pequenas gotículas de óleo são recolhidas e combinam-se

entre si para formar gotas maiores que podem ser separadas por gravidade, através do aumento da velocidade vertical (FRAM, 1986).

As placas corrugadas são montadas superpostas mantendo-se um pequeno espaço paralelo entre elas e localizadas de tal forma que a mistura de óleo/água entre num ângulo reto (90°). O espaço mantido entre as placas é de 6 mm aproximadamente, o que permite a maximização do número de placas por metro quadrado, incrementando assim a eficiência na captura de gotículas de óleo e diminuindo a possibilidade de saturação das placas. Devido ao ângulo de entrada da mistura óleo/água em relação às ondulações das placas, a velocidade de fluxo sofre alterações acelerando-se na parte inferior e diminuindo na parte superior; estas variações de velocidade aumentam a formação de gotículas de óleo. As placas coalescedoras foram construídas em polipropileno oleofílico e na sua superfície; quando em contato com a mistura de óleo/água, forma-se uma lâmina de óleo que vai sendo incrementada até atingir um volume suficiente para se desprender, passando assim, para a imediatamente superior, onde o processo se repete até atingir a superfície do separador de onde é rapidamente retirado pelos coletores de óleo depositado em um tanque lateral (FRAM, 1986).

3.2- Metodologia para a caracterização dos resíduos líquidos

O resíduo líquido, que é levado por meio de tubulações ao SAO, foi coletado na entrada do mesmo (afluente) e na saída (efluente), de acordo com a Figura 3.9. Foi realizado um total de 12 coletas, no período de fevereiro a novembro de 2002, observando-se sempre as condições climáticas locais.

Toda a parte experimental foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da UFPE (LSA-CTG-UFPE), com exceção da detecção das concentrações metais, que foram efetuadas no Laboratório de Espectrometria de Emissão (ICP-CTG-UFPE). Excepcionalmente, devido a problemas técnicos, determinadas análises não foram realizadas em algumas amostras coletadas.

A Tabela 3.2 indica quais os equipamentos foram utilizados durante a caracterização do resíduo.

Tabela 3.2: Equipamentos utilizados durante a caracterização do resíduo.

Equipamento	Marca / Modelo
pHmetro digital	LT LUTRON, pH-206
Centrífuga	FANEM, 204-N
Agitador magnético para tubos de DQO	FANEM, 258
Espectrofotômetro	HACH, DR 210
Chapa de aquecimento	QUIMIS
Balança analítica (sensibilidade 0,0001g e capacidade 200g)	BOSCH, S 2000
Balança analítica digital (sensibilidade 0,0001g e capacidade 200g)	SARTORIUS, BL 210-L
Balança semianalítica (sensibilidade 0,1g e capacidade 5 kg)	MARTE, A 5000
Turbidímetro	HACH, 2100 P
Colorímetro	NESSLER, Quanti 200
Estufa a 60-65 °C	FANEM, S15 SE
Estufa a 105 ± 5 °C	FANEM, S15 SE
Muflas	QUIMIS, ALTRÔNIC
Bloco para digestão de nitrogênio	TECNAL
Destilador de nitrogênio	TECNAL, TE-036/1
Digestor de DQO	HACH, COD Reactor
Incubadora para DBO	BOD Oxitop WTW / BSB
Destilador para óleos e graxas	FANEM
Sistema de microfiltração a vácuo	MPS
Agitador de tubos	FANEM, 251
Espectrofotômetro de emissão (ICP)	IRIS Termo Jarrell A.C./ Plasma Spectrofotometer

As análises e metodologias utilizadas para fazer caracterização físico-química do resíduo estão descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Análises e metodologias utilizadas na caracterização do resíduo.

Análises físico-químicas	Breve descrição do método	Standard Methods Seção / Página
Cor aparente	Método da comparação visual com discos de vidro platina – cobalto, calibrados	2120 - B (2-2)
Turbidez	Método nefelométrico	2130 – B (2-9)
Alcalinidade	Método titulométrico	2320 – B (2-26)
Condutividade elétrica	Condutivímetro	2510 – (2-42)
Salinidade	Aparelho	2520 – B (2-46)
Sólidos dissolvidos totais, série de sólidos: totais, voláteis, suspensos e dissolvidos	Método de secagem em estufa e mufla à temperaturas variadas: totais e suspensos (103-105 °C); dissolvidos (180 °C); fixos e voláteis (550 °C)	2540 – C, D, E (2-53)
Temperatura	Termômetro	2550 – B (2-59)
Metais: prata, cálcio, crômio, ferro total, magnésio, manganês, chumbo e zinco	Tratamento preliminar das amostras: digestão com ácido nítrico Espectrofotômetro de emissão de plasma (ICP)	3000 – (3-5) 3120 – B (3-34)
Cloretos	Método titulométrico (nitrato de prata)	4500Cl ⁻ – B (4-49)
Potencial hidrogeniônico	pHmetro	4500H ⁺ – B (4-65)
Nitrogênio amoniacal	Método titulométrico	4500NH ₃ ⁻ – C (4-77)
Nitrito	Método colorimétrico	4500NO ₂ ⁻ – B (4-83)
Nitrato	Método da coluna de redução de cádmio	4500NO ₃ ⁻ – E (4-83)
Nitrogênio orgânico (total)	Método Kjeldahl semi-micro	4500N _{org} – C (4-92)
Fósforo total	Método colorimétrico (ácido ascórbico)	4500P – E (4-113)
Sulfato e enxofre (estequiométrico)	Método turbidimétrico	4500SO ₄ ⁻ – E (4-136)
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅ 20 °C)	Método respirométrico - manométrico	5210 –D (5-3)
Demanda química de oxigênio (DQO)	Método do refluxo fechado, micro titulométrica e micro colorimétrica	5220 – C (5-14) D (5-45)
Óleos e graxas	Método gravimétrico – extrai óleos dissolvidos e emulsificados	5520 – B (5-31)
Fenóis totais	Método fotométrico direto	5530 – D (5-39)
Ácidos graxos voláteis (AGV)	Método titulométrico	5560 – C (5-50)

Fonte: Standard Methods, 1995.

Além da caracterização dos resíduos foi feita uma avaliação da eficiência de remoção do SAO, para alguns parâmetros como: óleos e graxas, DQO, DBO, sólidos totais voláteis e sólidos suspensos voláteis. Para um entendimento global mais suscito dos dados obtidos na caracterização, lançou-se mão do recurso estatístico de Análise dos Componentes Principais (ACP).

3.3- Resultados e discussões

Os resultados resumidos dos parâmetros analisados na caracterização encontram-se na Tabela 3.4. Na Tabela 3.5 consta a eficiência de remoção no SAO, para os parâmetros mais importantes. Os resultados de todas as análises feitas para a caracterização do afluente e efluente do SAO estão no Apêndice (item 10.1).

Tabela 3.4: Resultados para a caracterização do afluente (AF) e efluente (EF) do SAO no período de fevereiro a novembro de 2002.

Parâmetro	unidade	MÁXIMO		MÍNIMO		MÉDIO		Determinações		Desvio Padrão	
		AF	EF	AF	EF	AF	EF	AF	EF	AF	EF
Óleos e Graxas	mg/L	93323	536	13	10	2737	25	12	12	5468	162
DQO	mg/L	3540	9520	120	93	1305	320	12	12	1141	227
DBO	mg/L	550	2400	20	15	168	76	10	10	135	48
pH	-----	7,7	7,5	5,6	6,3	7,1	6,9	12	12	0,5	0,4
Temperatura	°C	30,9	29,8	25,3	25,2	28,2	27,9	11	11	1,3	1,2
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	1200	1250	7	3	325	307	9	9	374	300
AGV	mg ácidocet/L	840	744	29	62	294	334	12	12	145	239
Cloretos	mg/L	125	215	5	5	51,6	61,6	9	8	37	36
Fenóis Totais	mg/L	0,5	1,1	0,01	0,06	0,2	0,2	6	6	0,1	0,2
Condutividade Elétrica	mS/cm	2,3	2,0	0,5	0,6	1,1	1,1	11	11	0,3	0,4
TDS (por aparelho)	mg/L	1140	644	1	5	450	358	11	11	274	218
Salinidade	‰	1,2	0,9	0	0	0,5	0,4	11	11	0,1	0,2
Cor	mg/L Pt-Co	215	275	45	35	145	79	6	6	58	28
Sulfato	mg SO ₄ ⁻ /L	66,1	30,5	2,1	1,8	18,3	13,3	8	8	20	12
Enxofre	mg/L	22,0	10,2	0,70	0,60	5,9	4,4	8	8	6	4
Fósforo total	mg PO ₄ ⁻ /L	0,90	0,5	0,1	0,1	0,2	0,3	6	6	0,3	0,1
Sólidos totais	mg/L	3516	2045	122	99	898	605	11	11	655	565
Sólidos totais fixos	mg/L	888	1329	60	37	515	489	11	11	284	286
Sólidos totais voláteis	mg/L	3317	717	7	8	350	95	11	11	449	65
Sólidos suspensos totais	mg/L	740	109	22	28	168	63	11	11	144	25
Sólidos suspensos fixos	mg/L	428	62	6	4	82	23	11	11	79	14
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	228	108	10	14	83	45	11	11	60	28
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	3290	1957	45	45	760	568	11	11	598	550
Sólidos dissolvidos fixos	mg/L	848	1037	50	46	493	487	11	11	266	287
Sólidos dissolvidos voláteis	mg/L	3171	650	52	24	337	106	11	11	390	56
Prata	mg/L	0,2	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	2		
Cálcio	mg/L	41,6	9,3	30,3	2,7	29,0	18,7	4	5	15	13
Crômio	mg/L	0,3	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	3	2		
Chumbo	mg/L	0,5	0,3	0,3	0,2	n.d.	n.d.	2	2		
Zinco	mg/L	0,5	0,2	0,1	0,01	0,2	0,02	5	5	0,2	0,1
Magnésio	mg/L	57,8	37,3	0,7	0,4	13,8	9,7	7	7	7	6
Manganês	mg/L	0,9	0,7	0,05	0,05	n.d.	n.d.	5	3		
Ferro total	mg/L	35,6	16,4	0,07	0,2	6,7	3,2	7	7	0,6	0,5

n.d. = não detectado pelo método analítico.

A série de nitrogênio (nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e nitrogênio orgânico), não é citada na Tabela 3.4, pois não possui resultados confiáveis, devido a problemas ocorridos com a metodologia de análise utilizada.

Tabela 3.5: Eficiência de remoção no SAO, no período de fevereiro a novembro de 2002.

Parâmetro	Eficiência de remoção no SAO (%)		
	MÁXIMA	MÍNIMA	MÉDIA
Óleos e Graxas	99,99	46	87
DQO	98	50	64
DBO	81	38	56
Sólidos totais voláteis	93	20	62
Sólidos em suspensão voláteis	81	15	45

Os dados para o efluente do SAO, obtidos na caracterização podem ser comparados com os limites impostos para as águas de classe 6, artigo 9, da resolução CONAMA 20/86, que enquadra o corpo receptor do efluente do SAO como uma água salina destinada à: navegação comercial; harmonia paisagística; e recreação de contato secundário. Na resolução o parâmetro de DBO tem o limite de 10 mg/L, o valor máximo do efluente chegou a 2400 mg/L, o mínimo em 15 mg/L e o valor médio foi de 76 mg/L em 10 análises feitas, no período de fevereiro a setembro de 2002. Os dados indicam que o efluente estudado, para o parâmetro de DBO está com os valores de descarte bem acima do permitido pela resolução, para ser encontrado no corpo receptor. Com relação aos outros parâmetros especificados, como por exemplo, o pH (de 6,5 a 8,5), os valores médios encontrados estão dentro dos limites. Para os óleos e graxas a resolução não define um limite a ser encontrado no corpo receptor, cita apenas que toleram-se reincidências de despejos.

No artigo 21, a resolução CONAMA 20/86 cita os limites máximos, para o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora nos corpos d'água. Dentro desses limites está o estabelecido para os óleos e graxas minerais, que é de até 20 mg/L. O valor médio de óleos e graxas no efluente do SAO foi de 25 mg/L e o máximo de 536 mg/L no efluente. Os valores encontrados indicam que o parâmetro de óleos e graxas no efluente, está com os valores máximo e médio de descarte acima do permitido pela resolução. Para os parâmetros de índice de fenóis e os metais: chumbo, cromo, ferro, manganês e zinco, os limites máximos de descarte são cumpridos.

Apesar de tantas variações, observadas na Tabela 3.4, todos os resultados médios entre afluente e efluente revelaram que sempre ocorre redução com relação ao parâmetro ou os valores são muito próximos entre entrada e saída do SAO (fenóis, cloretos, fósforo). Destacando-se apenas o parâmetro de AGV, que apresentou uma média no efluente superior ao afluente, podendo indicar a acumulação desses ácidos ao longo do separador. Outro fato que chamou a atenção foram os valores máximos de DQO e DBO, que são maiores no efluente. Isso provavelmente ocorreu devido a acumulação de resíduo no separador e a falta de chuvas no local.

A importância da análise dos metais pesados deve ser destacada, pois em grandes concentrações eles são componentes perigosos, e inibem o tratamento biológico. No tratamento aeróbio, alguns metais, como o Cr podem ter efeito adverso, particularmente na fase de nitrificação. O processo de digestão anaeróbia, por sua vez, está sujeito a inibições ou envenenamento por metais, como Zn e Cd (JORDÃO e PESSOA, 1995; SANTOS e TSUTIYA, 1997, EDEN *et al.*, 1981, citados por SILVA, 2001).

Os metais detectados durante a caracterização do separador na BR-Distribuidora tiveram, na sua maioria resultados muito baixos, a exceção de alguns valores máximos encontrados para o cálcio, ferro e magnésio. Esses parâmetros tiveram um menor número de determinações, o que ressalta a necessidade de mais análises para melhor avaliar a possível interferência negativa desses durante o uso do resíduo para tratamento biológico.

As informações referentes às condições de tempo e operacionais dentro do SAO nos dias das coletas foram necessárias para que se pudesse avaliar as oscilações nos resultados obtidos, quando se comparam os valores máximos e mínimos da caracterização, na maioria dos parâmetros analisados. As variações são diretamente ligadas a operação do sistema de drenagem de todos os tanques, que acontece de forma aleatória (vazão e tanque drenado). Devido a isso a vazão (diária e/ou mensal) afluente e efluente no SAO não pode ser estimada.

Em seguida, a Tabela 3.6 indica como estavam as condições de tempo e de operação dentro do SAO nos dias da coleta.

Tabela 3.6: Condições de tempo e operacionais dentro do SAO nos dias das coletas, no período de fevereiro a novembro de 2002.

Data da coleta	Condições de tempo e operacionais do SAO
18/02/02	Dia de sol, lavagem do tanque de gasolina com água de poço artesiano diluindo o efluente do SAO.
01/04/02	Dia de chuva, sem vazão de entrada e sem água do poço artesiano diluindo o efluente do SAO.
15/04/02	Dia de sol, água de poço artesiano diluindo o efluente do SAO.
17/05/02	Dia de muita chuva.
10/06/02	Dia de sol, água do poço artesiano diluindo o efluente do SAO.
18/06/02	Dia de chuva, manutenção e limpeza do SAO.
17/07/02	Dia de sol, manutenção e limpeza do SAO, descarte de óleos oriundos de posto de combustível na entrada do SAO.
23/07/02	Dia de sol, manutenção e limpeza do SAO (sem 1 conjunto de filtros).
05/08/02	Dia de sol, manutenção e limpeza do SAO, água do poço artesiano diluindo o efluente do SAO.
02/09/02	Dia de sol, manutenção e limpeza do SAO.
08/10/02	Dia nublado, manutenção e limpeza terminados no SAO, vazão de saída normal.
04/11/02	Dia de sol, limpeza terminada no SAO, vazão de saída normal.

Como citado na Tabela 3.6, nas coletas realizadas nos dias: 18/02/02; 01/04/02; 15/04/02; 10/06/02 e 05/08/02 foram observadas a introdução de água oriunda de poço artesiano na saída do separador, esse fato afetou a avaliação dos resultados de eficiência de remoção do separador e aumentou as oscilações nos resultados obtidos para os parâmetros referentes ao efluente.

Os gráficos seguintes (Figuras 3.10 a 3.12) mostram as variações dos resultados obtidos para os parâmetros mais importantes da caracterização do afluente e efluente do SAO.

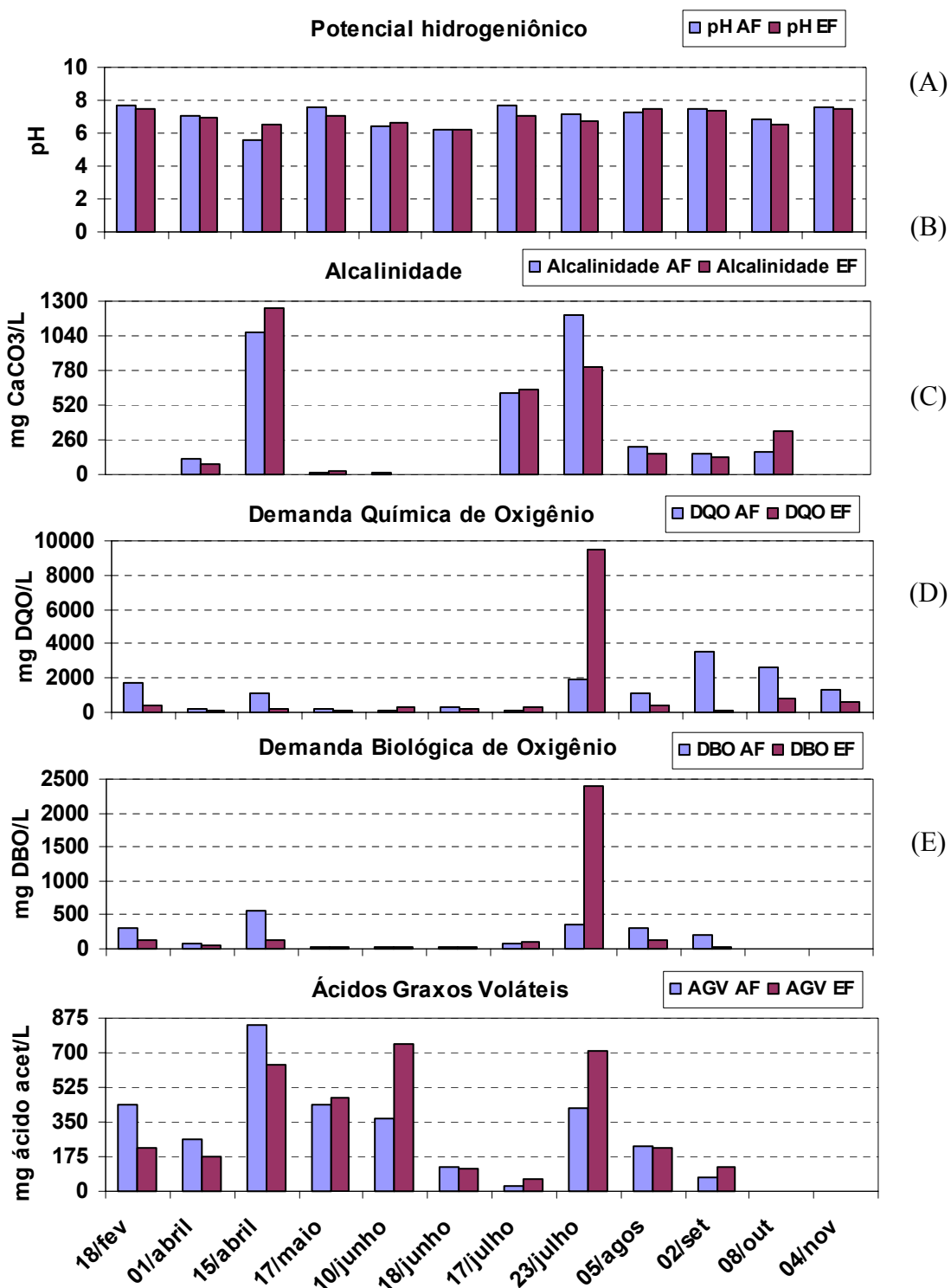


Figura 3.10: Gráficos com os resultados dos parâmetros de: pH (A); alcalinidade (B); DQO (C); DBO (D); e ácidos graxos voláteis (E), obtidos na caracterização do afluente e efluente do SAO.

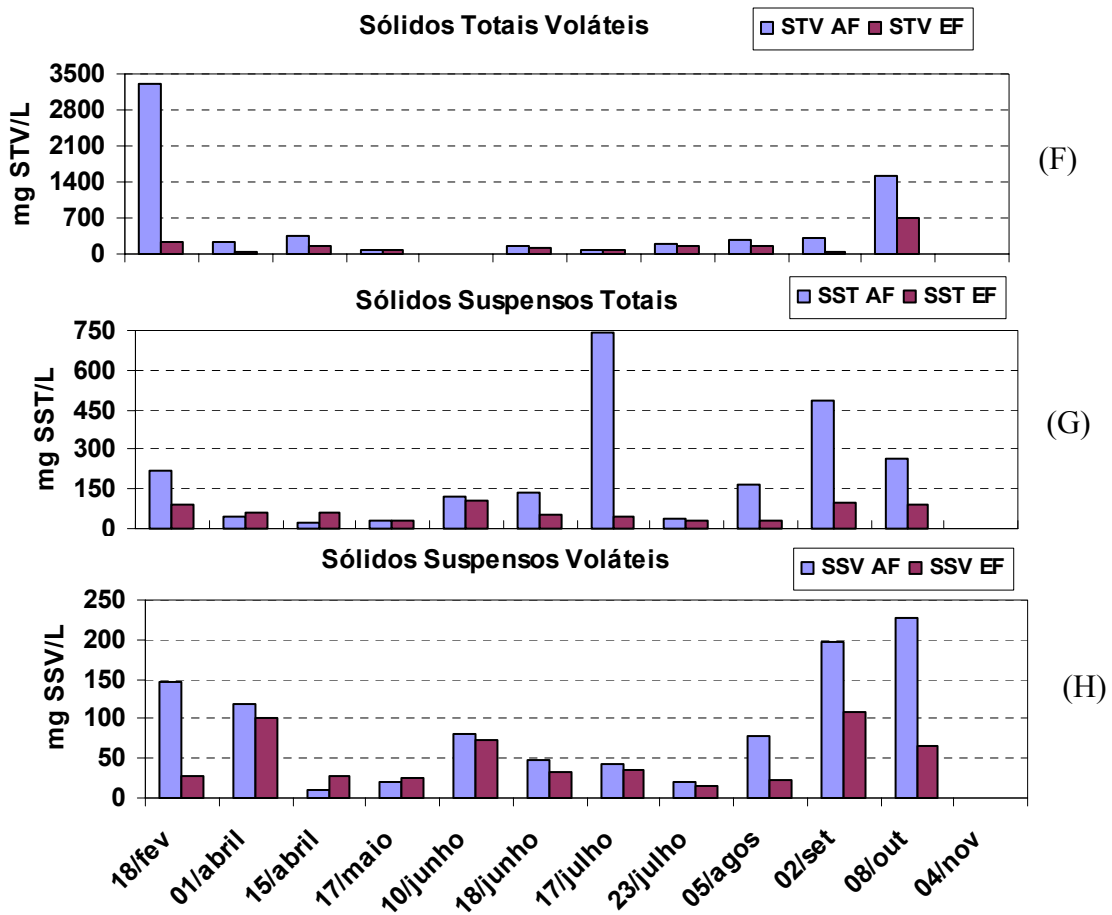


Figura 3.11: Gráficos com os resultados dos parâmetros de: sólidos totais voláteis (F); sólidos suspensos totais (G); e sólidos suspensos voláteis (H), obtidos na caracterização do afluente e efluente do SAO.

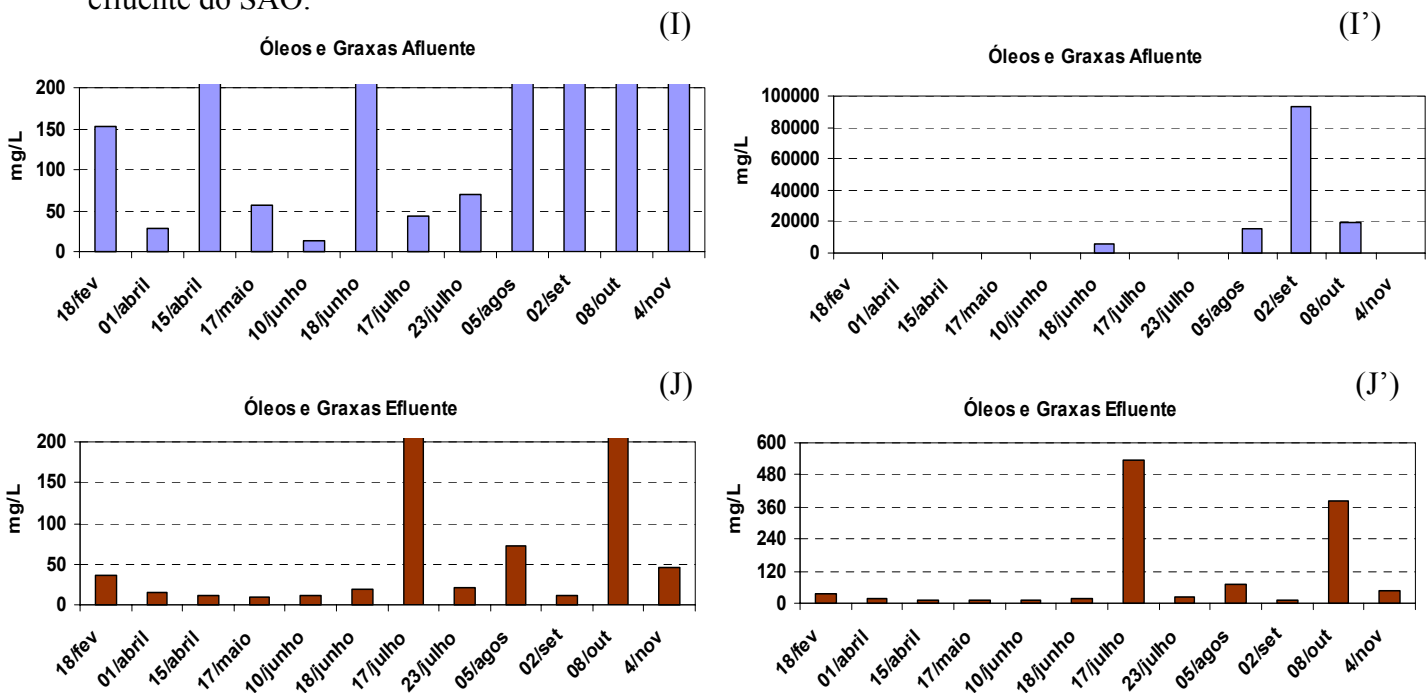


Figura 3.12: Gráficos com os resultados dos parâmetros de: óleos e graxas afluente do SAO (I e I'); e óleos e graxas efluente do SAO (J e J'), obtidos na caracterização.

É válido ressaltar a relação qual foi a DQO/DBO obtida, para que através dela se tentasse indicar o grau de biodegradabilidade do resíduo. Essa relação é explicitada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Relação DQO/DBO para o afluente e efluente do SAO, no período de fevereiro a setembro de 2002.

Data da coleta	DQO/DBO Afluente	DQO/DBO Efluente
18/02/02	5.6	3.3
01/04/02	3.5	2.6
15/04/02	2.0	1.9
17/05/02	6.4	4.2
10/06/02	6.0	9.6
18/06/02	11.6	11.5
17/07/02	1.8	3.5
23/07/02	5.4	4.0
05/08/02	3.7	3.1
02/09/02	17.7	2.0

Conforme a Tabela 3.7 e a Figura 3.10, gráficos C e D, verificou-se que a relação DQO/DBO para o afluente e efluente do SAO é muito variável, não se podendo assim estabelecer uma relação exata entre os parâmetros, pois ora a relação é baixa, indicando alta biodegradabilidade do resíduo; ora a mesma é alta, o que indica uma baixa biodegradabilidade.

É perceptível que o teor dos óleos e graxas afeta muito mais a DQO que a DBO do resíduo, até mesmo pela própria natureza do mesmo. A manutenção do valor da DQO sempre em valores altos indicaria que os materiais inorgânicos e orgânicos presentes são recalcitrantes e não facilmente sujeitos a oxidação.

De acordo com a Tabela 3.4, dos dados constantes no apêndice 10.1 e dos gráficos nas Figuras 3.10, 3.11 e 3.12, pode-se verificar a alta inconstância de valores do afluente e efluente do SAO, assim como por vezes a inversão dos mesmos, entre afluente e efluente. Esse fato provavelmente é devido às variações do clima e as condições operacionais do separador. Esta inversão de valores pode ser melhor entendida através de exemplos, comparando-se os valores obtidos na data de coleta com as condições operacionais do separador contidas na Tabela 3.6 e sugerindo-se as prováveis causas. A Tabela 3.8 resume as principais alterações de valores.

Tabela 3.8: Resumo das principais alterações de valores entre afluente e efluente do SAO.

Data da coleta	Alterações nos valores	Condição do SAO	Provável causa
23/07/02	DQO efluente (9520 mg/L) teve um valor muito superior a afluente (1879 mg/L) DBO efluente (2400 mg/L) teve um valor muito superior a afluente (350 mg/L) AGV efluente (710,4 mg/L) teve um valor superior a afluente (422,4 mg/L)	Choveu bastante e o SAO estava em processo de manutenção e limpeza	Liberação de óleos acumulados na saída do separador
10/06/02	Cloretos no efluente (215 mg/L) com valor superior ao afluente (5 mg/L)	Dia ensolarado e água de poço artesiano usada para diluir o efluente	A água possuía alto teor de cloretos que se concentraram no efluente
08/10/02	Quantidade de STF (1329 mg/L) e SDF (1037 mg/L) no efluente maior que no afluente (STF (807 mg/L) e SDF (749 mg/L))	Dia nublado com a manutenção e limpeza terminados no SAO	Acumulação de sólidos, devido as novas condições operacionais
10/06/02	O valor de AGV efluente (744 mg/L) teve um valor superior ao afluente (370 mg/L)	Dia ensolarado e água de poço artesiano usada para diluir o efluente	Acumulação de óleos no separador, causando o aumento do AGV

A relação DQO:N:P é muito importante, pois serve de base para uma avaliação da necessidade da adição de nitrogênio e fósforo durante o uso do resíduo num sistema biológico. Porém, a melhor relação nutricional para cada caso deve ser determinada empiricamente; até mesmo porque trabalhar com excesso de nutrientes pode causar inibição no processo biológico.

BRITZ, *et al.* (1988), estudaram a necessidade nutricional de nitrogênio e fosfato para a digestão anaeróbia de um efluente petroquímico, onde os valores médios da relação DQO:N:P para o substrato petroquímico utilizado foram de 101:2:1.

SPEECE (1996), citado por COSTA (2000), indica que uma relação DQO:N:P de 500:5:1 é suficiente para atender às necessidade de macronutrientes dos microorganismos anaeróbios.

RUSSELL (1992), diz que a mesma deve está entre 100:5:1 e 100:20:5 para os microorganismos em geral.

URURAHY (1998), cita uma tabela com as relações nutricionais mais freqüentemente encontradas para uso de efluentes em sistemas biológicos e as referências de cada relação; a mesma é citada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Relações nutricionais mais freqüentemente encontradas para uso de efluentes em sistemas biológicos.

Relação	Referência
C:N = 60-100:1 C:P = 800:1 C:K = 400:1	DIBBLE E BARTHA, 1979
C:NPK = 124:1	BROWN <i>et al.</i> , 1983
N - 5 mg/L P - 1 mg/L	BANERJI <i>et al.</i> , 1995
C:N = 120-240:1	STROO <i>et al.</i> , 1989

Fonte: URURAHY, 1998.

Como já citado, infelizmente nenhuma análise da série de nitrogênio (nitrogênio amoniacal, orgânico, nitrito e nitrato) foi feita, provavelmente ocorreram problemas de interferência do resíduo no método analítico. Em decorrência disso só foi possível fazer a relação DQO:P, que é indicada na Tabela 3.10, assim como os respectivos valores de DQO e fósforo na data da coleta.

Tabela 3.10: Relação DQO:P e os respectivos valores de DQO e fósforo no afluente e efluente do SAO.

Data da coleta	DQO (mg/L) Afluente	Fósforo (mg/L) AF	DQO:P Afluente	DQO (mg/L) Efluente	Fósforo (mg/L) EF	DQO:P Efluente
18/02/02	1688			426		
01/04/02	229			103		
15/04/02	1094			226		
17/05/02	192	0,46	417:1	93	0,34	253:1
10/06/02	120	0,16	750:1	289	0,44	657:1
18/06/02	349	0,90	388:1	173	0,46	376:1
17/07/02	123	0,60	205:1	348	0,38	916:1
23/07/02	1879	0,13	14454:1	9520	0,25	38080:1
05/08/02	1100	0,16	6875:1	408	0,11	3709:1
02/09/02	3540			75		
08/10/02	2660			828		
04/11/02	1334			574		

Como a relação DQO:P mínima obtida para o afluente do SAO foi de 205:1 e de 253:1 para o efluente, a mesma é satisfatória para o macronutriente fósforo, segundo as diversas

referências citadas, para o caso do resíduo afluyente ou efluente, vier a ser tratado em meio biológico.

Para melhor discutir os resultados obtidos durante a caracterização do resíduo oriundo do SAO, localizado na BR-Distribuidora, podemos compará-los aos obtidos por outros pesquisadores: ALKHA e THIEM (1988); e CAMPOS *et al.* (2002), que fizeram a caracterização físico-química de efluentes petroquímicos. Essa comparação foi feita porque nada de mais abrangente foi encontrado para resíduos de separadores de água e óleo.

ALKHA e THIEM (1988), tiveram os seguintes resultados, descritos na Tabela 3.11, para a caracterização de efluente petroquímico.

Tabela 3.11: Resultados da caracterização de um efluente petroquímico.

Parâmetro	Faixa de valores
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	100 - 300
DBO (mg/L)	75 - 200
Cloretos (mg/L)	150 - 300
DQO (mg/L)	125 - 400
Metais pesados	≤ 2.0
Nitrito	não detectado
NH ₄ como N (mg/L)	35 - 390
Óleos e graxas (mg/L)	8 - 57
Nitrogênio orgânico	25 - 70
Fósforo (mg/L)	0.46 - 1.3
pH	6 - 10.5
Fenóis (mg/L)	5 - 15
Sulfatos (mg/L)	80 - 200
Temperatura (°C)	25 - 30
Sólidos suspensos totais (mg/L)	15 - 50

Fonte: ALKHA e THIEM, 1988.

Comparativamente aos valores encontrados por ALKHA e THIEM (1988), os valores médios dos parâmetros fósforo, fenóis, sulfato e cloretos, encontrados na caracterização realizada e citados na Tabela 3.4, estão abaixo dos citados por esses autores; já os resultados encontrados na caracterização para os parâmetros de alcalinidade, teor de óleos e graxas e SST estão acima dos valores encontrados pelos autores citados. Na mesma média de valores de ALKHA e THIEM (1988), estão apenas os resultados encontrados para a DBO, o pH e a temperatura.

CAMPOS *et al.* (2002), estudaram o efluente oriundo dos tanques da Bacia de Campos (Rio de Janeiro, Brasil) e obtiveram os seguintes resultados, resumidos na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Resultados da caracterização do efluente da Bacia de Campos.

Parâmetro	Faixa de valores
Carbono orgânico total (mg/L)	330 - 550
DBO (mg/L)	695
Cloretos (mg/L)	40 - 55
DQO (mg/L)	1300 - 2900
Metais pesados (Cd, Cr, Pb, Cu, Hg, Ni, Zn) (mg/L)	0.06
Óleos e graxas (mg/L)	200 - 240
pH	6.3 - 7.2
Fenóis totais (mg/L)	4.1 - 4.5
Sólidos totais (mg/L)	78 - 82
Sólidos suspensos totais (mg/L)	120 - 220
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	77.8 - 81.7

Fonte: CAMPOS *et al.*, 2002.

Comparando os dados de CAMPOS *et al.* (2002), com os valores encontrados para a caracterização dos resíduos do SAO (Tabela 3.4), os resultados dos parâmetros de DBO, fenóis e SST estão abaixo dos encontrados por CAMPOS *et al.* (2002). Os resultados obtidos na caracterização feita com valores acima da faixa obtida por CAMPOS *et al.* (2002) são: óleos e graxas, ST e SDT; dentro da mesma faixa de valores dos autores citados estão a DQO afluente, os SST afluente e os cloretos analisados na caracterização.

CAMPOS *et al.* (2002), citam que a análise de amônia (nitrogênio amoniacal) foi realizada segundo o **Standard Methods** (1992). Durante a caracterização dos resíduos líquidos da BR-Distribuidora, os métodos utilizados também seguiram o **Standard Methods** (1995), conforme citado na Tabela 3.3, mas não foi possível detectar nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e nitrato nas amostras do afluente e efluente do SAO. A maioria das análises de nitrito também obtiveram valores não detectados pelo método. Para a análise de nitrogênio amoniacal, feita por destilação e titulação, o limite inferior de detecção é de 10 mg/L. Para nitrogênio total, usando-se Kjeldahl semimicro, o menor valor detectado é de 4 mg/L. A análise de nitrito, feita por colorimetria, detecta valores de no mínimo 180 µg/L. Levando em conta os valores mínimos de detecção dos métodos, pode-se indicar que os valores de

nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e nitrito seriam menores que 10 mg/L, 4 mg/L e 180 µg/L, respectivamente. O método de análise de nitrato, feito com redução em coluna de cádmio, detecta valores de 0.01 – 1.0 mg/L, porém existe a interferência dos óleos e graxas, que precisaria de uma pré-extração com solvente orgânico, infelizmente isso não foi feito, o que pode justificar o valor não identificado pelo método.

GOETTEMS *et al.* (1988), estudaram os efluentes do pólo petroquímico da SITEL (Rio Grande do Sul – Brasil) e também não detectaram, ou obtiveram resultados ≤ 0.03 mg/L de nitrito (NO_2^-) nas amostras das seis indústrias localizadas no pólo. Quanto ao nitrato (NO_3^-), o valor máximo foi de 3.11 mg/L e mínimo de 0.29 mg/L. Os resultados para amônia oscilaram entre 4.68 e 0.20 mg N-NH₄/L. Infelizmente os autores não citam os métodos utilizados para as análises. Deve-se destacar que os resíduos estudados pelos autores eram muito mais concentrados que o afluente e/ou o efluente de um separador de água e óleo.

3.3.1- Análise dos Componentes Principais (ACP)

Para uma melhor interpretação dos resultados da caracterização do afluente e efluente do SAO, localizado na BR-Distribuidora, utilizou-se a técnica estatística multivariada de Análise de Componentes Principais (ACP), para facilitar a visualização e a interpretação dos resultados.

A técnica permite relacionar com maior clareza os diferentes aspectos do estudo, já que o mesmo gerou uma grande quantidade de informação. O programa THE UNSCRAMBLER ® versão 7.01, CAMO ASA (1998) foi utilizado para este fim.

Na análise de componentes principais, as informações originais (dados originais) são projetados (comprimidos) em um número menor de dimensões, de forma a permitir a visualização global dos dados no espaço n-dimensional através de gráficos bi ou tridimensionais (ESBENSEN *et al.*, 1994 citados por SILVA, 2001 e SENA *et al.*, 2000).

Os novos eixos são combinações lineares dos eixos originais. Cada componente é caracterizada por três entidades matemáticas: o vetor dos pesos (loadings), o vetor dos escores (scores) e a variância descritiva. Os escores são as projeções (localização) dos dados nesses

novos eixos nas componentes principais (CPs) e os pesos indicam a contribuição de cada variável original nos novos eixos (SHARAF *et al.*, 1986, MASSART *et al.*, 1988, citados por SILVA, 2001 e SENA *et al.*, 2000), ou seja, quanto maior o peso, em valor absoluto, de uma variável em uma componente, mais influenciada é a componente por aquela variável.

O conjunto de dados é colocado na matriz de dados “**D**” formada por **m** x **n** elementos, onde as linhas correspondem aos “**m**” objetos e as colunas correspondem às “**n**” variáveis (MOITA NETO e MOITA, 1998).

Na ACP, os dados devem ser autoescalados (média zero e variância um) para assegurar que todas as variáveis contribuam igualmente para o modelo, independente da escala em que foram medidas. Os números de componentes devem ser calculados utilizando a técnica da validação cruzada para achar o melhor número de variáveis latentes (as componentes principais), na qual o erro mínimo de previsão é determinado (SENA *et al.*, 2000), obtendo-se assim uma imagem bastante fiel da estrutura de dados.

A percentagem de variância explicada por cada componente principal indica o quanto da variação total original dos dados ficou retida em cada componente. A componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante. Em muitos casos, com apenas duas ou três das primeiras componentes principais obtêm-se mais que 90% desta informação que podem ser usadas para representá-las (MOITA NETO e MOITA, 1998; SENA *et al.*, 2000).

As projeções bidimensionais dos dados nas componentes principais (CPs) mostram a distribuição das amostras e das variáveis no espaço original de dimensão 4 (EGREJA FILHO *et al.*, 1999) e indicam a contribuição de uma determinada variável na CP. Como as CPs são ortogonais, podem ser examinadas as relações entre os objetos através dos gráficos dos escores, projetados nas primeiras CPs, e entre as variáveis, através dos gráficos dos pesos (SENA *et al.*, 2000) ou através da combinação linear dos pesos (EGREJA FILHO *et al.*, 1999).

Os gráficos feitos através do uso da ACP apresentam informações úteis sobre tendências e características da estrutura dos dados, tais como agrupamento de amostras e variáveis e

caracterização das amostras que não se encaixam no modelo. A influência de cada variável em cada amostra pode ser estimada através do estudo conjunto dos escores e pesos (SENA *et al.*, 2000).

O gráfico da componente principal 1 (CP 1) *versus* a componente principal 2 (CP 2) fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observações dos pontos no espaço n-dimensional. Na ACP, quanto maior o peso (em valor absoluto) de uma variável na combinação linear, mais importante ela é do ponto de vista estatístico. Quanto mais a variável tem em comum com a componente, maior será a influência desta sobre a componente principal (MOITA NETO e MOITA, 1998).

A matriz total dos dados representada no espaço tem dimensões de 12 coletas (amostras) por 31 parâmetros para o afluente e 31 parâmetros para o efluente, perfazendo uma matriz total de 24*31. Todos os resultados obtidos na caracterização do afluente e efluente do SAO da BR-Distribuidora constam no Apêndice (item 10.1).

A partir dos dados da caracterização, que formaram a matriz, obteve-se o gráfico dos escores dos objetos com duas componentes principais (CPs), onde essas duas componentes englobam 100% da informação original total dos dados usados (Figura 3.13).

Para um melhor entendimento do recurso estatístico as variáveis utilizadas na ACP, e a notação das representações matemáticas dos pesos (loadings) estão descritas na Tabela 3.13.

Com a mesma finalidade, a Tabela 3.14 mostra a representação matemática da combinação linear de todos os pesos da CP 1 e CP 2.

Tabela 3.13: Variáveis utilizadas na ACP e notação das representações matemáticas dos pesos (loadings).

Variável	Notação	Variável	Notação
Demanda Química de Oxigênio	DQO	Sólidos Totais	ST
Demanda Biológica de Oxigênio	DBO	Sólidos Totais Fixos	STF
Óleos e Graxas	O & G	Sólidos Totais Voláteis	STV
Alcalinidade	Alc	Sólidos Suspensos Totais	SST
Ácidos Graxos Voláteis	AGV	Sólidos Suspensos Fixos	SSF
Condutividade elétrica	CE	Sólidos Suspensos Voláteis	SSV
Potencial Hidrogeniônico	pH	Sólidos Dissolvidos Totais	SDT
Temperatura	Temp	Sólidos Dissolvidos Fixos	SDF
Cloretos	Cl	Sólidos Dissolvidos Voláteis	SDV
Fenóis Totais	fenois	Teor de Sólidos Totais Voláteis (%)	MMO
Salinidade	Sal	Teor de Cinzas (%)	Cinza
Cor	Cor	Cálcio	Ca
Sulfato	SO ₄	Chumbo	Pb
Enxofre	S	Magnésio	Mg
Crômio	Cr	Ferro	Fe
Sólidos Totais Dissolvidos (feito por aparelho)	TDS		

Tabela 3.14: Representação matemática da combinação linear de todos os pesos da CP 1 e CP 2.

Variável	CP 1 (variações + interações)	CP 2 (variações + interações)	Variável	CP 1 (variações + interações)	CP 2 (variações + interações)
DQO	1.448e-05	1.446e-04	ST	8.320e-06	8.946e-04
DBO	-5.726e-04	5.584e-02	STF	1.402e-05	3.077e-04
O&G	1.000	-1.844e-03	STV	2.465e-06	8.584e-04
Alc	-3.304e-03	0.235	SST	4.172e-03	3.240e-02
AGV	-3.288e-03	2.633e-02	SSF	2.337e-03	8.593e-03
CE	-5.063e-06	-4.020e-05	SSV	1.753e-03	2.276e-02
pH	9.395e-06	1.760e-04	SDT	1.973e-03	0.708
Temp	3.049e-05	-1.880e-04	SDF	3.992e-03	0.168
Cl	3.294e-04	-2.846e-03	SDV	-1.230e-03	0.594
fenois	6.847e-06	7.817e-05	MMO	-1.531e-05	1.017e-02
Sal	9.257e-07	2.233e-04	Cinza	-1.568e-05	-1.106e-02
Cor	2.098e-03	-3.838e-03	Ca	-7.424e-04	5.436e-03
SO ₄	9.054e-04	-2.160e-03	Pb	7,54E-05	1,54E-02
S	3.056e-04	-7.321e-04	Mg	-3.589e-05	6.072e-04
Cr	-1,63E-05	-1,01E-02	Fe	-2.515e-04	7.400e-03
TDS	2.845e-03	0.240			

Como visto na Figura 3.13 os gráficos dos escores das amostras da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 englobam 100% das amostras da caracterização do afluente e efluente do SAO da BR-Distribuidora. Segundo SENA, *et al.* (2000), o gráfico da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 fornece uma visão estatística privilegiada para observações de pontos no espaço n-dimensional. Esses gráficos apresentam informações úteis sobre tendências e características da estrutura dos dados, tais como agrupamento de amostras e variáveis, além da caracterização das amostras que não se encaixam no modelo.

No eixo horizontal, que corresponde aos escores dos objetos da CP 1, encontra-se em maior destaque a variável óleos e graxas (O&G). A análise dos pesos, em valor absoluto revela que a CP 1 é apenas influenciada por essa variável (1.000 O&G); este fato era totalmente esperado, já que o resíduo é predominantemente oriundo de tanques de derivados de petróleo.

No eixo vertical, correspondente à CP 2, observa-se o fato de que algumas variáveis encontram-se representadas na mesma componente, o que mostra uma correlação entre elas. Existe uma correlação positiva significativa, em ordem crescente, entre os sólidos dissolvidos fixos (0.168 SDF), a alcalinidade (0.235 Alc), os sólidos totais dissolvidos, feito por aparelho (0.240 TDS), os sólidos dissolvidos voláteis (0.594 SDV), e os sólidos dissolvidos totais (0.708 SDT).

3.4- Conclusões

Avaliar todos os dados obtidos a partir dos 31 parâmetros analisados para conhecer as características físico-químicas do afluente e efluente do separador de água e óleo, localizado no terminal de armazenamento da BR-Distribuidora foi uma tarefa bastante complexa. Anteriormente a operação dentro do terminal não era conhecida, assim como não se tinha idéia de quais tanques eram drenados, e porque isso era necessário. Partiu-se de um pré-suposto totalmente diferente daquilo que foi encontrado na prática. Foi constatado que não existe um programa de descarte de resíduos líquidos no terminal, impedindo assim de se fazer estimativas para a vazão afluente e efluente no SAO. As descargas de fundo (drenagens) só ocorrem nos tanques de gasolina A, gasolina de aviação, diesel B e D e querosene de aviação, e dependem de vários fatores: quantidade do produto que chega e sai do terminal, conforme as necessidades de mercado; condições climáticas (chuvas); e manutenção periódica ou

emergencial dos tanques de armazenamento. Os tanques que armazenam álcool, anidro ou hidratado, não precisam de drenagem, pois não formam a camada de água no fundo dos tanques.

A introdução de água oriunda de poço artesiano na saída do separador aumentou as oscilações nos resultados obtidos para os parâmetros referentes ao efluente, e afetou a real avaliação dos resultados para a eficiência de remoção do SAO. Porém, verificou-se que mesmo assim o separador de água e óleo é um tipo de tratamento eficiente para a remoção de óleos livres. O SAO obteve resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas de quase 100%, e uma eficiência média de 87%, ambas superiores àquelas encontradas na literatura, para a remoção de óleos e graxas. Poucas referências foram encontradas, apenas três autores encontrados citam a remoção de óleos e graxas para o tipo de separador estudado: BRAILE (1993), eficiência máxima de 78%, apesar do teor de óleos e graxas citado, ser inferior ao teor do separador estudado; e REBHUN e GALIL (1994), que estudaram durante dois anos, um separador do tipo API, usado num primeiro estágio para o tratamento de resíduos de refinaria. Através de um estudo estatístico, os mesmos indicaram 100% de probabilidade para uma eficiência de 61% na remoção de óleo livre.

A relação DQO/DBO para o afluente e efluente do SAO é muito variável, não se podendo assim estabelecer uma relação exata entre os parâmetros. Por outro lado, em condições normais de operação, ocorre a remoção de todos os parâmetros analisados ao passarem dentro do SAO. A maioria dos resultados obtidos para os metais analisados foi bem baixo, fato favorável para o tratamento biológico dos resíduos. A relação DQO:P em todas as coletas satisfaz as necessidades nutricionais dos microorganismos, em mais um ponto a favor do uso do tratamento biológico.

O efluente do SAO, em algumas coletas, não atendeu as restrições da Resolução CONAMA 20/86, para os parâmetros da DBO (artigo 9) e óleos e graxas (artigo 21).

O recurso estatístico de análise dos componentes principais foi um excelente método para avaliar todos os resultados obtidos durante a caracterização do afluente e efluente do SAO, pois pode elucidar quais as coletas que estavam em maior desacordo com as outras, e que as análises foram feitas com bastante cuidado (100% de variância), além de constatar e a forte influência dos óleos e graxas no resíduo afluente e efluente ao separador, fato este que já era esperado.

CAPÍTULO 4.0

BIODEGRADAÇÃO DOS EFLUENTES ORIUNDOS DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

4.1- Introdução

A aplicação de processos de biodegradação de hidrocarbonetos, por meio de microorganismos, tornou-se foco de estudos no fim dos anos 60 e começo dos anos 70, tendo largo suporte do Escritório de Pesquisas Navais dos EUA, antes do estabelecimento da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). A partir desses estudos foi possível confirmar a capacidade de vários microorganismos nativos de degradar hidrocarbonetos (ATLAS e CERNIGLIA, 1995).

Um dos pesquisadores pioneiros foi Ronaldo M. Atlas, que desde 1973, juntamente com outros autores, vêm estudando o efeito do petróleo e seus derivados no meio ambiente. ATLAS e BARTHA (1973), citados por ATLAS (1977), estudaram o destino e os efeitos dos poluentes do petróleo no ambiente marinho, e concluíram que dependendo da origem do óleo e dos produtos refinados eles podem requerer a atividade de diversos microorganismos para a sua degradação. Eles também já tinham concluído que alguns óleos são altamente resistentes ao ataque dos microorganismos, sendo até mesmo recalcitrantes, devido aos hidrocarbonetos de alto peso molecular, de cadeias longas ou com anéis condensados. ATLAS (1977), citou que o suplemento de nitrogênio, fósforo e ferro pode ser necessário para o crescimento e a atividade de microorganismos hidrocarbonoclasticos na superfície de águas marinhas.

A biodegradação do petróleo por populações naturais de microorganismos representa um dos mecanismos primários pelo qual os compostos poluentes são eliminados do meio ambiente. Alguns compostos do petróleo são facilmente evaporados ou biodegradados, outros são mais lentos ou menos completamente degradados, enquanto outros não são biodegradáveis e persistem recalcitrantes na natureza, por longos períodos de tempo, poluindo o meio ambiente. ATLAS e CERNIGLIA (1995), relacionam a recalcitrância dos compostos com a

solubilidade, sendo os fatores inversamente proporcionais, ou seja, geralmente quando menos solúvel em água for o composto, mais recalcitrante ele será, embora existam exceções.

A palavra biodegradação significa quebra de componentes (do petróleo) em componentes de menor peso molecular ou com maior polaridade. Por ser o petróleo composto principalmente de hidrocarbonetos, a biodegradação aeróbia completa resulta na produção de dióxido de carbono e água (ROSATO, 1997).

4.2- Microorganismos envolvidos

As vias metabólicas utilizadas para a degradação dos compostos existentes no petróleo têm sido largamente estudadas. Há uma grande diversidade taxonômica de organismos capazes de degradar hidrocarbonetos, utilizando-os como única fonte de energia e carbono, e sendo na maioria organismos mesofílicos (ATLAS, 1981).

Já foi comprovado por diversos pesquisadores que muitos microorganismos possuem enzimas capazes de degradar hidrocarbonetos de petróleo e crescer em meios contaminados por derivados de petróleo, dependendo da natureza química dos compostos existentes e das condições ambientais, tais como temperatura, pH, umidade e nutrientes. Esta habilidade não é exclusiva a poucos gêneros de microorganismos, podendo ser associada a muitas outras espécies e ecossistemas.

Alguns microorganismos degradam somente os alcanos (normal, ramificado e parafinas cíclicas), outros os aromáticos, e outros a ambos, os parafínicos e os aromáticos (ATLAS, 1981; LEAHY e COLWELL, 1990; ATLAS e BARTHA, 1992, citados por ATLAS, 1995). Frequentemente os alcanos normais na faixa de C₁₀ a C₂₆ são tidos como os mais rapidamente degradados, mas os aromáticos de baixo peso molecular, tais como benzeno, tolueno e xileno, os quais estão entre os compostos tóxicos encontrados no petróleo, são também biodegradados pelos microorganismos marinhos. Estruturas mais complexas (tais como estruturas com cadeias ramificadas e/ou estruturas com anéis condensados) são mais resistentes à biodegradação, significando que poucos microorganismos podem degradar aquelas estruturas e as taxas de degradação são mais baixas que as taxas de degradação de estruturas de hidrocarbonetos simples encontrados no petróleo (ATLAS, 1995).

Segundo alguns autores citados por ROSATO (1997), as bactérias são as principais responsáveis pela biodegradação de hidrocarbonetos no ambiente, mas fungos e leveduras, cianobactérias, e outras algas, e mesmo protozoários, apresentam capacidade de degradação, tanto em ambiente marinho como de água doce e no solo.

Em geral, as bactérias e leveduras apresentam capacidade decrescente de degradação para hidrocarbonetos, de acordo com o aumento da cadeia de carbono, ao passo que os fungos não exibem degradação preferencial pelo tamanho (WALKER *et al.*, 1975, citados por ROSATO, 1997). Como a reação de degradação de alguns hidrocarbonetos para CO₂ envolve uma reação de oxidação, os organismos na sua maioria são aeróbios. Entretanto, pode ocorrer degradação anaeróbia, como no caso do tolueno e do xileno, em condições de redução de sulfato e nitrato. Durante o processo de biodegradação dos hidrocarbonetos podem se formar produtos parcialmente oxidados que podem até serem mais tóxicos e mutagênicos de que o hidrocarboneto original (ROSATO, 1997).

A biodegradação de hidrocarbonetos ocorre em um sistema multifásico, que envolve gases (O₂ / CO₂), material orgânico insolúvel em água, sais dissolvidos, água e microorganismos (ROSENBERG *et al.*, 1992, citados por URURAHY, 1998).

Diversos autores fizeram revisões sobre a biodegradação de hidrocarbonetos, que são citadas ao longo desse texto, porém, foi ATLAS (1981) que realizou uma revisão completa sobre a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. Ele relatou diversas experiências, realizadas por vários pesquisadores, sobre os gêneros e espécies microbianas mais comumente isoladas de locais impactados ou não por derramamentos de óleos. ATLAS (1981), também relatou uma das primeiras revisões sobre o tema, feita por Claude E. Zobel em 1946; nela foi demonstrada a extensa ação biodegradadora de bactérias, fungos e leveduras sobre os hidrocarbonetos, onde mais de 100 espécies representativas de 30 gêneros podem consumir hidrocarbonetos. Em seguida são descritas algumas pesquisas relacionadas que foram citadas na revisão de ATLAS (1981).

Os pesquisadores BARTHA e ATLAS, citados por ATLAS (1981), observaram que em ambientes marinhos as bactérias e leveduras predominavam e em água doce poluída existiam também fungos filamentosos. Eles isolaram a partir de um ambiente aquático, 22 gêneros de bactérias, 1 de alga e 14 de fungos, sendo os mais freqüentes: *Pseudomonas*, *Achromobacter*,

Arthrobacter, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Vibrio*, *Acinetobacter*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Candida*, *Rhodotorula* e *Sporobolomyces*.

Cerca de 15 anos mais tarde, alguns outros autores pesquisados por MELO e AZEVEDO (1997), citaram praticamente os mesmos gêneros de bactérias e leveduras como sendo os mais comuns degradadores de hidrocarbonetos em ambientes aquáticos; estes foram principalmente: *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Vibrio*, *Acinetobacter*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Candida*, *Rhodotorula* e *Sporobolomyces*.

ATLAS e CERNIGLIA (1995), pesquisaram novamente algumas bactérias que freqüentemente prevaleciam como sendo degradadoras de hidrocarbonetos em ambientes aquáticos; na ordem decrescente os gêneros encontrados foram: *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Arthrobacter*, *Vibrio*, *Bacillus*, *Micrococcus* e *Acinetobacter*. Segundo os mesmos autores, outros gêneros de bactérias capazes de degradar hidrocarbonetos incluem: *Actinomyces*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Corynebacterium*, *Erwinia*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Leucothrix*, *Moraxella*, *Mycobacterium*, *Peptococcus*, *Sarcina*, *Sphaerotilus*, *Spirillum*, *Streptomyces* e *Xanthomonas*. Como pode-se observar, os pesquisadores citados chegaram a encontrar diversas espécies comuns.

CERNIGLIA e PERRY, citados por ATLAS (1981) chegaram a conclusão de que as espécies de fungos dos gêneros *Penicillium* e *Cunninghamella* são as degradadoras mais eficientes, quando comparadas às bactérias dos gêneros *Flavobacterium* e *Arthrobacter*. DAVIS e WESTLAKE, citados por ATLAS (1981) pesquisaram 60 espécies de fungos isolados de acordo com a sua habilidade em consumir n-tetradecano, tolueno, naftaleno e 7 tipos de óleos crus, encontrando com maior freqüência fungos capazes de produzir abundantemente pequenos conídios, tais como *Penicillium* e *Verticillium*. Também foram isoladas outras linhagens degradadoras de óleos como *Beauveria bassiana*, *Mortieriella spp.*, *Phoma spp.*, *Scolecobasidium obovatum* e *Tolypocladium inflatum*.

Um estudo comparativo entre bactérias e fungos foi feito por WALKER *et al.*, citados por ATLAS (1981). Nessa pesquisa, as bactérias demonstraram habilidade degradadora decrescente com o aumento da cadeia dos hidrocarbonetos, mas os fungos não apresentaram nenhum tipo de ação preferencial. A maior especificidade das bactérias foi ressaltada no

estudo. Apesar de existirem estas diferenças em nível de prioridade quanto ao ataque dos substratos, foi demonstrado que os seus mecanismos de degradação são praticamente os mesmos, independentemente dos agentes transformadores serem fungos ou bactérias. NYNS *et al.*, citados por ATLAS (1981) estudando a taxonomia dos fungos, observaram que a propriedade de degradar óleos não é exclusiva de algumas linhagens, não servindo assim como elemento caracterizador de nenhuma espécie.

BENNETT e FAISON (1997), citados por URURAHY (1998), também trabalharam com fungos e destacaram o papel dos mesmos na degradação de hidrocarbonetos de petróleo. Em uma revisão feita pelos autores eles citaram a espécie *Phanerochaete chrysosporium* (o “fungo da podridão branca”) como hábil degradadora de compostos orgânicos xenobióticos. Acredita-se que tal habilidade se deva à ação das enzimas responsáveis pela degradação da lignina, além de fruto da atividade de algumas enzimas intracelulares (redutases, metiltransferases e oxigenases). A biosorção dos contaminantes no micélio também contribui para a redução das concentrações dos mesmos no meio, muito embora os mecanismos pelos quais esses fenômenos ocorrem permaneçam pouco esclarecidos (URURAHY, 1998).

KOMAGATA *et al.*, citados por ATLAS (1981) estudaram leveduras, onde cerca de 500 foram examinadas, e dentre elas encontraram 56 espécies utilizadoras de hidrocarbonetos, sendo a maior parte pertencente ao gênero *Candida*. AHEARN e colaboradores, citados por ATLAS (1981) pesquisaram outros gêneros com a mesma capacidade: *Rhodosporidium*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Sporobolomyces*, *Trichosporium* e *Cladosporium*.

JENSEN, citado por ATLAS (1981) relatou a importância de bactérias dos gêneros *Arthrobacter* e *Pseudomonas* no processo de biodegradação de resíduos oleosos, inclusive no solo. CUNDELL e TRAXLER, citados por ATLAS (1981) estudaram 15 gêneros isolados de bactérias que cresciam à base de parafinas, aromáticos e componentes asfálticos, pertencentes aos gêneros *Pseudomonas*, *Brevibacterium*, *Spirillum*, *Xanthomonas*, *Alcaligenes* e *Arthrobacter*. MULKINS-PHILLIPS e STEWART, citados por ATLAS (1981) fazendo estudos em água e em sedimentos costeiros citaram os gêneros *Pseudomonas*, *Nocardia*, *Flavobacterium*, *Vibrio* e *Achromobacter*.

WALKER *et al.*, citados por ATLAS (1981) isolaram espécies de sedimentos contaminados e não contaminados por óleo e chegaram a conclusão que as espécies provenientes de zonas não

contaminadas produzem grande quantidade de compostos polares (asfaltenos) após o fenômeno de degradação, enquanto as espécies relativas a sítios poluídos exibem uma maior capacidade de atacar compostos saturados e aromáticos. Também foi constatado que as amostras de água apresentaram maior diversidade bacteriana, quando comparadas às de sedimento, sendo que espécies de *Pseudomonas* e *Acinetobacter* são comuns nos dois ambientes. As bactérias presentes em água demonstraram, em relação às de sedimento, uma maior afinidade a cicloalcanos e poliaromáticos.

COOK e WESTLAKE, citados por ATLAS (1981) citaram a capacidade de alguns gêneros de bactérias de sobreviverem sob condições drásticas de temperatura. Segundo os autores, as espécies dos gêneros *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Cytophaga* e alguns *coccus* gram negativos (não identificados) aparecem em óleo cru, a temperaturas em torno de 4 °C. No outro extremo, são conhecidas muitas bactérias termofílicas consumidoras de hidrocarbonetos, tanto gram positivas como negativas; no entanto, grande parte delas ainda não foi identificada, sendo que outras pertencem ao gênero *Thermomicrobium* (URURAHY, 1998). HEBENBROCK *et al.* (1996), citados por URURAHY (1998), apontaram uma série de vantagens das bactérias extremofílicas sobre as mesofílicas: possuem maior habilidade de degradação de compostos xenobióticos e por crescerem entre 60 e 90 °C, possibilitam a operação de reatores a temperaturas elevadas, estratégia que resulta em redução de barreiras à transferência de massa, aumenta a taxa de difusão dos compostos e a sua solubilidade em água. Tais pesquisadores identificaram duas linhagens da espécie *Bacillus thermoleovorans*, a BilN e a IS2a, responsáveis, respectivamente pelo consumo total de naftaleno (em 55 h e a 60 °C) e de eicosano (em 150 h e a 65 °C). Não foram considerados, nos dois casos, os custos relativos ao aquecimento e as altas velocidades de agitação requeridas (1200 e 1800 rpm). Da mesma forma, as taxas de evaporação não foram contempladas. Ainda com relação aos microorganismos termofílicos, a maior revelação foi a descoberta de espécies bacterianas que consomem obrigatoriamente hidrocarbonetos, sendo, portanto, incapazes de se desenvolver à base de outra fonte de carbono.

Quanto ao aspecto genético, o gênero até hoje mais estudado é *Pseudomonas*, que de maneira geral, contém a informação relativa ao consumo de óleo a nível plasmidial, o que faz com que seja freqüentemente objeto de estudo da engenharia genética (URURAHY, 1998).

Algumas espécies de bactérias e fungos com habilidade de utilização de hidrocarbonetos encontram-se listadas na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Gêneros de bactérias e fungos degradadores de óleo.

Bactérias	Fungos
<i>Acromobacter, Acinetobacter, Alcaligenes, Arthrobacter, Bacillus, Brevibacterium, Chromobacterium, Corynebacterium, Cytiphaga, Flavobacterium, Micrococcus, Mycobacterium, Nocardia, Proteus, Pseudomonas, Sarcina, Serratia, Spirillum, Streptomyces, Vibrio, Xxanthomonas.</i>	<i>Acremonium, Aspergillus, Aureobasidium, Beaveria, Botrytis, Candida, Chrysosporium, Cladosporium, Cochliobolus, Cyllindrocarpon, Debaryomyces, Fusarium, Geotrichum, Glicocladium, Graphium, Humicola, Monilia, Mortierella, Paecilomyces, Penicillium, Phoma, Rhodotorula, Saccharomyces, Scolecobasidium, Sporobolomyces, Sprotrichum, Spicaria, Tolypocladium, Torulopsis, Trichoderma Verticillium.</i>

Fonte: ENGLERT e KENZIE (1993), citados por URURAHY (1998).

Algumas espécies, segundo API (1983), citado por URURAHY (1998), podem ser relacionadas com os seus substratos preferenciais, de acordo com a Tabela 4.2. Como os hidrocarbonetos ocorrem naturalmente em diversos ambientes, não é surpresa essa diversidade de microorganismos nativos.

Tabela 4.2: Microorganismos degradadores de hidrocarbonetos e substratos preferenciais.

Microorganismos	Substratos
	Hidrocarbonetos Alifáticos e n-parafinas
<i>Methanomonas methanica</i>	CH ₄
<i>Mycobacterium paraffinicum</i>	n-C ₂ - n-C ₅
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	C ₆ - C ₁₂
<i>Micrococcus e Nocardia petroleophila</i>	C ₇ - C ₁₈
<i>Pseudomonas</i>	n-C ₇ - n-C ₈
<i>Micrococcus certificans</i>	n-C ₁₂ - nC ₂₀
<i>Cornybacyerium e Pseudomonas</i>	n-C ₁₂ - n-C ₂₀ e C ₁₂ - C ₂₀
	Isoparafinas
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2- metilhexano
	Fenilalcanos e Ciclohexanos
<i>Nocardia opaca e Norcadia salmonicolor</i>	Anéis substituídos por cadeias parafinicas
	Oleofinas
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Hepteno-1

<i>Nocardia</i> <i>Micrococcus</i> e <i>Candida lypolytica</i>	Esteróides insaturados Hexadeceno-1 e Hexadeceno
	Aromáticos
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Mycobacterium rhodochrous</i> e <i>Nocardia spp.</i> <i>Vibrio</i>	Benzeno Fenol
	Tolueno e Alquilbenzenos
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Pseudomonas</i> e <i>Vibrio</i> <i>Nocardia</i> <i>Nocardia opaca</i>	Tolueno Benzoatos e Mandelato Benzoato Etilbenzeno Ácidos Fenilacético, Fenilbutírico, Fenilhexanóico e Feniloctanóico
<i>Vibris</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Fenilacetato Ácido Fenilacético
	Naftaleno e metilnaftalenos
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Nocardia</i> e <i>Bacillus naphatalinicum</i> <i>Pseudomonas desmolyticum</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Naftaleno Bom crescimento em 2-metilnaftaleno, e crescimento lento em 1-metilnaftaleno
	Antraceno
<i>Flavobacterium</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Antraceno
	Fenantreno
<i>Flavobacterium</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Fenantreno
	Clorobenzoatos
<i>Pseudomonas</i> , <i>Nocardia</i> e <i>Anthrobacter</i>	Clorobenzoatos
	Solventes Clorados
<i>Methylobacter</i> e <i>Methylococcus</i> <i>Pseudomonas putida</i>	CCl ₄ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , e CH ₃ Cl Fenóis clorados

Fonte: API (1983), citado por URURAHY (1998).

4.3- Aspectos bioquímicos da biodegradação aeróbia e anaeróbia

Como já dito, o petróleo é constituído de várias centenas de compostos orgânicos. Esses podem ser divididos em: **hidrocarbonetos alifáticos** (alcanos, alcenos e cíclicos); **hidrocarbonetos aromáticos** (benzeno; alquilbenzenos: tolueno, xilenos, etilbenzeno, etc., chamados em conjunto de compostos BTEX); e os **hidrocarbonetos poliaromáticos** (HPAs) ou policíclicos: naftaleno, antraceno, fenantreno, etc.); asfaltenos (fenóis, ácidos graxos, cetanos, ésteres, etc.); resinas; e compostos polares (piridina, quinolinas, carbazóleo, amidas, tiofeno, etc.) (SEABRA, 2001).

A biodegradação é um dos processos mais econômicos, porém complexo, para reduzir o teor de matéria orgânica, toxidez e aparência desagradável dos resíduos de petróleo. Porém,

determinadas estruturas moleculares, especialmente aquelas que não tem ocorrência natural são difíceis de serem degradadas biologicamente.

O grau de biodegradabilidade de uma mistura complexa de poluentes é ditado em conjunto pelas características químicas e as interações entre as substâncias, a potencialidade microbiana e as condições ambientais (BRAILE, 1993).

A título de exemplo é citada uma classificação de biodegradabilidade, exposta na Tabela 4.3, sendo esta estritamente arbitrária e baseada na biodegradabilidade de compostos orgânicos selecionados, por microrganismos aclimatados

Tabela 4.3: Classificação de biodegradabilidade.

Compostos orgânicos biodegradáveis	Compostos geralmente resistentes a degradação biológica
Ácido acrílico	Éteres
Ácidos alifáticos	Etileno cloridrina
Álcoois alifáticos (normal, iso, secundário)	Isoprene
Aldeídos alifáticos	Metil-etil-cetona
Acetato de vinila	Morfolina
Aminas aromáticas	Alguns óleos
Diclorofenóis	Compostos poliméricos
Etanolaminas	Sulfonato
Glicóis	Hidrocarbonetos (específicos)
Cetonas	Alifáticos
Ácido metacrílico	Aromáticos
Metil metacrilato	Grupos aril-alquílicos
Monoclorofenóis	Álcoois terciários alifáticos
Nitrilas	Triclorofenóis
Fenóis	Benzeno sulfonatos terciários
Aminas alifáticas primárias	
Estireno	
Alquil-benzeno-sulfonatos (com exceção de benzaldeído baseado em propileno)	

Fonte: BRAILE, 1993.

Os resíduos originados de tanques de armazenamento de derivados de petróleo constituem uma mistura de hidrocarbonetos tão complexa quanto aquela encontrada no petróleo; os hidrocarbonetos são oriundos dos combustíveis originais e/ou da interação/reação entre eles.

De modo geral, a facilidade com que um determinado composto é degradado biologicamente depende de vários fatores, divididos em:

- ❖ **Fatores químicos e físicos:** composição química, estado físico, concentração e toxicidade do hidrocarboneto; temperatura, potencial redox, umidade, salinidade, pH e teor de matéria orgânica do meio; nutrientes.
- ❖ **Fatores biológicos:** tipo, crescimento, distribuição e aclimação dos microorganismos.

SEABRA (1997), citado por SEABRA (2001), descreve algumas generalizações importantes que podem ser feitas quanto à susceptibilidade dos hidrocarbonetos ao ataque microbiano, entre elas destacam-se:

- ❖ Os hidrocarbonetos presentes em uma mistura complexa como o petróleo, são em sua maioria biodegradados por culturas microbianas mistas, de maneira simultânea, mas a diferentes taxas. A taxa de biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo varia em função do desaparecimento de certos componentes e da mudança da biota;
- ❖ A presença de um dado hidrocarboneto em uma mistura, como substrato, pode ter uma influência positiva (pelo processo de cometabolização) ou negativa (pela sua toxicidade) na biodegradação dessa mistura.

Muitos hidrocarbonetos de petróleo incluindo os aromáticos e alifáticos, são largamente degradados por microorganismos nativos, quando o oxigênio está disponível (URURAHY, 1998). Pesquisas já comprovaram que a maioria dos hidrocarbonetos presentes no petróleo pode ser degradada aerobicamente, porém, teoricamente nada impede que eles sejam degradados tão eficientemente quanto, estando em meio anaeróbio. SUFLITA (2000), cita que a extensão da maioria dos óleos e misturas complexas de hidrocarbonetos que são degradados anaerobicamente é comparável àquela tipicamente associada com o metabolismo aeróbio, embora os organismos e metabolismos bioquímicos que os microorganismos anaeróbios empregam sejam fundamentalmente diferentes dos aeróbios.

ATLAS (1977), já estudava a possibilidade da degradação anaeróbia de hidrocarbonetos, e afirmou que alguns compostos que contém uma pequena fração de nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio, presentes no petróleo podem ser biodegradados em condições anaeróbias. Porém, o

mesmo é taxativo ao afirmar que a biodegradação natural de hidrocarbonetos de petróleo no meio ambiente, requer oxigênio molecular. A adição de nutrientes também é um parâmetro que deve ser observado.

ATLAS (1984), citado por ROSATO (1997), explica que os passos iniciais no catabolismo dos hidrocarbonetos envolvem a oxidação do substrato por oxigenases, motivo pelo qual há a necessidade de oxigênio. ATLAS e BARTHA (1992), citados por ATLAS e CERNIGLIA (1995), destacam que para a rápida biodegradação dos hidrocarbonetos, o oxigênio é requerido. ROSATO (1997), citou os pesquisadores que utilizaram o processo de degradação anaeróbia, afirmando que o processo deve ocorrer a taxas muito pequenas, na natureza. Os autores citados foram: BAILEY *et al.* (1973); PIERCE *et al.* (1975); ZOBELL e PROKOP (1966); GILEWICZ *et al.* (1991); LOVLEY *et al.* (1993 e 1994). O autor sugere ainda que sulfato, nitrato e mesmo Fe III, podem servir como acceptor final de elétrons. Apesar do papel da biodegradação anaeróbia não ser ainda muito conhecido, alguns compostos como benzoato, aromáticos halogenados, benzeno, tolueno, xileno, naftaleno e acenafteno podem ser degradados na ausência de oxigênio (BOYD e SHELTON, 1984; CHEN *et al.*, 1988; GRIBIC-GALIC *et al.*, 1987; MIHELICIC e LUTHY, 1988; SUFLITA *et al.*, 1982; ZEYER *et al.*, 1986 e GILEWICZ *et al.*, 1991, todos citados por ROSATO 1997).

Diversos pesquisadores já fizeram estudos para tentar determinar as vias metabólicas envolvidas na degradação dos constituintes do petróleo, e a partir dessas pesquisas foram estabelecidos alguns conceitos básicos relativos às etapas do processo de degradação e assimilação dos diversos compostos pelos microorganismos.

Segundo URURAHY (1998), normalmente é adotada a seguinte ordem decrescente de susceptibilidade ao ataque microbiano: n-alcanos > alcanos ramificados > aromáticos de baixo peso molecular > cicloalcanos > poliaromáticos > compostos polares. Porém existem algumas exceções, as quais resultam de ações cometabólicas. A degradação de asfaltenos (que isoladamente revelam acentuada recalcitrância) por culturas bacterianas mistas em ambientes contendo n-alcanos de 12 a 18 átomos de carbono, ilustra esse fenômeno. O cometabolismo evidencia, portanto, a influência da heterogeneidade composicional sobre as taxas de degradação, tanto do óleo como um todo, como das suas frações isoladamente (LEAHY e COLWELL, 1990, citados por URURAHY, 1998).

Segundo BRAILE (1993), as informações para se estabelecer uma relação entre a estrutura molecular de um composto e sua biodegradabilidade são numerosas, porém contraditórias: Alifáticos e cíclico-alifáticos são normalmente mais suscetíveis à degradação biológica do que os aromáticos; Alifáticos insaturados tais como acrílicos, vinílicos e compostos carbonílicos são geralmente biodegradáveis; O tamanho da molécula é um fator importante no que concerne a biodegradabilidade; As várias possibilidades de isomerismo estrutural nos compostos de carbono afetam a biodegradabilidade relativa de muitas classes de substâncias.

Por exemplo, álcoois secundários e primários são extremamente biodegradáveis, enquanto que os álcoois terciários são resistentes à biodegradação. Os alquil-benzeno sulfonados, usando propileno como base, contêm um carbono terciário sendo, por consequência, resistentes à degradação, enquanto os alquil-lauril-sulfonados sem carbono terciário podem ser completamente degradados. Muitos compostos orgânicos são completamente biodegradáveis a baixas concentrações e bioestáticos ou biotóxicos a altas concentrações. Deve-se também considerar que a biodegradabilidade de um composto orgânico, quando em mistura com outros, pode ser alterada, devido a formação de complexos, polímeros, etc (BRAILE, 1993).

No caso dos óleos, um dos fatores responsáveis pela sua fraca biodegradação é a insolubilidade que apresentam em água. Uma aclimação adequada é muito importante, pois compostos orgânicos biodegradáveis por microorganismos aclimatados, resistem a microorganismos não aclimatados. O fator tempo é mais significativo, ao se considerar um sistema biológico adaptável (BRAILE, 1993).

FIELD *et al.* (1995), afirmaram que poluentes aromáticos eletrofílicos, com cloro múltiplos, grupos nitro ou azo, têm provado serem resistentes à biodegradação por bactérias aeróbias. Porém esses compostos são rapidamente reduzidos por consórcios anaeróbios a compostos aromáticos clorados ou aminas aromáticas de baixos pesos moleculares, mas estes não são mineralizados adicionalmente. A redução aumenta a susceptibilidade da molécula aromática para o ataque oxigenolítico. Eles ainda sugerem que seja feito um tratamento seqüencial, anaeróbio e aeróbio para esses compostos.

Em alguns casos, as taxas de assimilação e de mineralização dos poluentes são proporcionais às concentrações dos compostos presentes e seguem a cinética Monodiana. É o caso da degradação de alguns aromáticos leves de solubilidade em água relativamente alta, tais como o tolueno. O modelo cinético não é válido, no entanto, para outros hidrocarbonetos insolúveis. Isso ocorre porque o consumo de substâncias aromáticas de maior peso molecular tende a ser controlado pela solubilidade e não pela concentração (URURAHY, 1998).

Alguns contaminantes que atravessam a membrana podem ser catabolizados por três vias metabólicas: respiração aeróbia, respiração anaeróbia e fermentação. Quando se trata de respiração aeróbia de bactérias, a primeira etapa de biodegradação consiste na introdução de oxigênio no hidrocarboneto, que é promovida por enzimas oxigenases. Nesta via as substâncias químicas vão a CO_2 e H_2O ou outros, sendo utilizado o oxigênio como aceptor final de elétrons. Em anaerobiose, substratos inorgânicos desempenham o papel de aceptores finais de elétrons, sendo que CO_2 é reduzido a metano, sulfato a sulfito, nitrato a nitrogênio molecular ou íon amônio. Na fermentação, as fontes de hidrocarbonetos são degradadas lançando mão de substratos fosforilados com tais aceptores. Nesta, ocorre a geração de uma variedade de compostos, incluindo CO_2 , acetato, etanol, propionato e butirato (ENGLERT e KENZIE, 1993, citados por URURAHY, 1998).

No processo de biodegradação dos alifáticos (alcanos), o principal mecanismo envolve etapas sucessivas de oxidação, catalisadas por enzimas mono-oxigenases: primeiro são formados álcoois, que são oxidados a aldeídos e estes a ácidos graxos. Em seguida os ácidos graxos são oxidados a acetato e propionato, através de um sistema de oxidação (β -oxidação). Embora esse mecanismo sempre se repita, existe uma relativa especificidade quanto ao tamanho da cadeia oferecida pelas espécies microbianas. Enquanto algumas espécies se desenvolvem em alcanos com 6 a 10 átomos de carbono, outras fazem isso às custas de longas cadeias de hidrocarbonetos (URURAHY, 1998).

Para os hidrocarbonetos aromáticos o fenômeno de biodegradação se torna mais complexo em função da necessidade de quebra do anel: as enzimas da membrana celular atuam sobre os aromáticos catalisando uma reação de di-hidroxilação que resulta em um cis-di-hidrodiol. A partir daí a oxidação continua, levando à formação dos catecóis, que por sua vez sofrem nova ação enzimática, resultando finalmente na fissão do anel (ROSENBERG, 1992, citado por URURAHY, 1998).

4.3.1- Hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos

Diversas bactérias, fungos e leveduras podem metabolizar hidrocarbonetos alifáticos, WATKINSON e MORGAN (1990), citados por URURAHY (1998) fizeram uma completa revisão sobre o tema.

Os hidrocarbonetos alifáticos abrangem substâncias gasosas (metano e etano), líquidas e sólidas, tanto em cadeias lineares como ramificadas e representam uma fonte de substrato em potencial para os microorganismos. No estado líquido os compostos vão até 20 átomos de carbono, acima disso os compostos são sólidos. Isso é muito importante, pois o estado físico indica a susceptibilidade ao ataque microbiano. Todos os compostos são insolúveis e hidrofóbicos, porque só existem ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio. Assim a solubilidade é inversamente proporcional ao peso molecular e exercem grande influência nas taxas de metabolização da matéria orgânica. As principais propriedades físicas de parafinas e oleofinas são descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Propriedades físicas de hidrocarbonetos alifáticos.

Composto	Nº átomos de carbono	PM – Peso Molecular (g)	PF – Ponto de Fusão (°C)	PE – Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade (mg/L)
etano	2	30,1	-172,0	-88,6	63,7
n-hexano	6	86,2	-94,3	68,7	12,3
n-decano	10	128,3	-31,0	174,0	0,05
n-hexadecano	16	226,4	19,0	287,0	5,2 x 10 ⁻⁵
n-eicosano	20	282,6	36,7	343,0	3,1 x 10 ⁻⁷
n-hexadecano	26	366,7	56,4	412,2	1,3 x 10 ⁻¹⁰
2-metilpentano	6	86,2	-154,0	60,3	13,8
2,2,4-trimetilpentano	8	114,2	-107,2	127,0	2,4
4-metiloctano	9	128,3	-----	142,0	0,12
1-hexeno	6	84,2	-139,8	63,5	50,0
trans-2-hepteno	7	98,2	-109,5	98,0	15,0
1-octeno	8	112,2	-121,3	121,0	2,7

Fonte: WATKINSON e MORGAN (1990), citados por URURAHY (1998).

URURAHY (1998), afirma que devido à baixa solubilidade da maioria dos hidrocarbonetos em água, os microorganismos precisam desenvolver mecanismos de adaptação, via adesão à superfície da fase orgânica ou através da pseudosolubilização da mesma, a fim de utilizar fontes de carbono disponíveis. A autora também explica que os agentes degradadores dessa classe de compostos apresentam diferentes afinidades pelos substratos. Em geral compostos gasosos e líquidos são mais rapidamente atacados, muito embora hidrocarbonetos líquidos de baixo peso molecular confirmam um certo efeito inibitório sobre os microorganismos, face o caráter solvente dos mesmos. Normalmente a degradação só pode ser iniciada sob condições de aerobiose, uma vez que as reações envolvendo as enzimas oxigenases parecem ser indispensáveis para a ativação metabólica das moléculas de alcanos. No entanto, na literatura existem alguns estudos da degradação de hidrocarbonetos alifáticos, sob condições de anaerobiose. FIELD (2001), cita uma tabela com trabalhos de biodegradação de alcanos, em meio anaeróbico com os aceptores de elétrons, o tipo da cultura usada, os alcanos degradados e a respectiva referência bibliográfica.

A maior parte dos microorganismos converte n-alcanos nos álcoois correspondentes, através da ação de enzimas alcano hidroxilase. Os alcanos de cadeia ramificada tendem à uma degradabilidade inferior, quando comparados aos n-alcanos. Inclusive no processo de degradação de misturas de hidrocarbonetos, a presença de alcanos lineares geralmente reprime a utilização pelos microorganismos dos compostos ramificados (URURAHY, 1998).

Analogamente aos n-alcanos, a metabolização dos alcenos pode ser iniciada tanto através do ataque à dupla ligação, como a partir de uma reação de oxidação. Existem quatro importantes mecanismos para a etapa inicial: ataque da enzima oxigenase ao grupo metila terminal (levando a formação de álcoois e de ácidos insaturados correspondentes), ataque subterminal, oxidação da dupla ligação gerando o epóxido correspondente e oxidação da dupla ligação resultando no diol correspondente. A degradação aeróbia dos alcinos também provavelmente ocorre devido à atividade de enzimas hidratases (URURAHY, 1998).

Os hidrocarbonetos alicíclicos mais estudados na literatura são os cicloalcanos, provavelmente porque eles são resistentes ao ataque dos microorganismos. Uma grande parte dos cicloalcanos não substituídos servem como alvo para ações cometabólicas, dando origem a cetonas ou álcoois. Uma vez oxigenados, o processo de deterioração desses compostos prossegue, havendo a clivagem dos anéis (ATLAS, 1981).

No processo de degradação, os cicloalcanos são transformados nos álcoois cíclicos correspondentes, que então sofrem uma desidrogenação, se transformando em cetonas. As reações são catalisadas, respectivamente, pelas enzimas ciclo-desidrogenases e monooxigenases. Numa etapa posterior há a lactonização do anel por monooxigenases e a abertura do mesmo pela lactona hidrolase (URURAHY, 1998).

4.3.2- Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos possuem uma elevada energia de ressonância, que resulta numa certa estabilidade termodinâmica, refletindo assim nas demais propriedades desses compostos. Os hidrocarbonetos aromáticos constituem uma classe de compostos orgânicos contendo um ou mais anéis benzênicos, arranjados de forma linear, angular ou em grupos (BARBIERI, 1997). Os principais hidrocarbonetos aromáticos são o benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (BTEX). Como os compostos aromáticos são constituídos de moléculas hidrofóbicas, eles têm baixa solubilidade em água, o que contribui para a sua persistência no meio ambiente.

Embora vários compostos aromáticos sejam considerados como recalcitrantes no meio ambiente, seu desaparecimento pode ocorrer através de uma grande variedade de processos, sendo o principal deles a biodegradação (BARBIERI, 1997).

A biodegradação dos compostos aromáticos é a principal rota pela qual eles são removidos do meio ambiente, esta é inversamente proporcional ao número de anéis na molécula benzênica. No entanto, a maioria dos compostos contendo mais que três anéis benzênicos são resistentes ao ataque microbiano e por isso persistem no meio ambiente. O destino dos diferentes compostos aromáticos, tanto em ambientes aquáticos, como terrestres, pode ser influenciado por inúmeros fatores abióticos (temperatura, pH, tipo de solo e sedimento, aeração, concentração de nutrientes, umidade, propriedades físico-químicas e concentração dos compostos, intensidade luminosa, presença de co-substratos, etc.) e bióticos (tipo e distribuição dos microorganismos presentes, adaptação microbiana ao composto aromático, presença de predadores e biodisponibilidade do composto), onde esses fatores determinarão a taxa de degradação e mineralização desses compostos (BARBIERI, 1997).

A maioria dos trabalhos descritos na literatura sobre a biodegradação de aromáticos, cita as rotas aeróbias (DARGLEY, 1975; CARNIGLIA, 1984; GIBSON, 1994; CERNIGLIA, 1992, citados por BARBIERI, 1997). Poucos autores citam a degradação em condições de anaerobiose (BISAILLON, *et al.*, 1991; RAMANAND e SUFLITA, 1991, citados por BARBIERI, 1997; FIELD, 2001).

Para os hidrocarbonetos aromáticos as velocidades de biodegradação anaeróbias, com diferentes aceptores de elétrons são pouco estudadas. O benzeno, por exemplo, em meio anaeróbio é degradado a taxas muito baixas, mas em compensação o tolueno é degradado rapidamente por bactérias desnitrificantes (FIELD, 2001).

BARBIERI (1997), afirma que quando presentes em misturas, os hidrocarbonetos aromáticos são mais facilmente degradados do que fornecidos individualmente, porém pouco se sabe sobre o efeito da interação desses substratos sobre a sua biodegradação, quando presentes em misturas.

HEIDER e FUCHS (1997a), citam estudos onde bactérias degradam substratos aromáticos solúveis até CO₂, na completa ausência de oxigênio molecular, mas para isso são criadas rotas de degradação alternativas. Num trabalho mais extenso, HEIDER e FUCHS (1997b), fizeram uma ampla revisão cobrindo os aspectos da microbiologia e bioquímica envolvida na degradação de compostos aromáticos a CO₂ em meio anaeróbio.



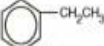
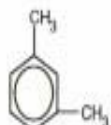
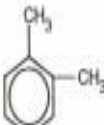

FIELD (2001), faz uma revisão que trata sobre os limites para a biodegradação anaeróbia. Ele cita que são diversas as razões para a recalcitrância de compostos orgânicos em meio anaeróbio, sendo as principais as limitações intrínsecas, como: falta de funcionalidade; reações termodinamicamente não favoráveis; impedimento estérico; e as limitações de biodisponibilidade, como as limitações para transferência de massa. Para a questão das limitações para transferência de massa, o autor diz que quando a recalcitrância é devida a limitações físicas, mais que a limitações biológicas, a melhora na taxa de biodegradação de compostos apolares, como os hidrocarbonetos aromáticos, pode ser conseguida através do aumento da biodisponibilidade, usando-se, por exemplo, surfactantes.

4.3.2.1- Compostos BTEX

A biodegradação dos compostos BTEX pode ser representada por uma reação química onde os hidrocarbonetos, em presença de um aceptor de elétrons, nutrientes e microorganismos, são transformados em água, dióxido de carbono e mais microorganismos. Os aceptores de elétrons que são compostos que recebem elétrons, sendo assim reduzidos, são principalmente o oxigênio, nitrato, ferro férrico e sulfato (CORSEUIL *et al.*, 1998). A mineralização do tolueno e xileno também pode ocorrer em condições metanogênicas e/ou fermentativas (CHAPELLE 1993, citado por CORSEUIL e MARINS, 1997).

A Tabela 4.5 resume algumas das principais características dos compostos BTEX.

Tabela 4.5: Principais características dos compostos BTEX.

Características	Benzeno	Tolueno	Etil benzeno	m-Xileno	o-Xileno	p-Xileno
Estrutura Química						
Fórmula Química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso Molecular (g)	78	92	106	106	106	106
Solubilidade em água (mg/L)	1700	515	152	—	175	198
Pressão de Vapor à 20°C (mm Hg)	95.2	28.4	9.5	—	6.6	—
Densidade Específica à 20°C	0.8787	0.8669	0.8670	0.8642	0.8802	0.8610
Constante da lei de Henry à 25 °C (kPa . m ³ / mol)	0.55	0.67	0.80	0.70	0.50	0.71
Polaridade	Não polar	Não polar	Não polar	Não polar	Não polar	Não polar
Biodegradabilidade	Aeróbia	Anaeróbia Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia
Nível máximo de contaminação (mg/L)	0.005	1	0.7	10*	10*	10*

*EPA. **Fonte:** CHRISTENSEN e ELTON, 1996.

Os autores da Tabela 4.5 também explanaram uma visão geral sobre a importância de cada propriedade:

❖ **Peso molecular:** O peso molecular de um composto é medido em grama. Geralmente altos pesos moleculares conferem uma menor solubilidade do composto na água. O peso molecular também afeta a densidade do composto.

❖ **Solubilidade em água:** A solubilidade é a medida da concentração máxima do composto químico que vai se dissolver na água pura numa temperatura específica, medida em mg/L. A solubilidade dá uma larga idéia do movimento e da distribuição dos compostos químicos através do solo e da água. A baixa solubilidade dos hidrocarbonetos em geral, contribui para a sua persistência no meio ambiente.

❖ **Polaridade:** A polaridade do composto é associada com a carga do composto. Ela surge devido a existência de cargas ligeiramente negativas em uma parte do composto e cargas ligeiramente positivas em outra, o que vai causar a formação de dois pólos. Compostos não polares são hidrofóbicos, significando que eles não se juntam as moléculas de água. Compostos polares têm uma afinidade com os líquidos. O benzeno é um composto não polar porque tem carga quase neutra, tendo ainda assim habilidade para se dissolver em água, diferentemente dos outros BTEX.

❖ **Densidade específica:** A densidade específica é a razão entre a densidade atual do composto e a densidade da água. A densidade é medida como massa seca por volume (kg/m^3). No caso do composto orgânico, ela afeta a sua capacidade de flotar na água.

❖ **Pressão de vapor:** A pressão de vapor de um líquido é a pressão do gás no equilíbrio, com relação a um líquido ou a um sólido, numa dada temperatura. A pressão de vapor representa a tendência que o composto tem de evaporar e é essencialmente a solubilidade de um solvente orgânico em um gás. Altas pressões de vapor significam que um composto é mais facilmente volatilizado numa solução, ou seja, liberado.

❖ **Constante da lei de Henry:** A constante da lei de Henry é uma propriedade que expressa a partição entre as fases do ar e da água. Esses valores descrevem o movimento dos compostos químicos da água para o ar e vice-versa. Altos valores significam que os compostos químicos vão se mover mais através da fase gasosa, ao passo que os baixos valores vão permanecer na fase aquosa.

❖ **Biodegradabilidade:** Todos os BTEX podem ser degradados aerobicamente por microorganismos. NARDI (2002), trabalhou usando a biodegradação anaeróbia. Para isso foram utilizados reatores horizontais de leito fixo (RAHLF) de bancada, preenchidos com cubos de espuma de poliuretano, contendo lodo anaeróbio proveniente de diversas fontes, tratando água residuária sintética a base de proteínas, carboidratos, lipídios, e contendo solução etanólica de BTEX como únicas fontes de carbono. A autora também discutiu a

influência da adição de nitrato e sulfato como aceptores de elétrons na degradação anaeróbia. Como resultado, as velocidades de degradação de BTEX estimadas foram cerca de 10 a 94 vezes maiores que as encontradas na literatura para sistemas anaeróbios.

❖ **Nível máximo de contaminação:** Esse parâmetro é usado para regular os níveis de BTEX na água potável, e nos Estados Unidos estes são estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). No Brasil a Portaria nº 149/2000, do Ministério da Saúde, estabelece o padrão de aceitação para o consumo humano do tolueno (0,17 mg/L), etilbenzeno (0,2 mg/L) e xileno (0,3 mg/L). Ainda segundo a mesma, o valor máximo permitido para o benzeno é de 5 µg/L, que é enquadrado como uma substância química que representa risco à saúde.

4.3.2.2- Hidrocarbonetos poliaromáticos

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) contêm dois ou mais anéis benzênicos, formando compostos altamente tóxicos, que geralmente têm efeitos carcinogênicos ou mutagênicos. Esses compostos tendem à recalcitrância, devido à elevada hidrofobicidade e conseqüente baixa solubilidade em água.

Quanto a resistência ao ataque microbiano, eles são diretamente proporcionais ao seu peso molecular, e inversamente proporcionais a sua solubilidade em água (URURAHY, 1998).

Segundo CERNIGLIA (1992), citado por URURAHY (1998), o aumento da recalcitrância se dá na ordem crescente: naftaleno, acenafteno, antraceno, fenantreno, fluranteno, pireno, benzantraceno e benzopireno. O autor cita em sua revisão sobre o tema, as diversas origens dos HPAs. Destacam-se os resíduos oleosos, provenientes de tanques de estocagem de refinarias.

Existem poucos trabalhos na literatura referenciando a biodegradação anaeróbia de HPAs, porém, FIELD (2001), em sua revisão sobre as limitações da biodegradação anaeróbia, cita uma tabela com artigos sobre as evidências da biodegradação de HPAs em meio anaeróbio, com os aceptores de elétrons, o tipo da cultura usada, os compostos de HPAs degradados e a respectiva referência bibliográfica.

4.4- Testes de biodegradabilidade aeróbia

O tratamento aeróbio de resíduos é um processo biológico de degradação, no qual as bactérias que se desenvolvem em ambientes ricos em oxigênio quebram e digerem o resíduo.

Durante o processo de oxidação os poluentes são quebrados em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), nitratos, sulfatos e biomassa (microorganismos).

A Figura 4.1 descreve simplificada o processo.

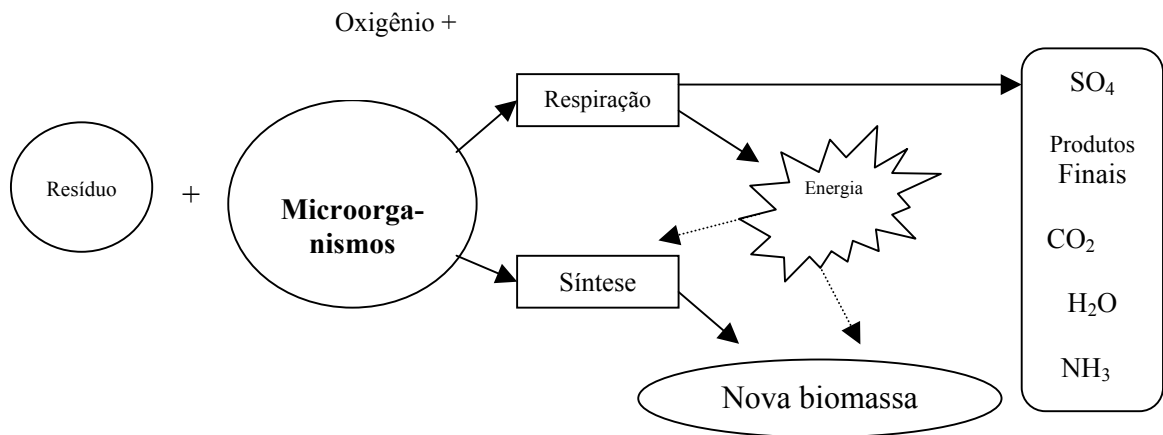


Figura 4.1: Esquema simplificado de degradação aeróbia.

Segundo CHERNICHARO (1997), nos sistemas aeróbios ocorre cerca de 40 a 50% de degradação biológica, com a conseqüente conversão em CO_2 . Verifica-se uma enorme incorporação de matéria orgânica como biomassa microbiana (cerca de 50 a 60%), que vem a se constituir o lodo excedente do sistema. O material orgânico não convertido em gás carbônico ou em biomassa deixa o reator como material não degradado (5 a 10%).

A Figura 4.2 resume a conversão biológica dentro de um sistema aeróbio.

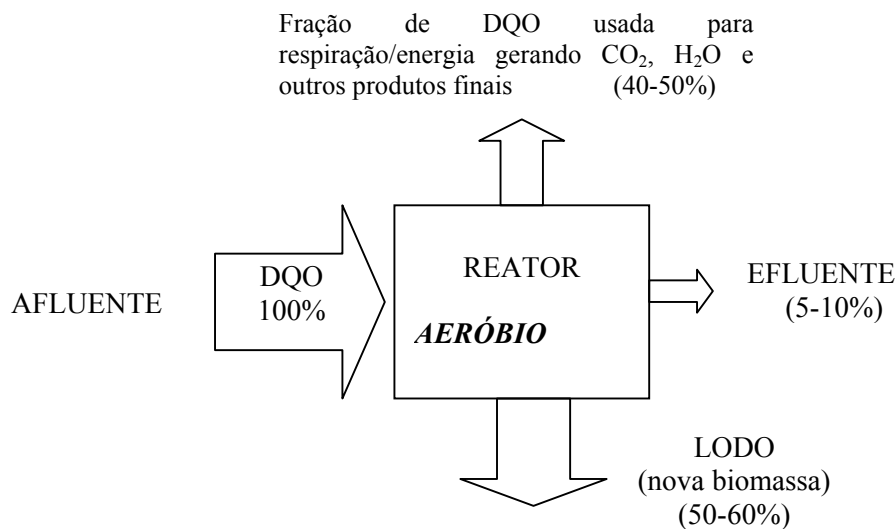


Figura 4.2: Conversão biológica no sistema aeróbio.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO, 1997.

4.4.1- Metodologia

Para a primeira parte do estudo de degradabilidade aeróbia utilizou-se dois tipos de lodo, um oriundo de uma estação de tratamento de efluentes domésticos (lodos ativados), e outro de oriundo de uma cervejaria, de forma a avaliar o potencial dos microrganismos alóctones na degradação do afluente do SAO em um meio aeróbio.

Na segunda parte do estudo de degradabilidade não foi utilizado inóculo aeróbio (teste sem inoculação), avaliando assim o potencial degradativo dos microrganismos autóctones presentes e sua aptidão em um meio contendo oxigênio abundante como oxidante.

Para os testes foram utilizados 2 reatores com volume total de três litros e volume útil de 2400 mL cada, onde 1/3 de cada reator foi preenchido com lodo aeróbio industrial ou doméstico e os 1600 mL restantes com o resíduo líquido oriundo do SAO. A alimentação do oxigênio foi realizada por bombas compressoras caseiras (bombas de aquário), com 2 saídas de ar para cada bomba e pedras difusoras (pedras porosas de aquário), ao fim da mangueira, em alturas diferentes, que visavam melhorar a transferência gás-líquido, pela redução do tamanho das bolhas de ar. Os testes foram realizados em temperatura ambiente e em duplicata, de forma

que um dos reatores em teste (reator 1) possuísse um outro reator, denominado de reator auxiliar (reator 2) sob as mesmas condições. Cada vez que se retirava uma alíquota para análise do reator 1, retirava-se uma alíquota de igual volume do reator 2 e a introduzia imediatamente no reator 1, para que assim o mesmo permanecesse sob volume constante.

Para o monitoramento desses reatores, inicialmente as coletas para análises ocorreram em períodos de horas e depois em dias, em função da evolução da redução da DQO observada em cada amostra retirada. A análise de DQO_{filtrada} seguiu ao **Standard Methods** (1995), utilizando-se uma membrana de filtração de 1,2 μm e $47 \pm 0,5$ mm (ME-28 da marca Scheucher e Schuell). Também eram medidos periodicamente: a temperatura e o pH dos reatores.

A Figura 4.3 ilustra o conjunto experimental e o diagrama do reator, utilizado para os testes aeróbios.

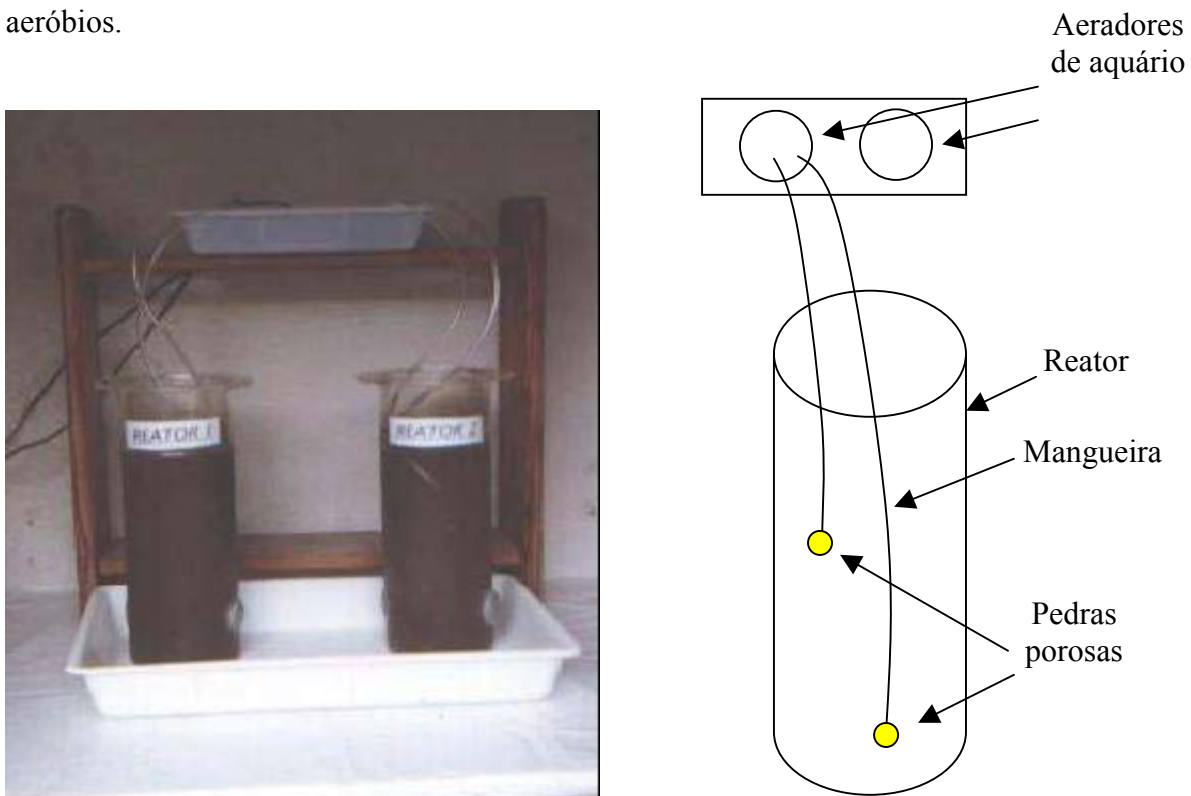


Figura 4.3: Conjunto experimental e o diagrama do reator, utilizado para os testes aeróbios.

Em resumo, três experimentos diferentes foram realizados; dois testes com lodo de origem doméstica, dois testes com lodo de cervejaria, e dois testes sem o uso de lodo. Cada teste foi feito utilizando-se dois reatores em paralelo, como descrito anteriormente.

4.4.2- Resultados e discussões

Para um melhor entendimento dos testes aeróbios os gráficos vistos da Figura 4.4 a 4.6 mostram a porcentagem de biodegradabilidade obtida com os testes.

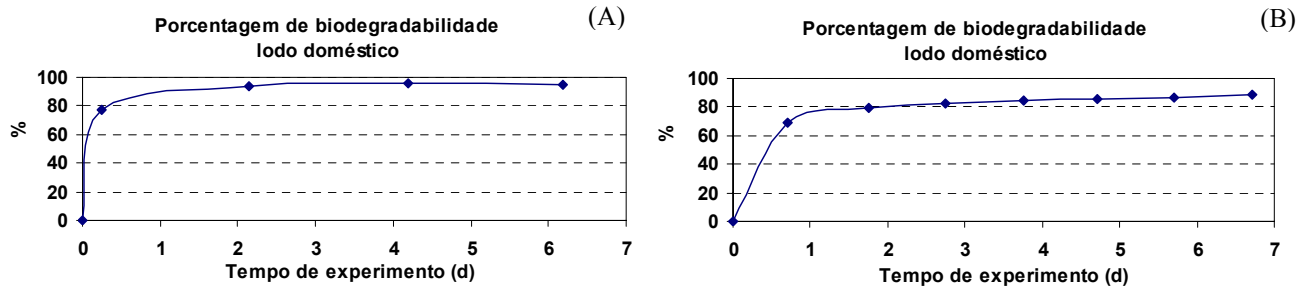


Figura 4.4: Gráficos da porcentagem de biodegradabilidade aeróbia obtida com o lodo doméstico, no primeiro (A) e no segundo teste (B).

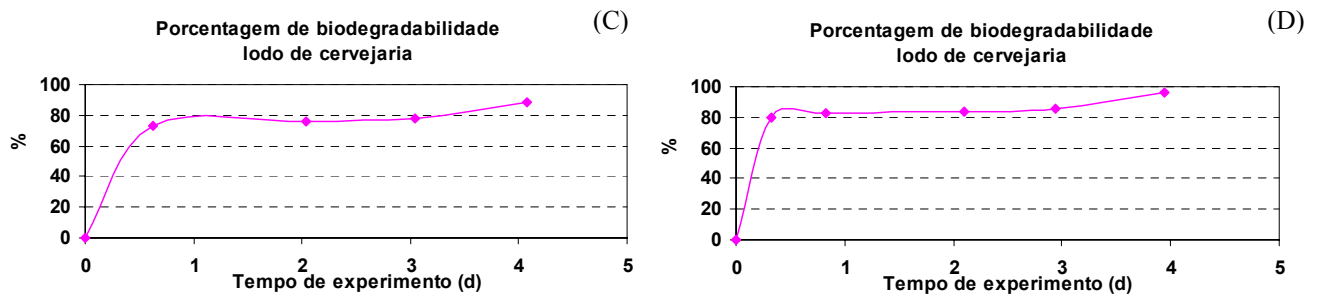


Figura 4.5: Gráficos da porcentagem de biodegradabilidade aeróbia obtida com o lodo de cervejaria, no primeiro (C) e no segundo teste (D).

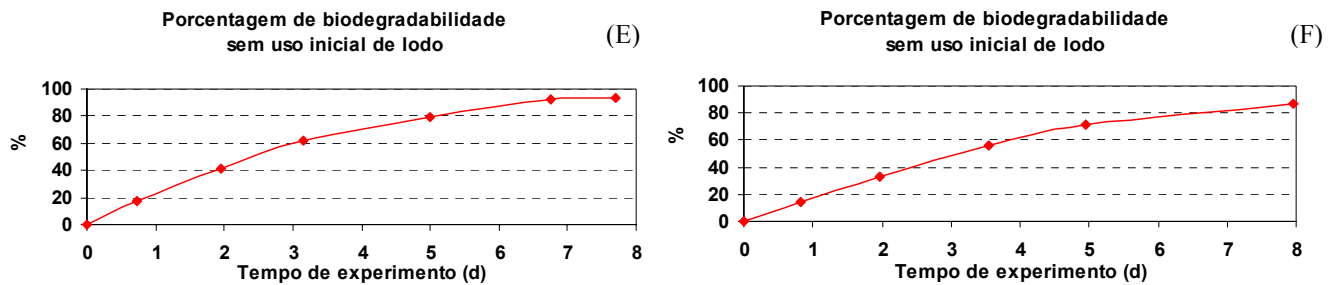


Figura 4.6: Gráficos da porcentagem de biodegradabilidade aeróbia obtida sem o uso de lodo, no primeiro (E) e no segundo teste (F).

A Tabela 4.6 resume todos os resultados dos testes em batelada aeróbios, na mesma ordem apresentada nos gráficos expostos das Figuras 4.4 a 4.6. Em seguida a Tabela 4.7 faz um comparativo entre os resultados observados nos testes aeróbios bióticos e sem o uso inicial de lodo.

Tabela 4.6: Tabela resumo de resultados dos testes aeróbios.

Tipo de Lodo	Óleos e Graxas inicial (g/L)	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Eficiência de remoção DQO (%)	Tempo de experimento (d)
Doméstico (A)	93,30	3540	177	95,0	6,2
Doméstico (B)	0,54	348	40	88,5	6,7
Cervejaria (C)	0,70	402	15	96,2	3,9
Cervejaria (D)	0,38	272	31	88,6	4,1
Sem uso inicial de lodo (E)	19,70	340	22	93,5	7,7
Sem uso inicial de lodo (F)	23,79	632	81	87,2	7,9

Tabela 4.7: Comparativo entre os resultados observados nos testes aeróbios bióticos e sem o uso de lodo.

Comparativo dos resultados (média entre os 2 testes)	Teste aeróbio biótico com lodo de doméstico	Teste aeróbio biótico com lodo de cervejaria	Teste aeróbio sem o uso inicial de lodo
Tempo necessário para degradar 50% da DQO inicial	10 horas	5 horas	60 horas
Porcentagem média de biodegradação observada nas primeiras 20 horas de experimento	75%	78%	20%
Porcentagem média de biodegradação observada nos primeiros 4 dias de experimento	88%	88%	75%
Porcentagem máxima de biodegradação observada ao fim do experimento	92% (6,5 dias de experimento)	93% (4,0 dias de experimento)	90% (7,8 dias de experimento)
Taxa global de remoção de DQO ao fim do experimento	0,59% / hora	0,96% / hora	0,48% / hora
Taxa máxima (na fase linear) de remoção de DQO	8,45% / hora	7,50% / hora	0,77% / hora

Os testes aeróbios indicam que o lodo oriundo de cervejaria obteve em geral melhores resultados, a taxa global de remoção de DQO, ao fim do experimento, foi maior. Com o mesmo ocorreu a degradação de 50% da DQO inicial nas primeiras 5 horas de experimento. O lodo doméstico levou cerca de 10 horas, e o teste sem o uso de lodo levou 60 horas (2,5 dias) para degradar 50% da DQO inicial. A taxa máxima de remoção de DQO, feita apenas durante a fase linear, para o lodo doméstico foi maior do que a obtida para o lodo de cervejaria. Até os 4 primeiros dias de experimento os resultados a porcentagem de degradação para o lodo doméstico e para o lodo de cervejaria são praticamente iguais. Fazendo-se um comparativo entre o lodo doméstico e o de cervejaria observa-se quase uma mesma porcentagem de remoção de DQO (cerca de 93%), sendo que o lodo de cervejaria é mais eficiente, pois consegue a remoção num tempo menor (4 dias para o lodo de cervejaria e 6,5 dias para o lodo doméstico).

No teste feito sem o uso de lodo no início do experimento conseguiu-se uma média de remoção de 90%, similar a do lodo doméstico (93%), num período de tempo maior. Apenas com a aeração e a microfauna existente no resíduo a degradação de metade da DQO inicial ocorreu após cerca de 2,5 dias de experimento.

As variações do teor de óleos e graxas e de DQO inicial são fatores que afetaram a degradação do resíduo da seguinte maneira: no caso do lodo doméstico o primeiro teste foi feito com uma DQO inicial e teor de óleos e graxas inicial baixos, 348 mg/L e 0,54 g/L respectivamente e o segundo teste teve valores iniciais bem mais elevados, 3540 mg/L de DQO e 93,3 g/L de óleos e graxas, e mesmo assim os resultados de biodegradação ao fim do teste foram bem parecidos, com até uma melhor eficiência em um menor tempo no segundo teste; os testes com o lodo de cervejaria tiveram os valores de DQO e de óleos e graxas baixos, porém novamente com uma DQO um pouco mais elevada (primeiro teste), o resultado foi melhor, pois houve uma maior degradação, num tempo menor (96,2% em 3,9 dias).

Durante os testes foram observados dois fenômenos bem interessantes: a formação abundante de espuma no início do experimento biótico e um clareamento na cor do resíduo ao fim de todos os experimento realizados (com ou sem o uso de lodo). Apesar da análise de cor não ter sido realizada essa variação da cor do resíduo foi bem perceptível.

4.4.3- Conclusões

A influência da quantidade de óleos e graxas ou do valor da DQO inicial não afetou o a degradação de DQO, nas condições dos testes, pois os resultados para a eficiência não são afetados significativamente.

O lodo de cervejaria se mostrou mais rápido na remoção de DQO do que o lodo doméstico, no tempo total de experimento. Apenas a aeração do resíduo também consegue degradar o resíduo oriundo do SAO, porém em longo período de tempo.

Apesar de terem sido feitos apenas dois testes com cada lodo, o lodo de cervejaria seria o mais indicado para o possível uso em um sistema de lodos ativados, pois obteve uma taxa global de remoção maior (0,96% / hora), mas nada impede que o lodo oriundo de um sistema de tratamento doméstico seja utilizado, pois esse teve resultados de degradação maiores na faixa linear (8,45% / hora).

Não foram adicionados nutrientes (nitrogênio e fósforo), ao resíduo para os testes aeróbios. Porém, contrariamente a maioria das citações da literatura (ROSATO, 1997; RUSSELL, 1992), foram obtidas altas eficiências de degradação de DQO nos 6 testes realizados.

4.5- Testes de biodegradabilidade anaeróbia e atividade metanogênica específica (AME) dos lodos anaeróbios utilizados

Primeiramente, para que se pudesse avaliar a possibilidade de tratamento anaeróbio dos resíduos oriundos de estações de armazenamento de derivados de petróleo, foram realizados testes de atividade metanogênica de três lodos, de diferentes origens para uso em posteriores testes de biodegradabilidade.

A partir do conhecimento da atividade metanogênica específica máxima dos lodos e do seu comportamento nos testes de biodegradabilidade em batelada, pôde-se avaliar qual seria o melhor tipo de lodo a ser utilizado para os testes contínuos. O teste de atividade microbiana serve, dentre outras, para estabelecer o grau de degradabilidade de um efluente com base na atividade específica máxima, já determinada de um lodo (CHERNICHARO, 1997).

Desde a década de 70 diferentes técnicas para os testes de AME têm sido desenvolvidas por vários pesquisadores (MONTEGGIA, 1991; JAMES *et al.*, 1990; CONCENNON *et al.*, 1988a; DOLFING e BLOEMEN, 1985; SHELTON e TIEDJE, 1984; VALCKE e VERSTRAETE, 1983; OWEN *et al.*, 1979; VAN DEN BERG *et al.*, 1974, citados por INCE, *et al.*, 1995). Os autores JAWED e TARE (1999), citam alguns métodos para determinar a atividade metanogênica específica. Entre os métodos mais simples e práticos citados na literatura está o proposto por FIELD *et al.*, (1988). CHERNICHARO (1997), também relata uma descrição sucinta para o teste de AME.

O teste de AME máxima consiste basicamente em incubar uma pequena quantidade de biomassa, em meio contendo acetato e nutrientes, medindo-se a quantidade de gás produzido por unidade de tempo e por unidade de massa bacteriana. O teste pode ser utilizado para a avaliação da qualidade do lodo na degradabilidade de um determinado efluente em condições anaeróbias. Este teste ainda não foi objeto de padronização, sendo que cada grupo de pesquisa usa uma metodologia mais apropriada para o seu trabalho (POETSCH e KOETZ, 1998).

Os testes de atividade metanogênica específica fornecem a taxa de produção de metano ou a taxa de consumo de substrato metanogênico por unidade de biomassa microbiana. São realizados em ambiente anaeróbio, o qual deve conter as condições ambientais necessárias e os nutrientes para a obtenção da atividade biológica máxima. A população de microrganismos deve estar presente em quantidade adequada e o alimento, acima de concentrações limitantes, para a obtenção da taxa máxima de remoção de substrato (MONTEGGIA, 1997). O substrato aplicado varia de uma mistura de ácidos voláteis, normalmente acético, propiônico e butírico, a um substrato simples, geralmente o acetato (JAMES *et al.*, 1990). O resultado é calculado a partir da medição direta da taxa de produção de metano, por unidade de biomassa e unidade de tempo. A biomassa é expressa como concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV).

A determinação da atividade metanogênica específica da biomassa presente no reator é uma das rotinas operacionais mais importante no sistema de tratamento anaeróbio. O teste de AME avalia a capacidade transformadora das bactérias anaeróbias em converter o substrato orgânico em biogás sob condições otimizadas. As taxas de produção máxima de metano ($\text{mL CH}_4/\text{g SSV.d}$ ou $\text{g DQO}_{\text{CH}_4}/\text{g SSV.d}$) é avaliada a partir de quantidades conhecidas de biomassa (g SSV) e de substrato (g DQO), e sob condições estabelecidas ao longo do período de teste. A importância de se avaliar a AME de lodos anaeróbios é no sentido de classificar o

potencial da biomassa na conversão de substratos orgânicos solúveis em metano e gás carbono (CHERNICHARO, 1997). Ainda segundo CHERNICHARO (1997), este teste pode ser efetuado para uma série de outras aplicações, tais como:

- ❖ Avaliar o comportamento de biomassa sob o efeito de compostos potencialmente inibidores;
- ❖ Determinar a toxicidade relativa de compostos químicos presentes em efluentes líquidos e resíduos sólidos;
- ❖ Estabelecer o grau de degradabilidade de diversos substratos, notadamente de rejeitos industriais;
- ❖ Monitorar as mudanças de atividade do lodo, devido a uma possível acumulação de materiais inertes, após longos períodos de operação de reatores;
- ❖ Determinar a carga orgânica máxima que pode ser aplicada a um determinado tipo de lodo, proporcionando uma aceleração do processo de partida de sistemas de tratamento;
- ❖ Avaliar parâmetros cinéticos.

4.5.1- Metodologia

O teste de AME proposto por FIELD *et al.*, (1988) foi utilizado nesse trabalho. A descrição completa do teste encontra-se no Anexo (item 9.2), incluindo a preparação da solução de nutrientes utilizada. Para os testes de biodegradabilidade, seguiu-se também o proposto por esses mesmos autores, com algumas modificações.

Para o teste de biodegradabilidade foram utilizadas garrafas de soro de vidro (reatores) com volume total de 1200 mL e em duplicata para cada amostra. Nos testes de AME os reatores usados possuíam volume útil de 500 mL. Os testes foram estáticos (sem agitação). A incubação foi realizada em uma sala climatizada com temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$. O substrato utilizado para a AME foi o acetato acrescido de uma solução de nutrientes. Para os testes de biodegradabilidade não foi utilizada nenhuma adição de nutrientes ao resíduo. O volume de metano produzido foi medido diariamente, através do deslocamento de uma solução de NaOH (30 g/L) com a adição de azul de bromotimol como indicador, contida em uma garrafa de soro de 1000 mL invertida. O volume deslocado da solução correspondia ao CH_4 produzido, e era recebido em uma garrafa plástica com funil, que era pesada. Usualmente faz-se a

correspondência do volume de metano em massa de DQO, de forma a possibilitar que a AME seja expressa em termos de $\text{g DQO}_{\text{CH}_4}/\text{g SSV.d}$ (CHERNICHARO, 1997). A degradação de DQO também foi medida diariamente, assim como o pH do sistema.

A Figura 4.7 mostra o conjunto experimental utilizado para os testes de AME e de biodegradabilidade anaeróbia.

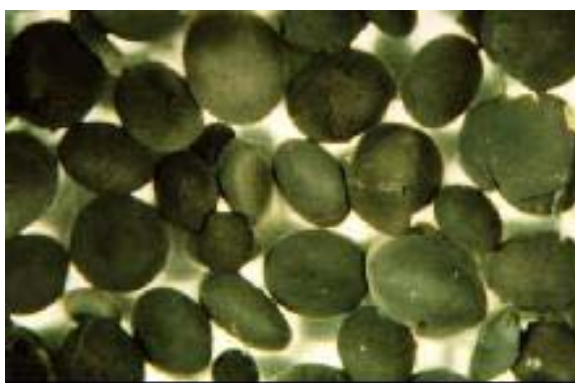


Figura 4.7: Conjunto experimental utilizado para os testes de AME e de biodegradabilidade anaeróbia.

Foram utilizados três tipos de lodos de diferentes origens: lodo de usina de açúcar, de indústria de refinação de milho e de cervejaria.

4.5.2- Resultados e discussões

Dois dos lodos anaeróbios utilizados nos testes de AME são vistos nas Figuras 4.8 e 4.9.



Figuras 4.8: Fotografia realizada em microscópio estereoscópico do lodo anaeróbio de refinação de milho utilizado no experimento de AME.

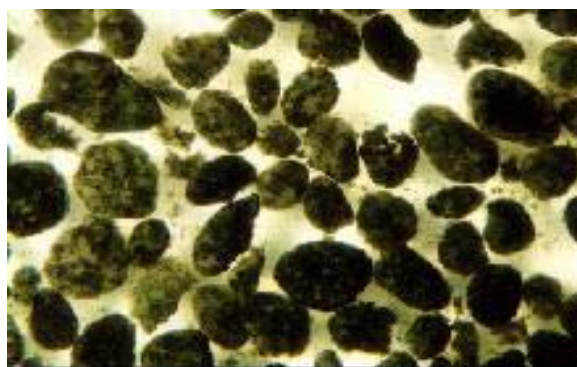


Figura 4.9: Fotografia realizada em microscópio estereoscópico do lodo anaeróbio de usina de açúcar utilizado no experimento de AME.

As fotografias foram obtidas em um microscópio estereoscópico da marca WILD, modelo MPS-51, e realizadas no Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães - UFPE. A partir das Figuras 4.8 e 4.9, observou-se mais detalhadamente as características físicas de cada lodo anaeróbio utilizado. O lodo de refinação de milho apresenta grânulos maiores, mais regulares e bem definidos, com pouco material particulado e em suspensão e com características de sedimentabilidade muito boas. Já o lodo de usina de açúcar apresenta uma granulometria mais irregular, grânulos menos desenvolvidos, além de material flocoento e suspenso numa quantidade muito superior. Essas características indicam que este último lodo possui características de sedimentabilidade menos favoráveis que o primeiro.

Para o cálculo da atividade metanogênica específica máxima, deve-se dispor dos resultados dos sólidos suspensos voláteis do lodo, feitos no início do teste; a Tabela 4.8 resume tanto os cálculos como os resultados. Com já citado, o método detalhado, assim como os cálculos encontram-se no Anexo (item 9.2).

Tabela 4.8: Resultados das atividades metanogênicas específicas máximas dos lodos anaeróbios.

Resultados obtidos	Lodo de usina de açúcar	Lodo de refinação de milho	Lodo de cervejaria
mL CH ₄ / d	166,23	156,77	150,40
g SSV/ L	1,40	3,71	3,56
mL CH ₄ / g SSV. d	118,73	84,74	83,56
AME _{max} (g DQO-CH ₄ / g SSV.d)	0,293	0,210	0,206

Os gráficos seguintes, descritos das Figuras 4.10 a 4.12 são referentes à quantidade de metano acumulado e a representação da AME em g DQO-CH₄/L, ambos em função do tempo durante os testes de AME dos lodos anaeróbios. Os testes foram feitos em duplicata.

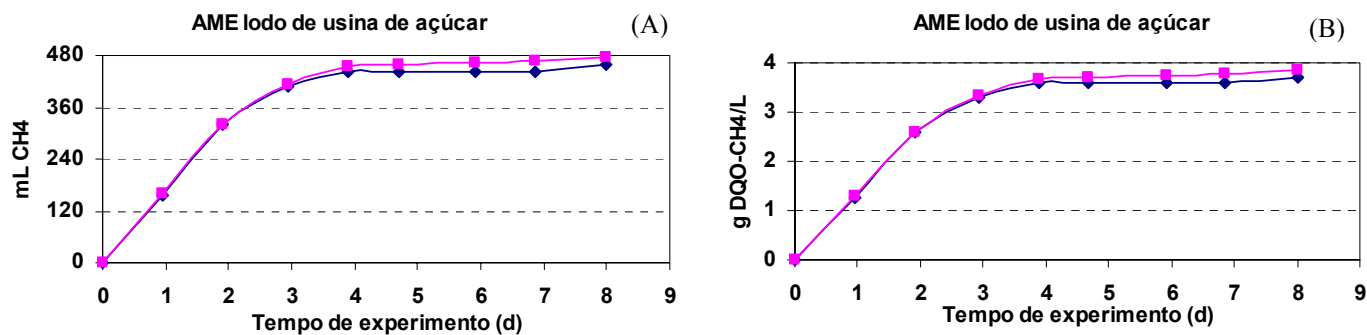


Figura 4.10: Gráficos do metano acumulado (A) e da AME (g DQO-CH₄/L) (B), em função do tempo durante os testes de AME do lodo de usina de açúcar.

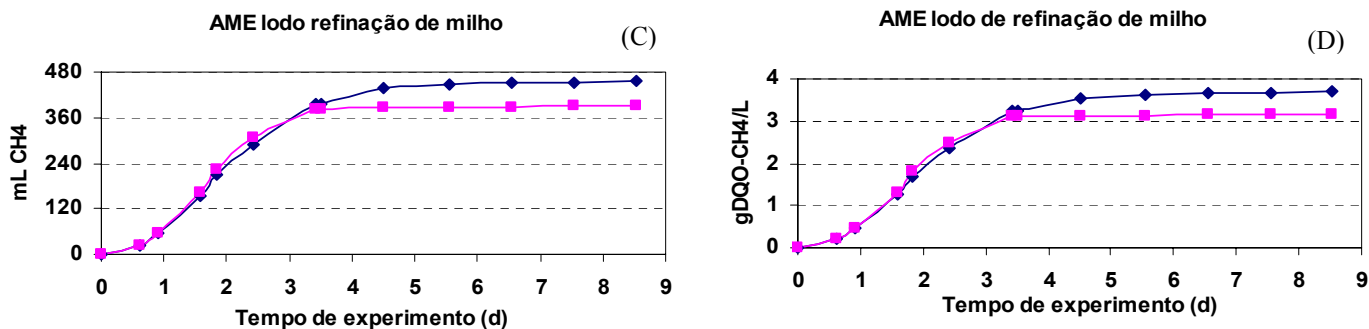


Figura 4.11: Gráficos do metano acumulado (C) e da AME (g DQO-CH₄/L) (D), em função do tempo durante os testes de AME do lodo de refinação de milho.

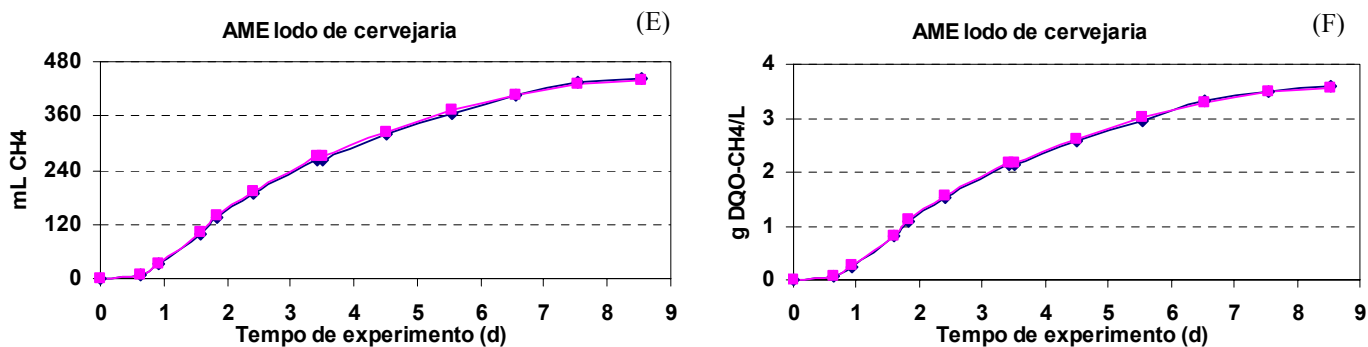


Figura 4.12: Gráficos do metano (E) acumulado e da AME (g DQO-CH₄/L) (F), em função do tempo durante os testes de AME do lodo de cervejaria.

Observou-se que, apesar das características físicas aparentemente se mostrarem mais favoráveis ao lodo anaeróbio de refinação de milho, em relação à atividade metanogênica máxima, este apresentou uma atividade ($AME_{m\acute{a}x} = 0,210$ g DQO-CH₄ /g SSV.d) inferior ao lodo de usina de açúcar ($AME_{m\acute{a}x} = 0,293$ g DQO-CH₄ /g SSV.d), e superior a do lodo de cervejaria ($AME_{m\acute{a}x} = 0,206$ g DQO-CH₄ /g SSV.d). O teste feito com o lodo de usina de açúcar não apresentou fase lag, por isso obteve-se a maior AME. O teste com o lodo de cervejaria apresentou maior fase lag, e conseqüentemente menor AME. A ordem decrescente de AME máxima para os lodos estudados foi: usina de açúcar; refinação de milho e cervejaria.

Nas Figuras 4.13 a 4.15 são apresentados os gráficos relativos a porcentagem de biodegradabilidade anaeróbia encontrada com os lodos estudados. Cada gráfico contém os resultados de 2 testes.

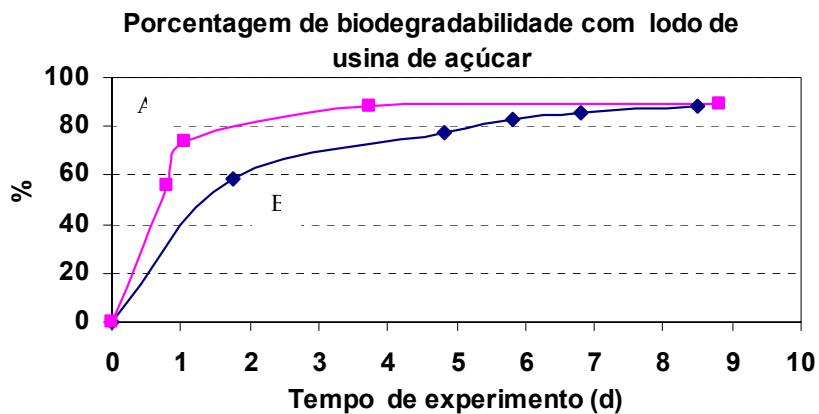


Figura 4.13: Porcentagem de biodegradabilidade anaeróbia com o lodo de usina de açúcar.

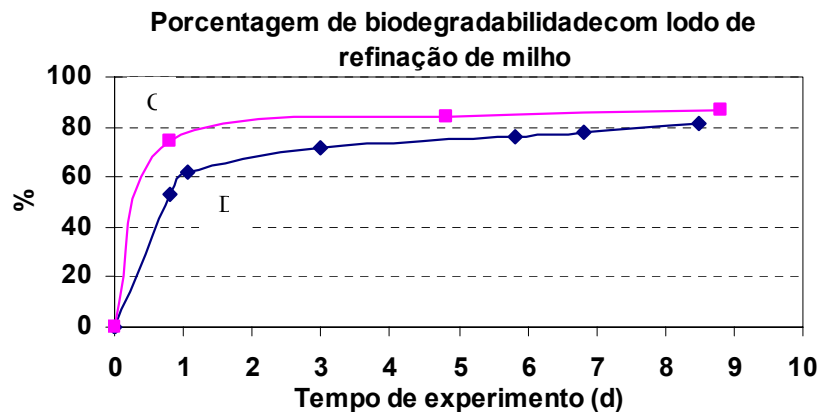


Figura 4.14: Porcentagem de biodegradabilidade anaeróbia com o lodo de refinação de milho.

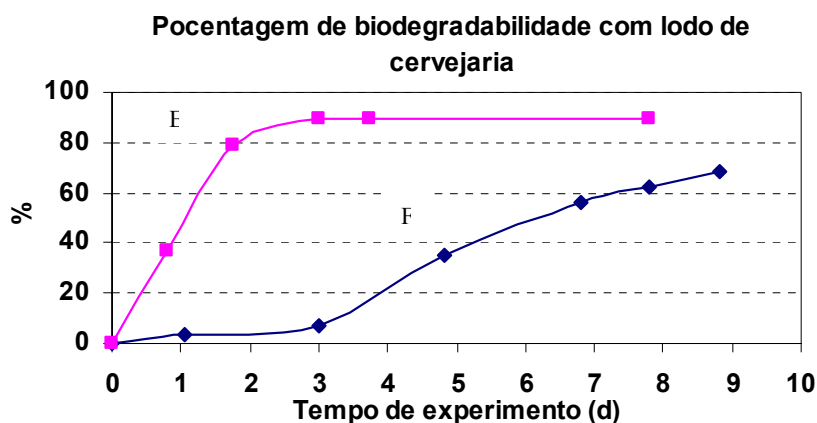


Figura 4.15: Porcentagem de biodegradabilidade anaeróbica com o lodo de cervejaria.

Os resultados para testes de biodegradabilidade anaeróbica do afluente do SAO encontram-se resumidos na Tabela 4.9, e a Tabela 4.10 faz um comparativo entre esses resultados.

Tabela 4.9: Tabela resumo de resultados dos testes de biodegradabilidade anaeróbica do afluente do SAO, localizado na BR-Distribuidora.

Tipo de Lodo	Óleos e Graxas inicial (g/L)	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Eficiência de remoção DQO (%)	Tempo de experimento (d)
Usina de açúcar (A)	22,2	1330	147,6	88,9	8,8
Usina de açúcar (B)	15,4	1100	124,3	88,7	8,5
Refinação de milho (C)	22,2	1330	173,0	87,0	8,8
Refinação de milho (D)	0,7	402	76,4	81,0	8,5
Cervejaria (E)	0,7	402	126,6	68,5	8,8
Cervejaria (F)	0,4	272	27,5	89,9	7,8

Tabela 4.10: Comparativo entre os resultados observados nos testes anaeróbios.

Comparativo dos resultados (média entre os 2 testes)	Teste anaeróbio com o lodo de usina de açúcar	Teste aeróbio com o lodo de refinação de milho	Teste aeróbio com o lodo de cervejaria (apenas teste E)
Tempo necessário para degradar 50% da DQO inicial	27 horas	20 horas	25 horas
Porcentagem média de biodegradação observada no primeiro dia de experimento	70%	48%	57%

Percentagem máxima de biodegradação observada ao fim do experimento	88,8% (8,6 dias de experimento)	84% (8,6 dias de experimento)	89,9% (7,8 dias de experimento)
Taxa global de remoção de DQO ao fim do experimento	0,42% / hora	0,41% / hora	0,48% / hora
Taxa máxima (na fase linear) de remoção de DQO	2,15% / hora	3,15% / hora	1,85% / hora

O lodo de usina de açúcar foi testado praticamente com o mesmo tempo de experimento (8,8 e 8,5 dias) e com o resíduo contendo altas quantidades de óleos e graxas (22,20 e 15,40 g/L), obtendo-se valores de remoção de DQO quase iguais (88,9% e 88,7%).

No caso do lodo de refinação de milho, este apresentou valores parecidos de remoção de DQO (87,0% e 81,0%), praticamente num mesmo tempo de experimento (8,8 e 8,5 dias), apesar de ter sido testado com uma quantidade alta e outra baixa de óleos e graxas.

No teste feito com o lodo de cervejaria os teores de óleos e graxas foram baixos (0,70 e 0,38 g/L), porém o primeiro teste apresentou uma eficiência na remoção de DQO abaixo da média encontrada nos outros testes (68,5%), como visto na Figura 4.15, o que pode indicar que nesse caso em especial não houve uma boa adaptação da biomassa, ou o afluente continha alguma substância tóxica não identificada, ou ainda pode ter ocorrido vazamento de biogás durante o teste, o que é muito comum para a metodologia utilizada (FIELD, 1988; FLORENCIO, 1994; e CHERNICHARO, 1997).

A influência da quantidade de óleos e graxas ou do valor da DQO inicial não afetou a degradação do resíduo com os lodos anaeróbios testados, pois os resultados para a eficiência de degradação de DQO, nas condições dos testes, não foram afetados significativamente, a exemplo do que ocorreu com os lodos aeróbios.

4.5.3 - Conclusões

A ordem decrescente de AME máxima para os lodos estudados foi: usina de açúcar ($AME_{m\acute{a}x} = 0,293$ g DQO-CH₄ /g SSV.d); refinação de milho ($AME_{m\acute{a}x} = 0,210$ g DQO-CH₄ /g SSV.d) e cervejaria ($AME_{m\acute{a}x} = 0,206$ g DQO-CH₄ /g SSV.d).

Os resultados de $AME_{m\acute{a}x}$ foram semelhantes aos da literatura pesquisada, para lodos floculentos e granulares (INCE, *et al.*, 1995; MONTEGLIA, 1997; JAMES, *et al.*, 1990; JAWED e TARE, 1999; LOPEZ, 1988; POERSCH e KOETZ, 1998; SILVA, 2001; WENDT *et al.*, 1999).

Os lodos anaeróbios testados estavam em boas condições de granulação, sendo assim eficientes como inóculos para reatores anaeróbios. As pequenas diferenças observadas entre as duplicatas dos testes de AME e biodegradabilidade, podem ser justificadas por escapamentos de biogás no aparato experimental (agulhas, conexões, mangueiras).

Avaliando-se os dados dos testes de biodegradabilidade anaeróbia observou-se que os lodos utilizados nos testes apresentaram valores de remoção de DQO similares, da ordem de 87% de remoção, em um pouco menos de 9 dias de experimento.

Observa-se estreita relação de proporcionalidade direta entre o teor de óleos e graxas e o valor da DQO, ou seja, altos teores de óleos e graxas e de DQO, e vice-versa.

Os teores de degradação aeróbia e anaeróbia foram relativamente altos, indicando que talvez não haja a necessidade de adição de macronutrientes ao resíduo, porém testes comparativos não foram feitos.

Comparando-se os resultados dos testes aeróbios e anaeróbios, observa-se a seguinte relação entre as taxas globais de remoção de DQO, obtidas com os lodos testados:

%DQO / hora Testes Aeróbios		X	%DQO / hora Testes Anaeróbios	
Lodo doméstico	0,59		Lodo usina de açúcar	0,42
Lodo cervejaria	0,96	Lodo refinação de milho	0,41	
Sem uso de inóculo	0,48	Lodo cervejaria	0,48	

Essa relação indica que a maior taxa obtida no teste anaeróbio (0,48% / hora), é igual a menor taxa do teste aeróbio (teste sem o uso de lodo de inóculo). Conclui-se então, que os testes em batelada, feitos em meio aeróbio, foram mais rápidos na degradação da matéria orgânica.

CAPÍTULO 5.0

TRATAMENTO AERÓBIO E ANAERÓBIO EM REATORES CONTÍNUOS

5.1- Introdução

Este capítulo tem o objetivo de avaliar comparativamente dois reatores biológicos contínuos, um aeróbio (lodos ativados) e outro anaeróbio (UASB), ambos trabalhando em condições semelhantes.

RUSSELL (1992), diz que o tratamento biológico é um processo complexo, onde microrganismos são induzidos a se alimentarem de substratos diferentes (gasolina e compostos de petróleo, no caso). O mesmo não se realiza com um só tipo de microorganismo, ele requer um número de diferentes tipos de organismos numa cultura mista. O processo requer uma operação cuidadosa para ser conduzido com sucesso.

5.1.1- Comparativo entre os sistemas aeróbios e anaeróbios

Nos sistemas de tratamento biológico distinguem-se, basicamente, dois ambientes diferentes: um aeróbio, no qual há presença de oxigênio, que pode funcionar como oxidante de material orgânico; e outro anaeróbio, no qual tal oxidante não existe. No ambiente aeróbio, o material orgânico é mineralizado pelo oxidante para produtos inorgânicos, principalmente dióxido de carbono e água. No ambiente anaeróbio se desenvolvem processos alternativos, chamados de fermentações, que se caracterizam pelo fato de o material orgânico sofrer transformações sem, contudo, ser completamente mineralizado (oxidado). O processo fermentativo tem entre seus produtos finais o metano e o dióxido de carbono (CAMPOS, 1999).

As principais diferenças entre os processos aeróbios e anaeróbios são explicitadas na Tabela 5.1. Na Tabela 5.2, NEDER e PINTO (1991) fazem um comparativo entre o tempo de geração

de microorganismos aeróbios e anaeróbios, vale ressaltar que, segundo os autores, os valores podem ser alterados significativamente em função do meio.

Tabela 5.1: Comparativo entre processos aeróbios e anaeróbios.

Parâmetro	Processos Aeróbios	Processos Anaeróbios
Temperatura	Faixa ideal de 5 a 30°C.	Faixa ideal de 30 a 37°C
pH	Neutro a ligeiramente básico.	Depende da fase do processo, ácido a neutro.
Organismos responsáveis	Geralmente um grupo de microorganismos degrada a matéria orgânica até CO ₂ e H ₂ O com grande produção de biomassa.	Degradação por etapas através de diversos grupos de organismos gerando CO ₂ , CH ₄ , etc. e pequena produção de biomassa.
Velocidade de crescimento	Reprodução e crescimento rápidos. Cerca de 2 horas.	Reprodução e crescimento lento. Entre 12 e 15 dias.
Balanco de energia	Processo consome energia.	O CH ₄ pode ser aproveitado para produzir energia.

Fonte: NEDER e PINTO, 1991.

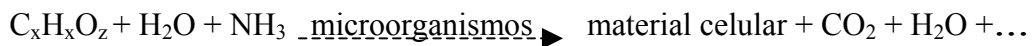
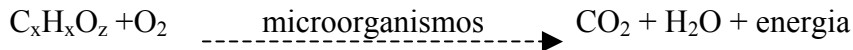
Tabela 5.2: Comparativo entre o tempo de geração de microorganismos em meios aeróbios e anaeróbios.

Processo	Grupo de microorganismos		Tempo de geração
Aeróbios	Escherichia Coli		20 minutos
	Lodo ativado		2 horas
	Bactérias do solo		1 - 5 horas
	Nitrosomonas, Nitrobacter		5 - 10 horas
Facultativos e anaeróbios	Acidogênicas	Bacterióides	Até 24 horas
		Clostridium	De 24 a 36 horas
	Metanogênicas	Bactérias acetogênicas	Cerca de 84 horas
		Metanobactérias	Até 84 horas
	Metanosarcina	5 dias	
	Metanococcus	10 dias	

Fonte: NEDER e PINTO, 1991.

5.1.2 – Sistema aeróbio

No sistema aeróbio os microorganismos convertem, por oxidação, substratos complexos a dióxido de carbono, água, nitratos, sulfatos e novas células. As equações fundamentais do tratamento biológico, com as quais ilustram-se as características do processo de oxidação, são:



Para cada mol de material orgânico destruído, aproximadamente 0.77 moles de novas células são produzidas (RUSSELL, 1992).

A Tabela 5.3 cita algumas espécies de bactérias e protozoários comumente encontrados em sistemas aeróbios.

Tabela 5.3: Algumas espécies de bactérias e protozoários mais representativos em sistemas aeróbios.

TIPOS DE MICRORGANISMOS	ESPÉCIES MAIS REPRESENTATIVAS
Bactérias Heterótrofas	<i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Zooglea ramigera</i> , <i>Achromobacter sp.</i> , <i>Flavobacterium sp.</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>Alcaligenes sp.</i> , <i>Arthrobacter sp.</i> e <i>Citromonas sp.</i>
Bactérias Filamentosas	<i>Sphaerotillus natans</i> , <i>Beggiatoa sp.</i> , <i>Thiothrix</i> , <i>Leucothrix sp.</i> , <i>Microthrix parvicella</i> , <i>Nocardia sp.</i> , <i>Nostocoida limicola</i> , <i>Haliscomenobacter hydrossis</i> , <i>Flexibacter sp.</i> e <i>Geotrichum sp.</i>
Bactérias Nitrificantes	<i>Nitrosomonas sp.</i> e <i>Nitrobacter sp.</i>
Protozoários	<i>Arcella discoides</i> , <i>Amoeba sp.</i> (Classe Sarcodina Amebas) <i>Aspidisca costata</i> , <i>Trachelophyllum sp.</i> , <i>Paramecium sp.</i> , <i>Didinium sp.</i> , <i>Chilodenella sp.</i> (Classe Ciliat, Ciliados livre-natantes e sésseis) <i>Spiromonas sp.</i> , <i>Bodo sp.</i> , <i>Euglena sp.</i> , <i>Monas sp.</i> , <i>Cercobodo sp.</i> (Classe Mastigophora Flagelados)

Fonte: Adaptado de VAZOLÉR, *et al.*, 1989.

O processo aeróbio é bastante difundido. A quantidade de matéria orgânica que se quer estabilizar e a quantidade de oxigênio requerida para este processo podem ser determinadas. O crescimento das bactérias aeróbias é muito rápido e as reações ocorrem apenas em um estágio (NEDER e PINTO, 1991). Existem diversos sistemas aeróbios de tratamento, porém

um dos sistemas mais utilizados tem sido o de lodos ativados. Em geral o sistema de lodos ativados consiste basicamente num tanque aerado, contendo microorganismos numa mistura resíduo-lodo ativado, e de um tanque de decantação (BRAILE, 1993).

No processo de lodos ativados os microorganismos são distintos daqueles encontrados em outros ambientes devido as características específicas do processo, como turbulência por causa da aeração e a turbidez, pelo material em suspensão. Apenas a microfauna é encontrada nesses processos, como por exemplo, os protozoários e micrometazoários, pois a turbulência não permite o desenvolvimento de microorganismos maiores. A turbidez do meio provoca a ausência de luz, evitando o aparecimento de algas. Entre a microbiota normalmente são encontrados vários tipos de bactérias, entre elas as filamentosas, formando a biomassa, e às vezes fungos e leveduras. As bactérias são organismos sapróbicos, consumidores primários, que degradam a matéria orgânica do despejo, promovendo a sua estabilização. A microfauna encontrada no meio é extremamente sensível, funcionando assim como um indicador do conjunto de parâmetros de funcionamento do processo de lodos ativados, uma vez que a sua natureza varia com o nível de depuração, com a concentração de oxigênio dissolvido, com a presença de substâncias tóxicas, etc., dentro do tanque de aeração (VAZOLÉR, *et al.*, 1989).

Na Figura 5.1, é visto como ocorre a remoção de hidrocarbonetos no sistema de lodos ativados.

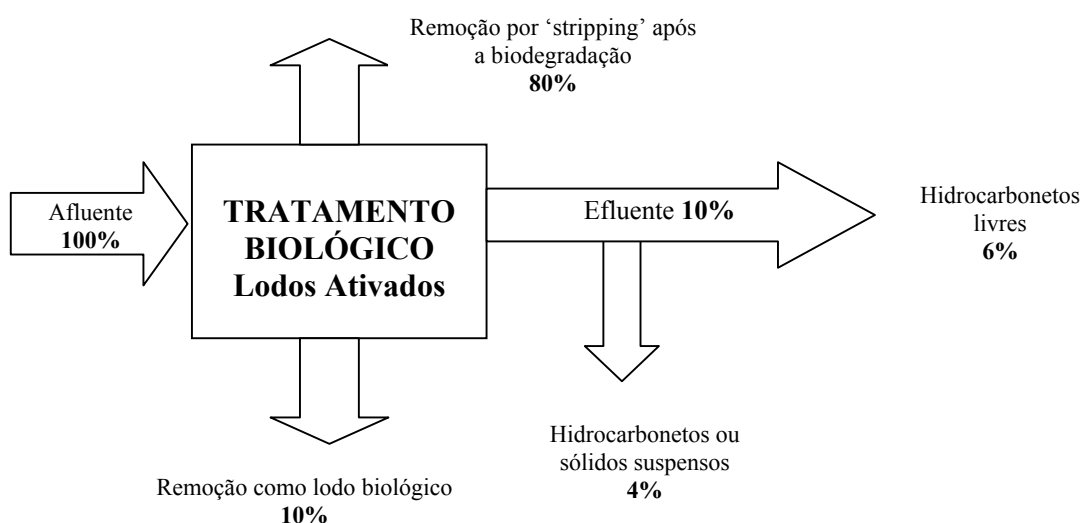


Figura 5.1: Remoção de hidrocarbonetos no processo de lodos ativados.

Fonte: GALIL, *et al.*, 1988.

5.1.3 – Sistema anaeróbio

Dentre os inúmeros tipos de reatores anaeróbios, o tipo escolhido para a pesquisa foi o reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), que é o reator anaeróbio mais utilizado no tratamento biológico de águas residuárias no Brasil. O reator UASB foi concebido na década de 70 na Holanda por Lettinga e sua equipe. A vantagem desse reator é a habilidade de reter alta concentração de biomassa, com alta velocidade de fluxo e alta produção de biogás. (LETTINGA *et al.*, 1980; SCHIMIDT e AHRING, 1996 e 1997, citados por WENDT, *et al.*, 1999, e CHERNICHARO, 1997).

CHERNICHARO (1997), descreve o processo de funcionamento de um reator UASB. Um fluxo ascendente de afluente passa através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. Os sólidos no reator variam de muito densos, com partículas granulares de elevada capacidade de sedimentação, próximas ao fundo, até um lodo mais disperso e leve, próximo ao topo. A estabilização da matéria orgânica ocorre em todas as zonas de reação, sendo que a mistura do sistema é promovida pelo fluxo ascensional do afluente e das bolhas de gás. O afluente entra pela parte inferior do reator e o efluente deixa o mesmo através de um decantador interno, localizado na parte superior do reator. Um dispositivo de separação de gases e sólidos localizado abaixo do decantador garante as condições para a sedimentação das partículas que se separaram da manta de lodo, permitindo que retornem a câmara de digestão, em vez de serem arrastados para fora do sistema. Apesar de parte das partículas mais leves serem perdidas juntamente com o efluente, o tempo médio de residência dos sólidos no reator é suficientemente elevado para manter o crescimento de uma massa densa de microorganismos, apesar do reduzido tempo de detenção hidráulico.

No processo anaeróbio, a taxa de crescimento das diversas bactérias envolvidas é diferenciada. O primeiro estágio é efetuado por uma variedade de bactérias facultativas, operando num ambiente com ausência de oxigênio. Se o processo se encerrasse neste ponto, os ácidos acumulados provocariam o abaixamento do pH e inibiriam a decomposição subsequente. Para que a digestão ocorra, o segundo estágio (gaseificação) é necessário para converter os ácidos em metano e dióxido de carbono. As bactérias formadoras de metano são anaeróbias e muito sensíveis às condições ambientais: temperatura, pH e anaerobiose. Adicionalmente, essas bactérias possuem uma menor taxa de crescimento que as bactérias formadoras de ácido e são muito específicas no tocante às exigências de fonte de energia

(alimento), por exemplo, principalmente álcoois e ácidos orgânicos, enquanto os carboidratos, gorduras e proteínas não são disponíveis como fonte de energia (HAMMER, 1979; IMHOFF, *et al.*, 1986, citados por SILVA, 2001; NEDER e PINTO, 1991).

O objetivo fundamental da aplicação do tratamento anaeróbio para diferentes resíduos é diminuir, em ausência de oxigênio, o poder contaminante dos mesmos. O ideal seria transformá-los em resíduos não contaminantes e que fossem transformados em produtos voláteis, mas sem perturbar a atmosfera. Com essas características não existe nenhum tratamento, nem químico nem biológico, o que se pode obter é uma transformação parcial de produtos que deixam uma pequena quantidade de resíduos possíveis (SOUBES, 1994, citado por POETSCH e KOETZ, 1998).

O processo de conversão biológica que ocorre no sistema anaeróbio é resumidamente ilustrado na Figura 5.2.

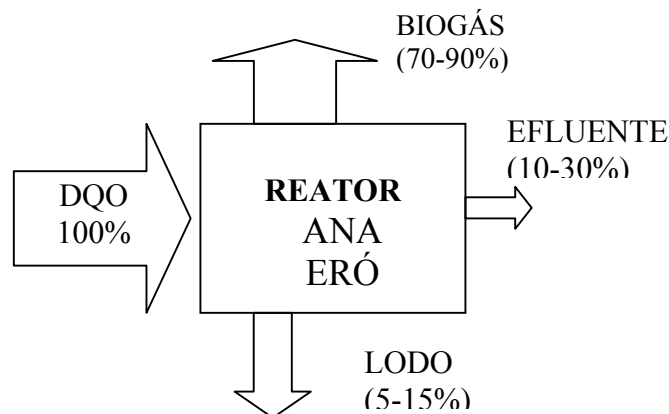


Figura 5.2: Conversão biológica no sistema anaeróbio.

Fonte: CHERNICHARO, 1997.

A digestão anaeróbia ocorre em quatro etapas distintas, explicadas segundo CHERNICHARO (1997):

- ❖ Hidrólise: A matéria orgânica é decomposta em moléculas orgânicas solúveis, usando água para quebrar as pontes químicas entre as substâncias.

- ❖ Fermentação ou Acidogênese: Decomposição química de carboidratos pelas enzimas, bactérias ou fungos na ausência de oxigênio, formando ácidos graxos voláteis de cadeia longa.
- ❖ Acetogênese: Os produtos da fermentação são convertidos em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono pelas bactérias acetogênicas.
- ❖ Metanogênese: O metano é formado a partir do acetato, hidrogênio e CO_2 pelas arqueas.

A Figura 5.3 mostra um fluxograma que resume as etapas da digestão anaeróbia:

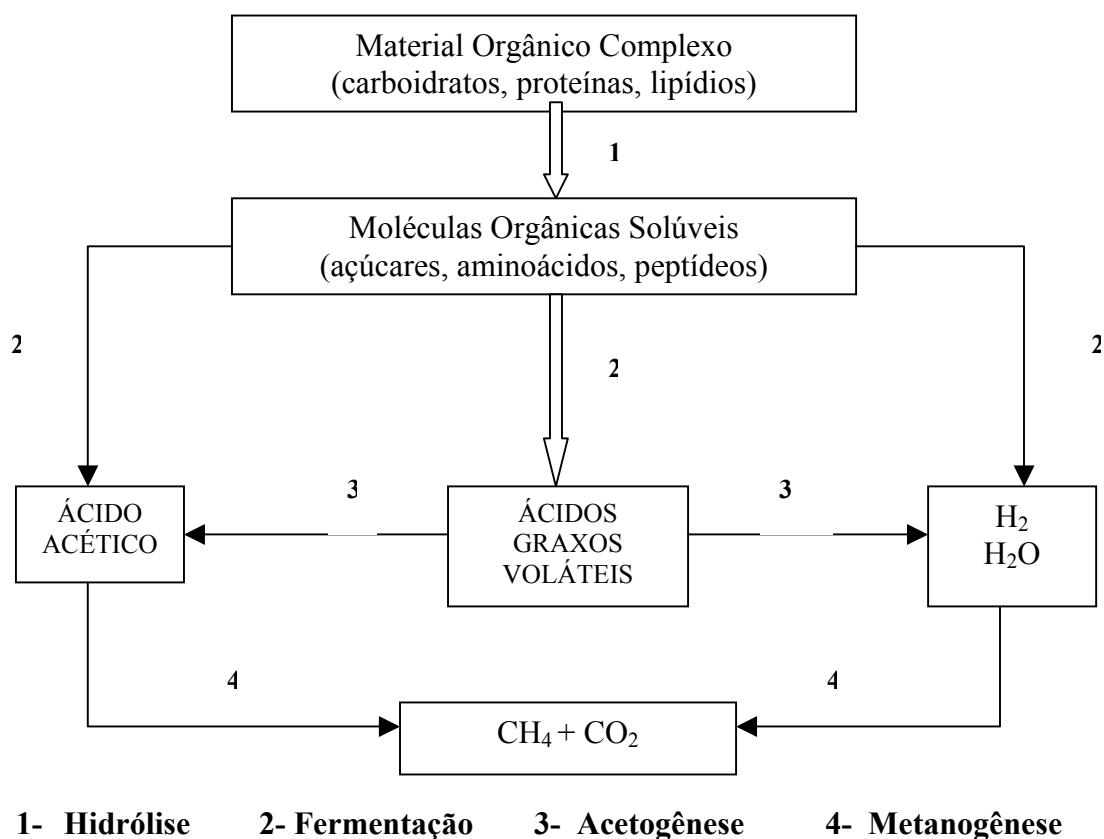


Figura 5.3: Esquema simplificado da digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO, 1997.

Segundo CHERNICHARO (1997), nos processos biológicos de tratamento as necessidades nutricionais das populações microbiológicas envolvidas são usualmente estabelecidas a partir

da composição química empírica das células microbianas. Na Tabela 5.4 é apresentada a composição química das arqueas metanogênicas.

Tabela 5.4: Composição química das arqueas bactérias.

Macronutrientes		Micronutrientes	
elemento	Concentração (g/kg SST)	elemento	Concentração (mg/kg SST)
Nitrogênio	65	Ferro	1.800
Fósforo	15	Níquel	100
Potássio	10	Cobalto	75
Enxofre	10	Molibdênio	60
Cálcio	4	Zinco	60
Magnésio	3	Manganês	20
		Cobre	10

Fonte: LETTINGA *et al.*, 1996, citado por CHERNICHARO, 1997.

Os microorganismos anaeróbios mostram uma grande capacidade de adaptação a muitos tipos de compostos orgânicos tóxicos, particularmente se estes são degradáveis anaerobicamente. A adaptação do lodo a uma água residuária tóxica requer uma operação cuidadosa do reator. Na partida do reator, o lodo deve ser exposto a concentrações subtóxicas da água residuária; uma vez que a adaptação tenha sido estabelecida, se aumenta gradualmente a concentração da água residuária, até que se alcance uma concentração limite ou a concentração da água residuária não diluída (ALVAREZ, *et al.*, 1988).

Os processos anaeróbios de alta taxa dependem da manutenção, dentro dos reatores, de uma biomassa adaptada com elevada atividade microbiana e resistente a choques, o que torna importante os testes de atividade metanogênica específica, AME (CHERNICHARO, 1997). A técnica para avaliar a AME em lodos anaeróbios é de suma importância para o tratamento anaeróbio de águas residuárias. Permite, com base na atividade do lodo, estabelecer a biodegradabilidade de um efluente (LOPES e CAMPOS, 1996, citados por WENDT, *et al.*, 1999). Testes de AME foram realizados para três tipos de lodos anaeróbios (Capítulo 4.0, item 4.5), onde um desses lodos foi usado para inocular o reator anaeróbio utilizado nessa parte da pesquisa.

5.2- Metodologia

Para que fosse possível avaliar o uso do tratamento biológico para os efluentes gerados em tanques de armazenamento de derivados de petróleo, foram utilizados dois reatores contínuos de bancada, sendo um aeróbio e outro anaeróbio. Ambos os reatores foram alimentados com o afluente do SAO, localizado na BR-Distribuidora. Ao resíduo não foram adicionados nutrientes e o pH era esporadicamente corrigido, para valores próximos a neutralidade.

A escolha dos reatores e do tipo de lodo utilizado para a inoculação dos mesmos foi determinada pela disponibilidade dos lodos no LSA. Após essa seleção foi feito o teste hidráulico nos reatores. Durante o teste os reatores ficaram por cerca de 10 dias operando apenas com água, para que possíveis vazamentos ou problemas de instabilidade nas bombas pudessem ser identificados.

A Figura 5.4 mostra os dois reatores na fase do teste hidráulico, o aeróbio e o anaeróbio, respectivamente.

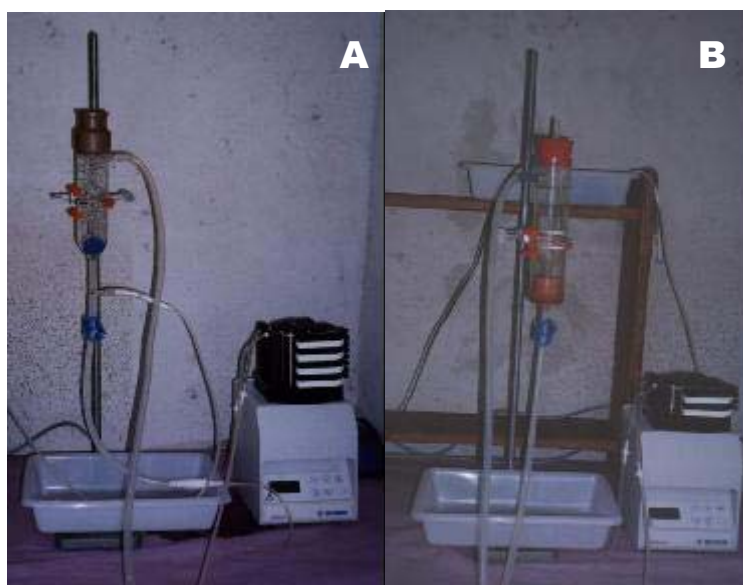


Figura 5.4: Reator aeróbio (A) e anaeróbio (B), na fase do teste hidráulico.

A Tabela 5.5 fornece os dados construtivos de ambos os reatores, e a Tabela 5.6 indica a quantidade de lodo usada para a inoculação e a concentração de biomassa dentro de cada reator.

Tabela 5.5: Dados construtivos dos reatores aeróbio e anaeróbio utilizados.

Reator	Material	Altura útil (cm)	Diâmetro interno (cm)	Volume (mL)
Aeróbio	Vidro	13,0	3,90	154,0 (V_{t1})
Anaeróbio	Acrílico	11,0	4,25	172,0 (V_{t2})

Tabela 5.6: Condições de inoculação dos reatores.

Reator	Volume de lodo inoculado (mL)	Origem do lodo	g SSV/L de lodo	Concentração de biomassa no reator (kg SSV/m ³)
Aeróbio	52,0 (v_1)	Doméstico	25,0 (c_1)	8,44
Anaeróbio	57,0 (v_2)	Refinação de milho	65,0 (c_2)	21,80

Os cálculos da concentração de biomassa em cada reator são descritos abaixo.

Concentração de biomassa no reator aeróbio (C_{r1}):

$$M_1 = c_1 v_1 = 25 \text{ g SSV/L} * 0,052 \text{ L} = 1,300 \text{ g SSV}$$

$$C_{r1} = M_1 / V_{t1} = 0,00130 \text{ kg SSV} / 0,000154 \text{ m}^3 = 8,44 \text{ kg SSV/m}^3$$

Concentração de biomassa no reator anaeróbio (C_{r2}):

$$M_2 = c_2 v_2 = 65 \text{ g SSV/L} * 0,057 \text{ L} = 3,705 \text{ g SSV}$$

$$C_{r2} = M_2 / V_{t2} = 0,00375 \text{ kg SSV} / 0,000172 \text{ m}^3 = 21,80 \text{ kg SSV/m}^3$$

Os dois reatores de bancada, aeróbio e anaeróbio, contínuos, operaram em condições similares, variando igualmente o tempo de detenção hidráulico (TDH), para os dois reatores. Durante a primeira fase o TDH foi de cerca de 30 horas, 20 horas na segunda fase, 10 horas na terceira e 5 horas na quarta fase. A medição de vazão afluente foi feita na entrada de cada um dos dois reatores, utilizando para isso um cronômetro digital e uma proveta graduada.

No Capítulo 3.0, as Tabelas 3.2 e 3.3, descrevem respectivamente, os equipamentos e os métodos utilizados durante a caracterização do resíduo, que foram os mesmos utilizados para o monitoramento dos reatores. Adicionalmente, foram utilizadas para a operação duas bombas dosadoras peristálticas, uma para cada reator, da marca GILSON Minipuls 3, um cronômetro digital e um aerador de aquário, com uma pedra difusora na base do reator aeróbio.

Para que fosse possível avaliar a estabilidade da operação dos reatores biológicos, foi necessário que alguns parâmetros fossem verificados periodicamente, como pH, alcalinidade, temperatura, remoção de matéria orgânica, entre outros, para que os mesmos fornecessem informações sobre o que estava ocorrendo dentro do reator (INCE *et al*, 1995). Em função disso, o afluente e o efluente dos dois reatores foram monitorados três vezes por semana. Os seguintes parâmetros foram medidos através de equipamentos: condutividade, salinidade, pH, temperatura, turbidez e TDS. Os parâmetros físico-químicos monitorados foram: DQO bruta e filtrada (papel filtro de 1,2 μm e $47 \pm 0,5$ mm ME-28 da marca Scheucher e Schuell), AGV titulométrico, alcalinidade, SST, SSF, SSV e cor aparente (colorímetro), onde estes 4 últimos só foram monitorados a partir da III fase. As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), e seguiram o **Standard Methods** (1995). Também foram calculados o tempo de detenção hidráulico, a velocidade ascensional, a carga orgânica volumétrica e a carga orgânica aplicada ao lodo. Os efluentes dos reatores foram acondicionados em um isopor contendo gelo, para que as amostras não tivessem as características significativamente alteradas. O afluente era trocado e agitado diariamente. A bambona de alimentação do afluente ficava localizada abaixo da bancada onde o aparato experimental foi montado.

A Figura 5.5 mostra o aparato experimental utilizado.



Figura 5.5: Conjunto experimental utilizado nos testes contínuos.

5.3- Resultados e discussões

Ambos os reatores operaram continuamente durante 119 dias. As variações ocorridas nesse período são descritas e analisadas em seguida.

Logo nos primeiros 10 dias de experimento foi observada a formação de uma colônia de bactérias não identificadas, na parte de baixo da parede do reator UASB. Para resolver essa proliferação de microorganismos, provavelmente surgidos pela exposição do reator a luz solar, o reator foi encoberto com papel alumínio durante todo o resto do tempo de experimento, com isso essa colônia veio a desaparecer após cerca de 8 dias, e novamente não voltou a aparecer.

A Figura 5.6 mostra o reator antes de ser encoberto, encoberto, e o seu interior após o desaparecimento da colônia.

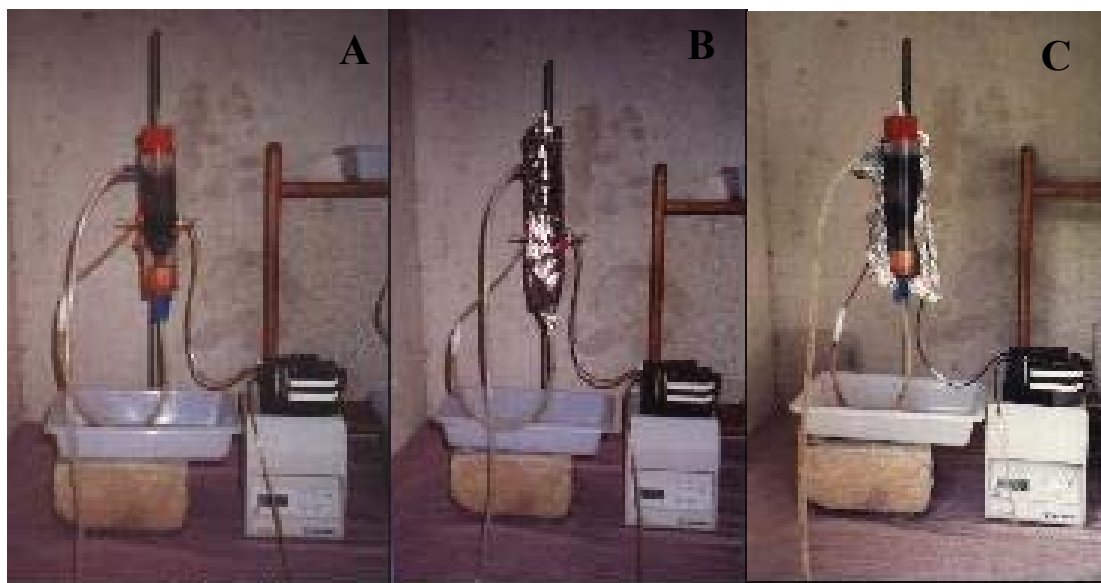


Figura 5.6: Reator anaeróbio antes de ser encoberto (A), encoberto (B) e o seu interior (C).

Logo após o início da fase III um dos tanques de armazenamento de diesel foi lavado, isso ocasionou um aumento significativo na DQO afluente aos reatores, assim como nas cargas aplicadas. As Tabelas 5.7 e 5.8 mostram o resumo dos resultados obtidos nas fases de operação pelas quais passaram os reatores aeróbio e anaeróbio, respectivamente.

Tabela 5.7: Resumo dos principais parâmetros do reator aeróbio para cada fase de operação.

Fase da operação	Eficiência média de remoção de DQO (%)	TDH (h)	Carga orgânica volumétrica média aplicada no reator (kg DQO/m³ .d)	Carga orgânica média aplicada ao lodo (kg DQO/kg SSV. d)	Dias de operação
I	81	30	0,42	0,05	35
II	85	22	0,75	0,09	28
III	90	10	17,98	2,13	28
IV	89	5	22,53	2,67	28

Tabela 5.8: Resumo dos principais parâmetros do reator anaeróbio para cada fase de operação.

Fase da operação	Eficiência média de remoção de DQO (%)	TDH (h)	Carga orgânica volumétrica média aplicada no reator (kg DQO/m³ .d)	Carga orgânica média aplicada ao lodo (kg DQO/kg SSV. d)	Dias de operação
I	79	35	0,34	0,02	35
II	88	21	0,77	0,04	28
III	93	11	17,50	0,80	28
IV	89	6	21,72	0,99	28

Os gráficos a seguir, ilustrados das Figuras 5.7 a 5.15, mostram os parâmetros analisados e o comportamento dos reatores aeróbio e anaeróbio ao longo dos 119 dias de operação. A linha em azul indica o afluente (que foi o mesmo para ambos os reatores), a linha em rosa o efluente aeróbio e em amarelo o efluente anaeróbio.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio (h)	32.4	21.4	10.5	5.4

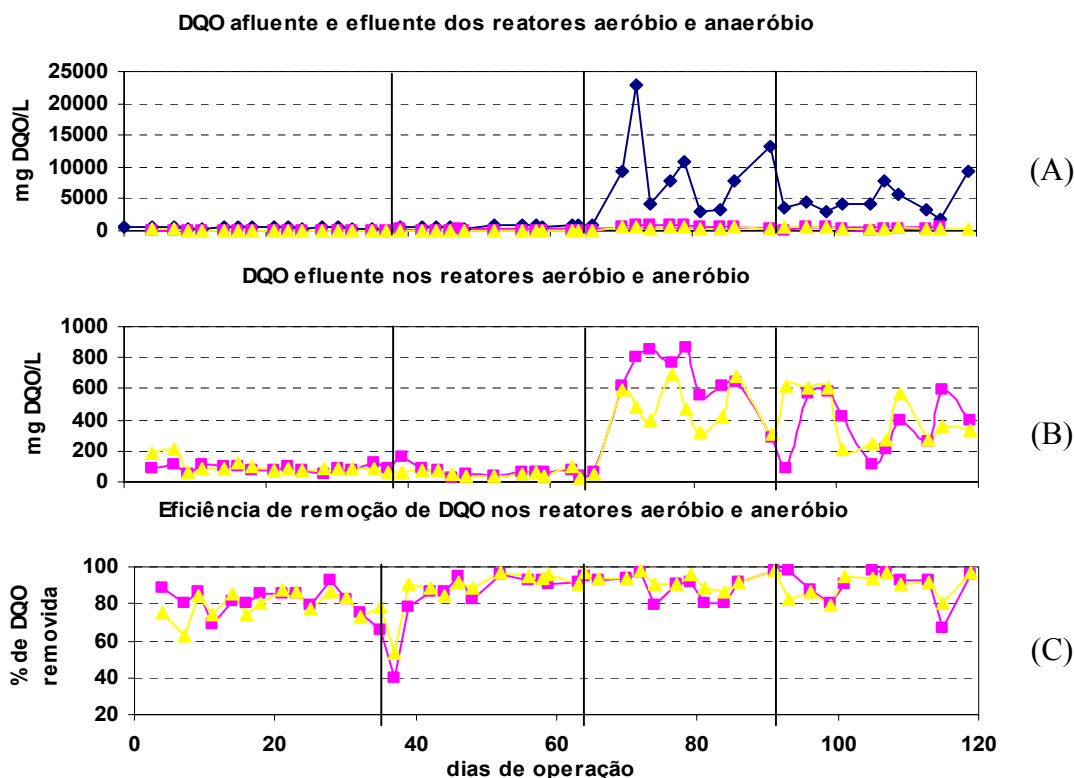


Figura 5.7: Gráficos da DQO afluente e efluente (A), da DQO efluente (B), e da eficiência de remoção de DQO (C), nos reatores aeróbio e anaeróbio.

Para ambos os reatores as fases I e II apresentaram baixa DQO afluente média, alto TDH (de 30 a 20 horas) e média de cargas orgânicas baixa. Na fase III e IV a DQO afluente média foi bem mais alta, o TDH foi baixo (de 10 a 5 horas) e as cargas orgânicas foram então altas. A eficiência de remoção de DQO aumentou gradualmente ao longo das fases, tendo um aumento mais significativo da fase II para a fase III nos dois reatores, e apenas diminuindo um pouco da III para a IV fase, em função de um TDH muito baixo (cerca de 5 horas). As eficiências nas fases III e IV foram altas em porcentagem, porém, deve-se observar que a DQO absoluta afluente foi bem mais alta que nas fases anteriores.

A relação DQO:P obtida para o afluente e efluente do SAO, localizado na BR-Distribuidora (Capítulo 3, item 3.3) esteve dentro dos limites citados pela literatura e foi suficiente para manter a eficiência do processo biológico, pois foram obtidos altos valores de remoção de DQO nos reatores contínuos (Figura 5.7, gráfico C). Não se conseguiu realizar as análises da série de nitrogênio, com isso foi cogitado que existia uma baixa quantidade de nitrogênio

disponível no resíduo; se isso ocorreu, provavelmente não interferiu no processo biológico, pois os reatores se mantiveram com alta eficiência de remoção de DQO. Pequenos teores de nitrogênio podem ter sido liberados através das ligações entre o grande número de compostos existentes no resíduo e das ligações dos compostos formados ao longo do tratamento biológico. Outra hipótese para a manutenção de altas taxas de remoção de DQO é a presença de surfactantes, pois, segundo URURAHY (1998), as enzimas envolvidas na síntese de surfactantes encontram-se, de maneira geral, reprimidas em células ativas ou em crescimento. É a exaustão, limitação, ou carência, seja ela relativa às fontes de carbono, nitrogênio ou fósforo, que leva a desrepressão das enzimas do seu metabolismo secundário. Desta maneira, as células lançam mão da produção e excreção dos bioemulsificantes como forma de driblar uma situação de profundo “stress” nutricional. Independente do mecanismo específico de formação, as substâncias em questão podem promover o crescimento microbiano em hidrocarbonetos.

De forma resumida, os microorganismos produzem bioemulsificantes em situações nas quais apenas os mecanismos de adesão não garantem o seu crescimento. Essa produção de agentes emulsificantes estimula e facilita a biodegradação, pois aumentam, através da formação de gotículas, a superfície de contato entre as fases de interesse. Tal característica foi verificada por ROJAS (1993), citado por URURAHY (1998), após ele ter isolado algumas bactérias do petróleo, pertencentes ao gênero *Pseudomonas*, pôde associar a produção de biosurfactantes ao grau de biodegradação de óleo cru pesado. BURY e MILLER (1993), também citados por URURAHY (1998), explicam que as substâncias com poder surfactante levam à organização dos hidrocarbonetos em pequenas micelas, aumentando sua solubilidade e favorecendo o adensamento celular. Conseqüentemente, as taxas de consumo sofrem incrementos significativos. A maioria dos autores afirma, segundo COOPER e GOLDENBERG (1987), citados por URURAHY (1998), que a ocorrência de biosurfactantes promove a queda de tensão superficial da fase aquosa, estabilizando, com isto, as emulsões óleo em água. Essa queda de tensão é comum em processos de degradação de hidrocarbonetos, nos quais os microorganismos presentes passam a produzir agentes tensoativos extracelulares, compostos por uma mistura de ácidos carboxílicos e lipídios neutros, tais como ésteres, álcoois e glicerídios. URURAHY (1998), cita que os biosurfactantes iônicos provocam a pseudosolubilização de alcanos e aumentam a área superficial das gotículas de óleo, e os não iônicos promovem a hidrofobicidade da superfície celular, facilitando a aderência e o subseqüente transporte passivo de alcanos para o interior da célula.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio (h)	32.4	21.4	10.5	5.4

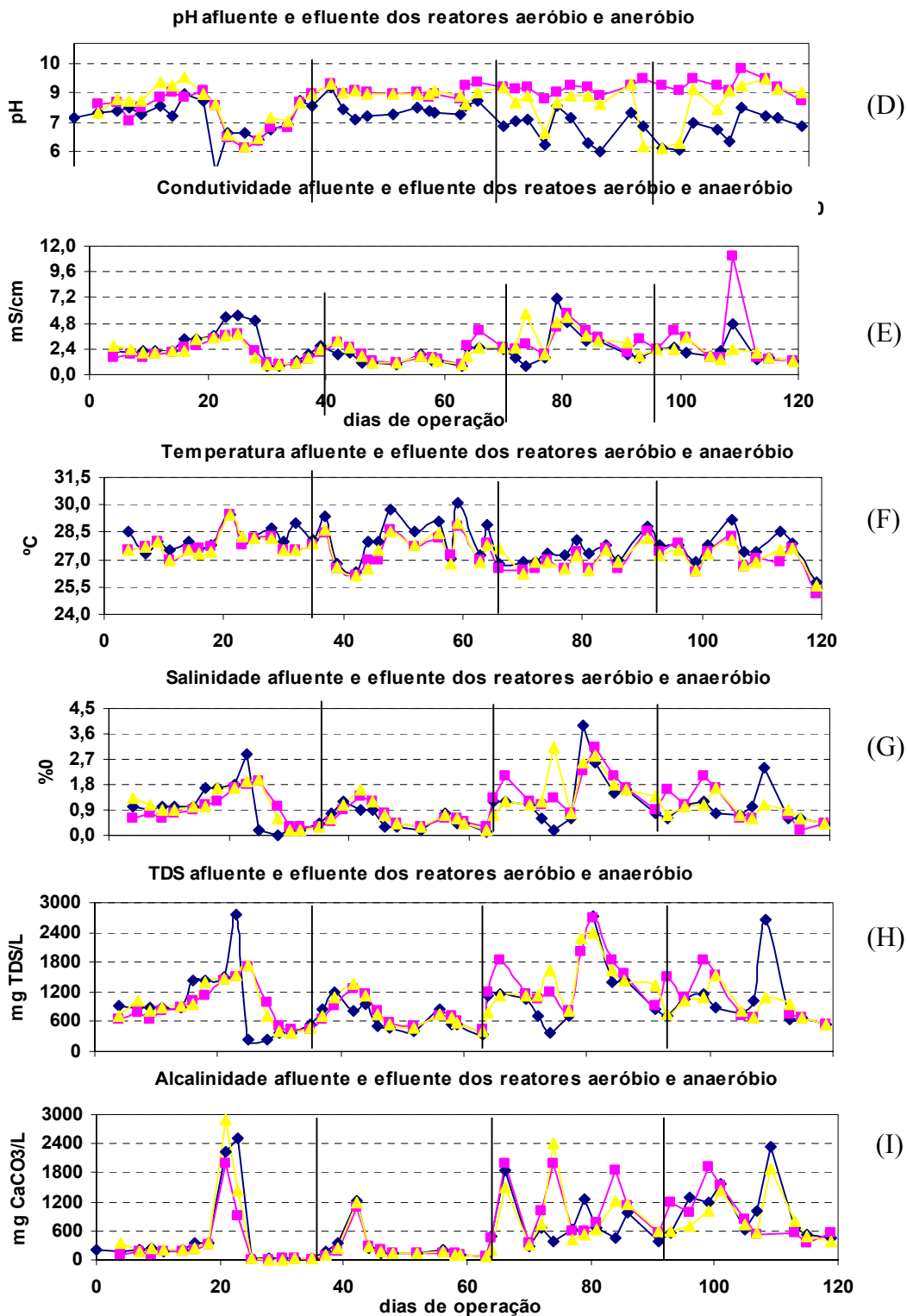


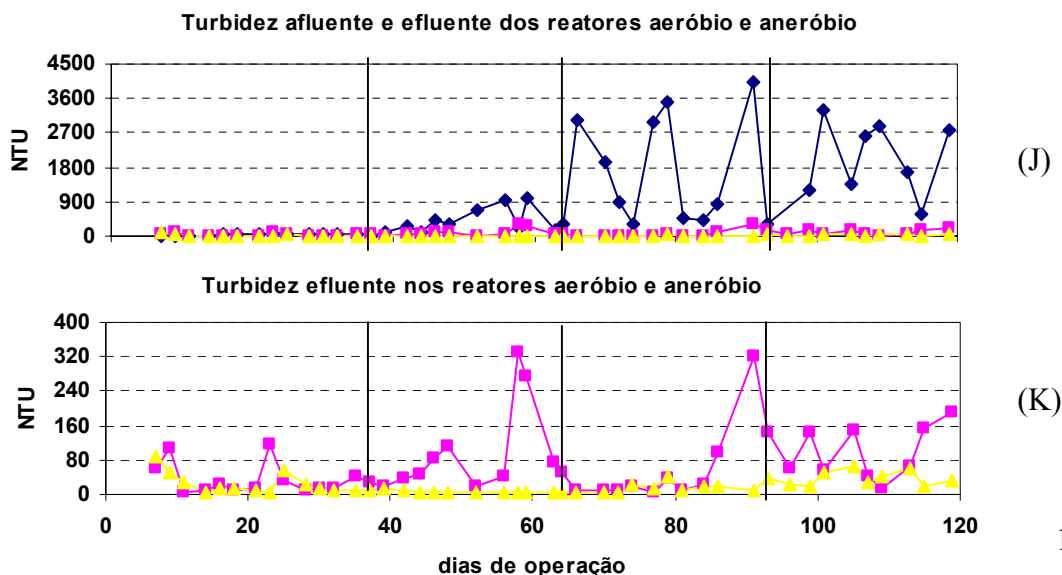
Figura 5.8: Gráficos do pH (D), da condutividade elétrica (E), da temperatura (F), da salinidade (G), do TDS (H), e da alcalinidade (I), afluente e efluente dos reatores aeróbio e anaeróbio.

O valor e a estabilidade do pH no reator anaeróbio são importantes. Este deve se manter na faixa da neutralidade, entre 6,3 e 7,8. Entretanto, alguns microorganismos que metabolizam outros substratos tais como metanol, metilaminas, hidrogênio e dióxido de carbono, podem trabalhar com o pH fora da faixa citada (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). A ocorrência de mudanças bruscas no pH pode afetar negativamente o processo. No caso do reator anaeróbio a faixa de pH afluente (7,5–8,0) e efluente (8,5-9,5) ficou bem acima da neutralidade. O pH com ficou valores na maioria das vezes acima de 8 no efluente, apesar de haver controle eventual do pH afluente aos reatores, tentando-se deixá-lo na faixa da neutralidade.

No afluente a alcalinidade diminuiu, e no efluente aumentou a partir da III fase de operação. Isso indica uma geração de alcalinidade dentro dos reatores, nas fases III e IV.

Os reatores aeróbio e anaeróbio trabalharam na faixa mesofílica (20 a 50 °C). Segundo VAN HAANDEL e LETTINGA (1994), valores de temperatura entre 30 e 40 °C conferem uma taxa máxima de digestão anaeróbia, porém, para valores abaixo de 30 °C, a taxa de digestão anaeróbia decresce a uma taxa de 10% por 1 °C. A diminuição da temperatura ao longo das fases foi devida as variações climáticas locais, pois os reatores operaram em temperatura ambiente.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio (h)	32.4	21.4	10.5	5.4



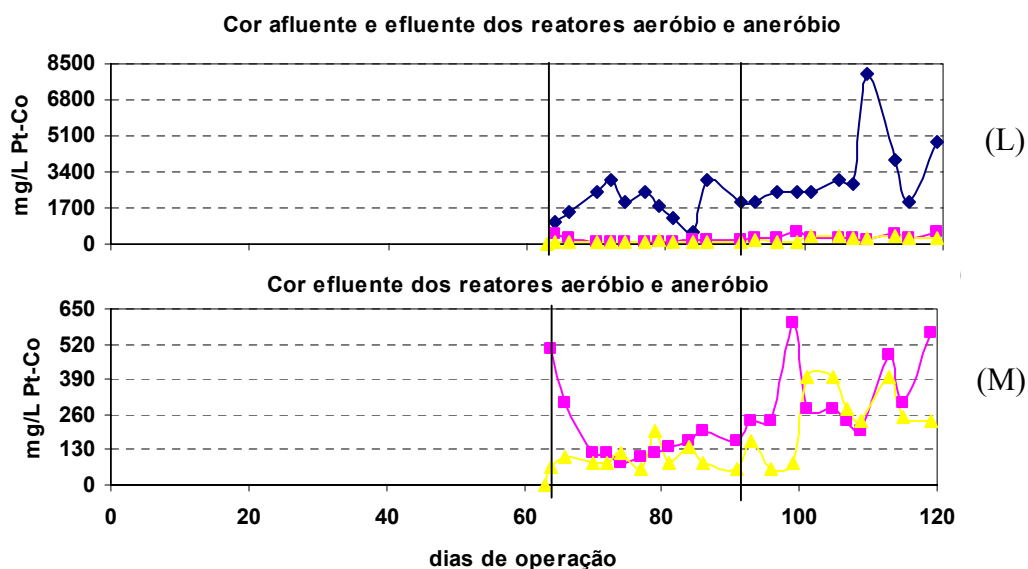


Figura 5.9: Gráficos da turbidez afluyente e efluente (J), da turbidez efluente (K), da cor afluyente e efluente (L), e da cor efluente (M), nos reatores aeróbio e anaeróbio.

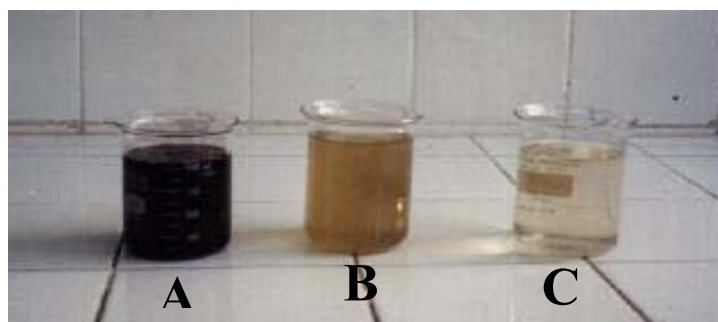


Figura 5.10: Visualização da cor do afluyente (A), do efluente ao reator aeróbio (B) e do efluente ao reator anaeróbio (C), na segunda fase de operação.

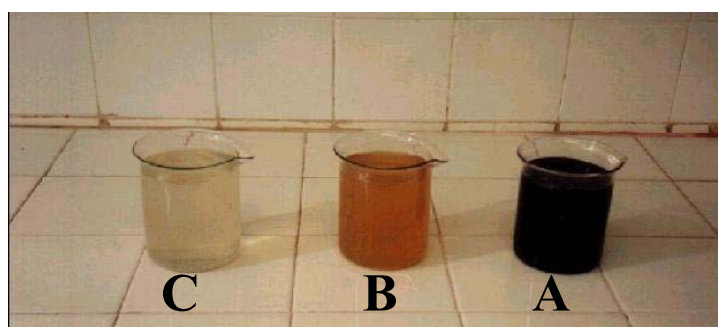


Figura 5.11: Visualização da cor do afluyente (A), do efluente ao reator aeróbio (B) e do efluente ao reator anaeróbio (C), na terceira fase de operação.

De acordo com as Figuras 5.9 (gráficos L e M), 5.10 e 5.11, é percebida uma menor redução da cor afluyente, para ambos os efluentes dos reatores; isso ocorreu devido ao aumento da DQO afluyente que aconteceu a partir da terceira fase de operação.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio				
(h)	32.4	21.4	10.5	5.4

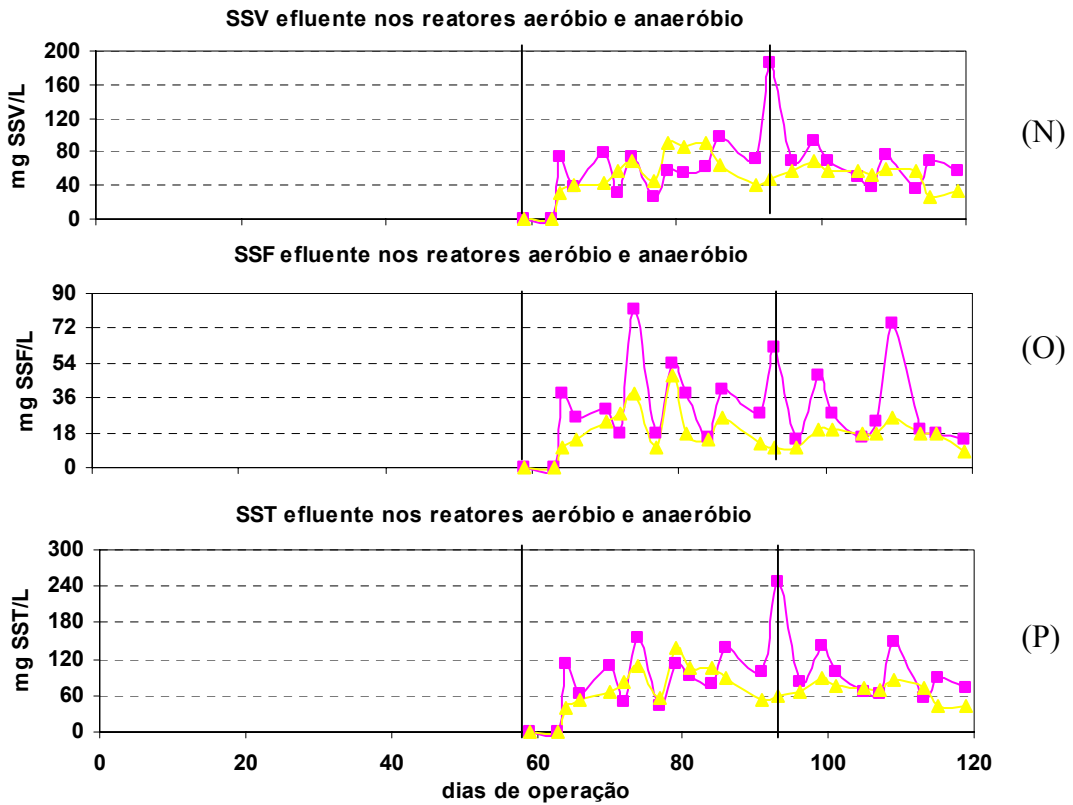


Figura 5.12: Gráficos dos SSV (N), dos SSF (O), e dos SST (P), efluentes aos reatores aeróbio e anaeróbio, a partir da III fase.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio				
(h)	32.4	21.4	10.5	5.4

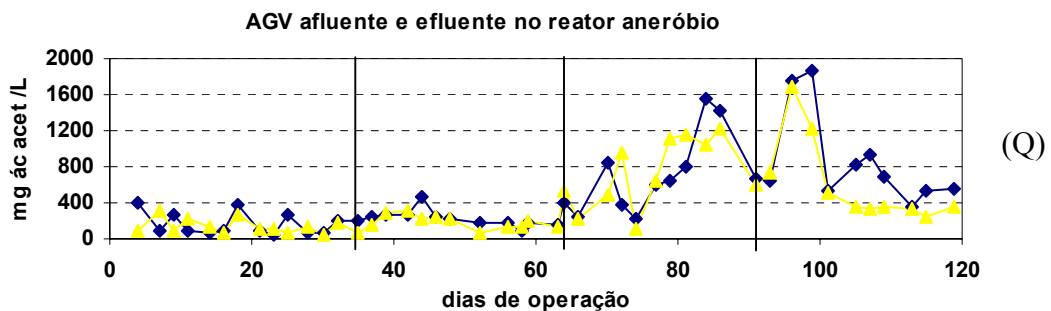


Figura 5.13: Gráfico do AGV afluente e efluente (Q), no reator anaeróbio.

No processo de digestão anaeróbia de compostos orgânicos existem diversos tipos de arqueas metanogênicas e acidogênicas; devido a isso é necessário que haja um equilíbrio ecológico entre as espécies de microorganismos para que se tenha uma boa eficiência do sistema de tratamento (CHERNICHARO, 1997).

Para a avaliação desse equilíbrio ecológico utiliza-se com frequência como parâmetro os ácidos graxos voláteis (AGV). Os ácidos graxos voláteis são formados, como produtos intermediários, durante a degradação de carboidratos, proteínas e lipídeos. Os componentes mais importantes resultantes da decomposição bioquímica da matéria orgânica são os ácidos voláteis (podem ser destilados a pressão atmosférica) de cadeia curta, com baixo peso molecular, como o fórmico, acético, propiônico, butírico, e em menor quantidade o valérico e isovalérico. Os ácidos voláteis representam compostos intermediários, a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, através da conversão pelas arqueas metanogênicas. Caso ocorra algum desequilíbrio no sistema, esses ácidos podem se acumular dentro do reator (CHERNICHARO, 1997).

Os valores de AGV no efluente na maioria das análises foram maiores que no afluente, isso pode indicar a liberação desses ácidos ao longo do tratamento, ou que a metodologia utilizada não é indicada nesse caso, necessitando assim de métodos mais precisos, como a cromatografia. DOHÁNYOS *et al.* (1995), verificaram que altas concentrações de AGV podem afetar o processo bioquímico e eventualmente causar distúrbios no processo de digestão anaeróbia como um todo. A geração de grandes concentrações de AGV acelera a atuação de bactérias acetogênicas, porém é inibitória as arqueas metanogênicas, uma vez que estas não consomem os ácidos resultantes da acetogênese com a mesma rapidez com que são produzidos. Como isso não ocorreu, é reforçada a idéia de que a metodologia analítica não foi adequada para o resíduo, obtendo-se assim falsos resultados de AGV no efluente anaeróbio.

A geração e detecção de AGV no reator aeróbio são justificadas devido ao fato de que a formação de ácidos carboxílicos ser normal, no caso do resíduo em questão, pois a via oxidativa conduz a inserção de O₂ nas moléculas dos hidrocarbonetos, segundo a seguinte seqüência: hidrocarboneto / álcool / ácido. A detecção desses ácidos ao longo do tratamento pode indicar que está ocorrendo uma etapa de oxidação intermediária da matéria orgânica, sendo, portanto normal a sua detecção no reator aeróbio.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio (h)	32.4	21.4	10.5	5.4

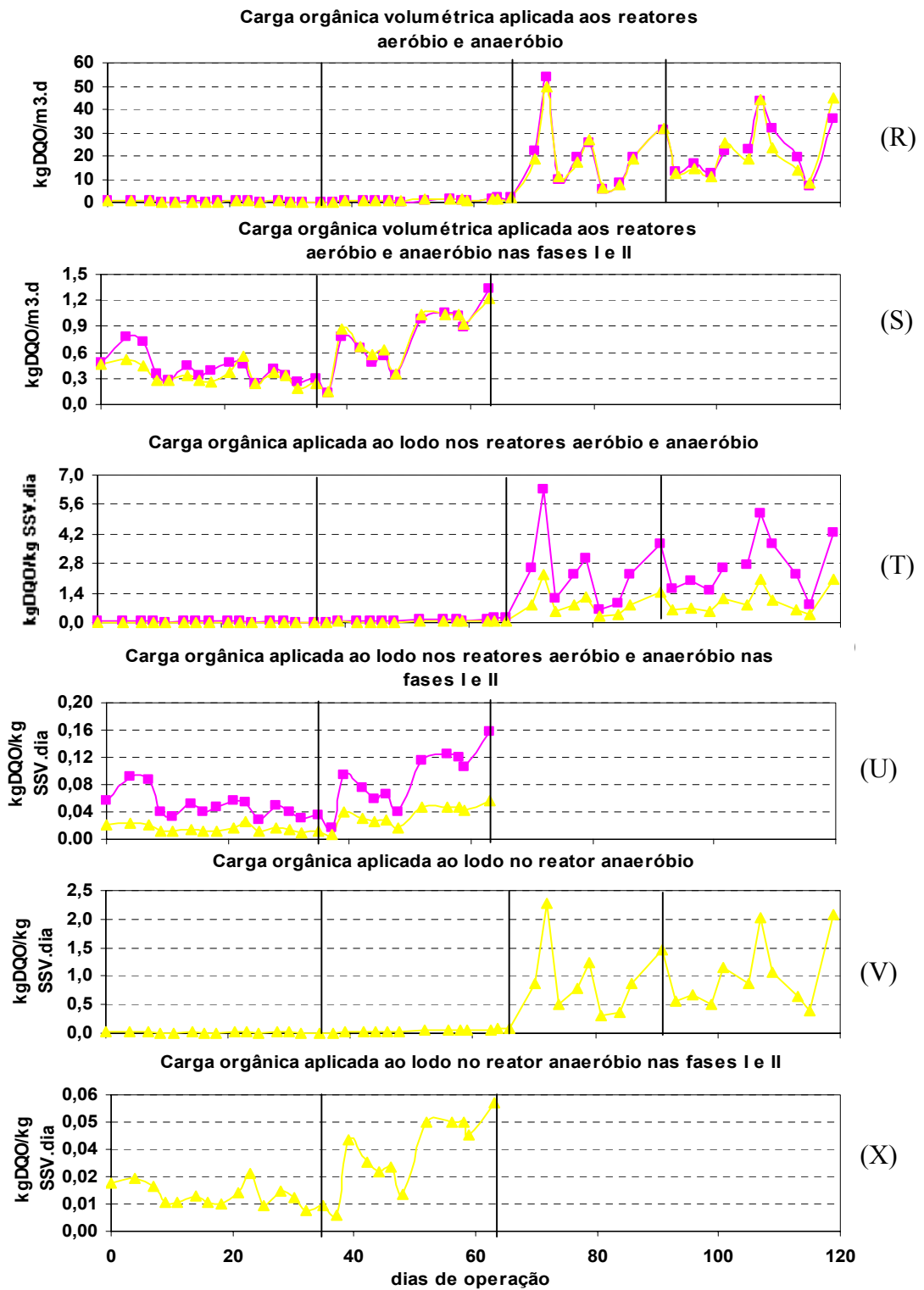


Figura 5.14: Gráficos da carga orgânica volumétrica nas 4 fases (R), e da carga orgânica volumétrica nas fases I e II (S), aplicadas aos reatores aeróbio e anaeróbio; da carga orgânica nas 4 fases (T), da carga orgânica nas fases I e II (U), aplicadas ao lodo nos reatores aeróbio e anaeróbio; da carga orgânica nas 4 fases de operação (V), e da carga orgânica nas fases I e II (X), aplicadas ao lodo no reator anaeróbio.

Os lodos apresentaram boa resistência a choques de carga, como visto nos gráficos da Figura 5.14.

GALIL, *et al.* (1988), estudando o afluente e efluente de uma refinaria, que utilizava um tratamento seqüencial, com separador API, floculação, flotação por ar dissolvido e tratamento biológico aeróbio, encontraram uma média de pH, entre 8,5 na entrada e 8 na saída. O tempo de detenção hidráulico variou de 10-30 horas e a carga orgânica volumétrica de 0.09-1.4 kg DQO/ kg SSV.d. A remoção de hidrocarbonetos chegou a 90%. No caso do reator aeróbio o pH de saída médio foi de 9, e a carga orgânica volumétrica nas fases I e II ficou dentro da faixa apresentada pelos autores.

FASE	I	II	III	IV
TDH médio (h)	32.4	21.4	10.5	5.4

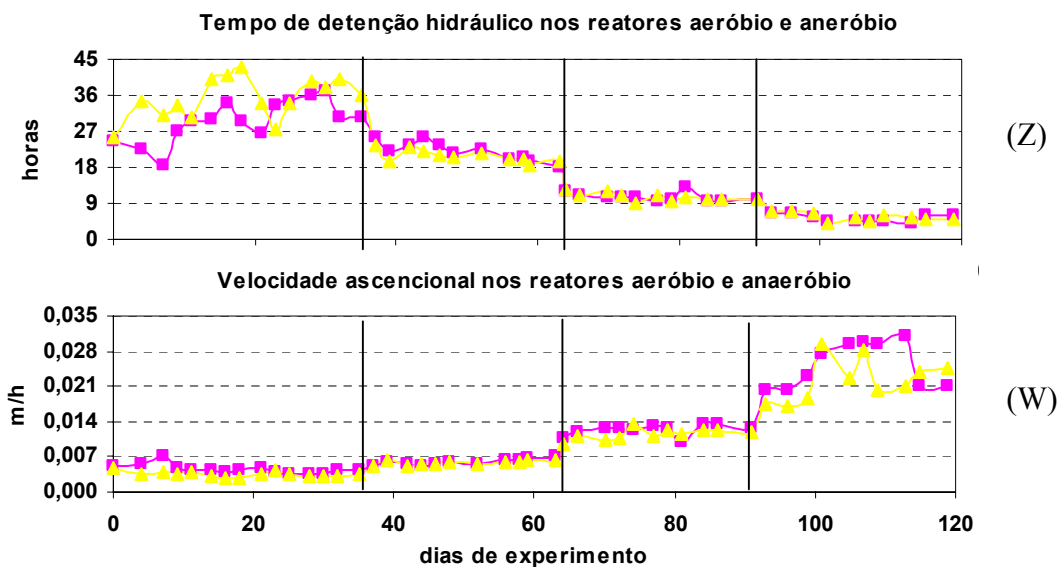


Figura 5.15: Gráficos do tempo de detenção hidráulico (Z) e da velocidade ascensional (W), nos reatores aeróbio e anaeróbio.

O valor máximo obtido para a velocidade ascensional do reator anaeróbio, foi de 0,030 m/h, bem abaixo do valor mínimo citado por CHERNICHARO (1997), que é de 0,5 m/h para reatores UASB. Isso indica que devido ao reduzido tamanho do reator alguns parâmetros de projetos ficaram distorcidos, o que não afetou a eficiência do processo.

5.4- Conclusões

Diante dos dados expostos sobre o experimento com reatores contínuos para o tratamento de resíduos oriundos de terminais de armazenamento de álcool e derivados de petróleo, pode-se citar as conclusões expostas abaixo.

Os resultados de eficiência de remoção de DQO encontrados com o uso do reator anaeróbio contínuo foram superiores aos obtidos nos testes de biodegradabilidade anaeróbia em batelada. O reator aeróbio contínuo apresentou valores de remoção de DQO similares aos encontrados nos testes de biodegradabilidade aeróbia em batelada.

A alta variação na relação DQO/DBO no afluente não foi determinante no sentido de estabelecer o grau de biodegradabilidade do resíduo.

O controle da carga hidráulica e orgânica pode melhorar o tratamento biológico, tendo em vista as variações de cargas orgânicas e biológicas aplicadas aos reatores.

As freqüentes alterações das características físico-químicas de alimentação, tal como ocorria com o afluente do SAO na fase de caracterização, não alteraram a estabilidade do processo; como também favoreceram a instabilidade dos parâmetros de alcalinidade e AGV efluentes aos reatores.

A constância de eficiência nos reatores pode ser um indicativo da adaptação do lodo as condições operacionais e ao substrato.

A melhor eficiência de remoção de DQO foi obtida com o tempo de detenção de 10 horas para ambos os reatores, obtendo-se 93% para o reator anaeróbio e 90% no aeróbio.

A presença de traços de metais e os óleos e graxas em excesso no afluente aos reatores, provavelmente não interferiram no efeito bacteriostático, pois até o fim do experimento (119 dias) os reatores ainda apresentavam altas eficiências de remoção de DQO.

A alta eficiência de remoção de DQO, em ambos os reatores pode ser explicada pela liberação de bioemulsificantes, ocorrida devido a uma condição de estresse nutricional, o que estimulou assim a biodegradação do resíduo.

O pH do resíduo afluente aos reatores, por vezes elevado, pode ter interferido na faixa ótima de atuação das arqueas metanogênicas e talvez por isso ocorreram grandes oscilações na alcalinidade e no AGV efluente dos reatores.

A relação entre a DQO e o macronutriente fósforo, obtida na caracterização feita anteriormente para o afluente do SAO, estava dentro dos limites encontrados na literatura, provavelmente satisfazendo a necessidade de fósforo dos microorganismos durante os experimentos contínuos.

Os valores de AGV no efluente dos reatores, na maioria das análises, foram maiores que no afluente, isso pode indicar a liberação desses ácidos ao longo do tratamento, ou que a metodologia utilizada não é indicada nesse caso, necessitando assim de métodos analíticos mais precisos.

Ambos os reatores apresentaram resultados gerais bem parecidos, tanto de eficiência de remoção de DQO, quanto a todos os parâmetros analisados durante o período do experimento. Porém o reator anaeróbio se mostrou mais eficiente, e teve menos problemas operacionais que o reator aeróbio, que por ser um sistema de lodos ativados, precisava de que o lodo fosse recirculado, ocorrendo perda do mesmo durante o experimento.

O tratamento biológico se mostrou, até os limites do presente estudo, uma boa alternativa para o tratamento de resíduos líquidos oriundos de terminais de armazenamento de derivados de petróleo. Poderia se indicar o uso de reator UASB, com TDH de 10 horas, como a melhor forma de tratamento biológico.

CAPÍTULO 6.0

CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões gerais da pesquisa são resumidas a seguir, de acordo com os Capítulos apresentados:

Caracterização dos resíduos líquidos gerados em terminais de armazenamento de álcool e derivados de petróleo:

- ❖ Anteriormente a operação dentro do terminal operado pela BR-Distribuidora não era conhecida, sendo esse o primeiro passo para o seu entendimento, detecção de falhas e proposição de melhorias; também foi detectado que não existe um programa de descarte no terminal, o que impede que se façam estimativas para a vazão afluyente e efluyente no SAO;
- ❖ As descargas de fundo (drenagens) só ocorrem nos tanques de gasolina A e de aviação, querosene de aviação, diesel B e D, e dependem de diversos fatores;
- ❖ O separador de água e óleo, localizado na BR-Distribuidora funciona bem, pois foram obtidos resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas de quase 100%, e a eficiência média foi de 87%;
- ❖ Em condições normais de operação ocorre a remoção de todos os parâmetros analisados, ao longo do SAO, ou os valores são muito próximos entre afluyente e efluyente;
- ❖ O efluyente do SAO não atendeu as restrições da Resolução CONAMA 20/86, para os parâmetros da DBO (artigo 9) e óleos e graxas (artigo 21);
- ❖ A relação DQO/DBO para o afluyente e efluyente do SAO é muito variável, não se podendo assim estabelecer uma relação exata entre os parâmetros, nem classificar o efluyente segundo o seu grau de biodegradabilidade;

- ❖ A ACP foi um excelente método estatístico para avaliar todos os resultados obtidos durante a caracterização do afluente e efluente do SAO, além de ter ratificado a forte influência dos óleos e graxas, tanto no afluente, como no efluente do SAO;
- ❖ O gráfico gerado pela ACP mostrou que a CP 1 é apenas influenciada pelos óleos e graxas, e na CP 2 existe uma correlação positiva significativa, em ordem crescente, entre os sólidos dissolvidos fixos (0.168 SDF), a alcalinidade (0.235 Alc), os sólidos totais dissolvidos, feito por aparelho (0.240 TDS), os sólidos dissolvidos voláteis (0.594 SDV), e os sólidos dissolvidos totais (0.708 SDT).

Com relação a biodegradação dos efluentes oriundos de tanques de armazenamento de álcool e derivados de petróleo as conclusões são divididas em 4 tópicos:

1- Testes de biodegradabilidade aeróbia sem e com inoculação inicial de lodo:

- ❖ O teste sem inoculação inicial do lodo apresentou-se menos eficiente na remoção de DQO que os testes com inoculação de lodo, em virtude, provavelmente, do segundo conter um número substancialmente mais elevado de colônias aptas ao consumo de substrato livre em meio rico em oxigênio;
- ❖ O teste sem inóculo aeróbio, apesar de ter tido um resultado inferior, aos com inóculo, serve como um indicativo de que no resíduo existem microorganismos aptos a degradação da matéria orgânica em um meio com excesso de oxigênio;

2- Teste de atividade metanogênica específica (AME) dos lodos anaeróbios:

- ❖ A ordem decrescente de AME máxima para os lodos estudados foi: usina de açúcar ($AME_{m\acute{a}x} = 0,293$ g DQO-CH₄ /g SSV.d); refinação de milho ($AME_{m\acute{a}x} = 0,210$ g DQO-CH₄ /g SSV.d) e cervejaria ($AME_{m\acute{a}x} = 0,206$ g DQO-CH₄ /g SSV.d).
- ❖ Todos os três lodos testados estão em boas condições de granulação, sendo assim apropriados para o uso como inóculos em reatores anaeróbios.

3- Testes de biodegradabilidade anaeróbia:

- ❖ Os testes de biodegradação anaeróbia em batelada, apresentaram valores de remoção de DQO similares, da ordem de 87% de remoção, em um pouco menos de 9 dias de experimento.

Com os resultados dos testes aeróbios e anaeróbios, foi observada a seguinte relação entre as taxas globais de remoção de DQO, com os lodos testados:

%DQO / hora Testes Aeróbios			%DQO / hora Testes Anaeróbios	
Lodo doméstico	0,59	X	Lodo usina de açúcar	0,42
Lodo cervejaria	0,96		Lodo refinação de milho	0,41
Sem uso de inóculo	0,48		Lodo cervejaria	0,48

Essa relação indica que a maior taxa obtida no teste anaeróbio (0,48% / hora), é igual a menor taxa do teste aeróbio (teste sem o uso de lodo de inóculo). Concluiu-se então, que os testes em batelada, feitos em meio aeróbio, foram mais rápidos na degradação da matéria orgânica.

4- Tratamento aeróbio e anaeróbio em reatores contínuos:

- ❖ Os resultados de eficiência de remoção de DQO encontrados com o uso do reator anaeróbio contínuo foram superiores aos obtidos nos testes de biodegradabilidade anaeróbia em batelada;
- ❖ O reator aeróbio contínuo apresentou valores de remoção de DQO similares aos encontrados nos testes de biodegradabilidade aeróbia em batelada;
- ❖ O controle da carga hidráulica e orgânica pode melhorar o tratamento biológico, tendo em vista as variações de cargas orgânicas e biológicas nos reatores contínuos;
- ❖ O pH ficou valores na maioria das vezes acima de 8 no efluente, apesar de haver controle do pH afluente aos reatores, tentando-se deixar o pH na faixa da neutralidade;
- ❖ O pH efluente elevado pode ter interferido na faixa ótima de atuação das arqueas metanogênicas e talvez por isso ocorreram grandes oscilações na alcalinidade e no AGV efluente dos reatores;
- ❖ As freqüentes alterações das características físico-químicas de alimentação também favoreceram a instabilidade dos parâmetros de alcalinidade e AGV efluentes;

- ❖ A relação entre a DQO e o macronutriente fósforo, obtida na caracterização estava dentro dos limites encontrados na literatura, provavelmente satisfazendo a necessidade de fósforo das bactérias durante os experimentos contínuos;
- ❖ A alta eficiência de remoção de DQO, em ambos os reatores pode ser explicada pela liberação de bioemulsificantes, provavelmente devido a uma situação de estresse nutricional;
- ❖ Os valores de AGV no efluente dos reatores, na maioria das análises, foram maiores que no afluente, isso pode indicar a liberação desses ácidos ao longo do tratamento, ou que a metodologia utilizada não é indicada nesse caso, necessitando assim de métodos mais precisos, como a cromatografia;
- ❖ A geração e detecção de AGV no reator aeróbio são justificadas devido ao fato de que a formação de ácidos carboxílicos ser normal, no caso do resíduo em questão, pois a via oxidativa conduz a inserção de O₂ nas moléculas dos hidrocarbonetos, segundo a seguinte seqüência: hidrocarboneto / álcool / ácido. A detecção desses ácidos ao longo do tratamento pode indicar que está ocorrendo uma etapa de oxidação intermediária da matéria orgânica, sendo, portanto normal a sua detecção no reator aeróbio.
- ❖ A constância de eficiência nos reatores pode ser um indicativo de uma adaptação do lodo as condições operacionais e ao substrato;
- ❖ A presença de traços de metais e os óleos e graxas em excesso provavelmente não interferiram no efeito bacteriostático, pois até o fim do experimento (119 dias) os reatores apresentavam alta eficiência de remoção de DQO;
- ❖ O tratamento biológico se mostrou, até os limites do presente estudo, uma boa alternativa para o tratamento de resíduos líquidos oriundos de terminais de armazenamento de derivados de petróleo; e apesar dos resultados gerais parecidos para os dois reatores, poderia se indicar o uso de reator UASB, com TDH de 10 horas, como a melhor forma de tratamento biológico, pois ele foi mais eficiente e com o seu uso foram observados menos problemas operacionais.

CAPÍTULO 7.0

SUGESTÕES PARA NOVAS PESQUISAS

Tendo em vista os poucos estudos disponíveis na literatura sobre separadores de água e óleo e a viabilidade do uso de sistemas biológicos para o tratamento dos efluentes oriundos de estações de armazenamento de álcool e derivados de petróleo, podemos listar as seguintes sugestões, a serem feitas em eventuais pesquisas complementares:

- ❖ Propor um plano de descarte de resíduos líquidos para o terminal de armazenamento estudado;
- ❖ Buscar mais dados referentes a outros separadores de água e óleo do tipo API, trabalhando em condições similares para que se possa avaliar melhor o desempenho do SAO;
- ❖ Testar outros métodos disponíveis na literatura para a análise físico-química de efluentes oriundos de derivados de petróleo, já que alguns deles não se mostraram adequados para esse tipo de resíduo. Após os testes, compilar as metodologias em um manual analítico;
- ❖ Fazer um número maior de análises no afluente e efluente do SAO, para os metais pesados, incluindo outros não pesquisados, assim como fazer análises de carbono total, carbono orgânico total e carbono inorgânico;
- ❖ Aperfeiçoar a técnica atualmente usada no LSA, para os testes de AME, pois foram detectados escapamentos de gás no aparato experimental, que prejudicaram alguns resultados;
- ❖ Fazer análises de cromatografia gasosa para AGV, fenóis e hidrocarbonetos (benzeno e tolueno, pois são tóxicos), devido a maior precisão do método;
- ❖ Realizar testes de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia em maior escala, com e sem agitação, e/ou com a introdução de macronutrientes e micronutrientes;
- ❖ Avaliar a comunidade microbiana dos lodos aeróbios e anaeróbios, antes e depois do seu uso nos reatores, para avaliar uma possível toxicidade ou perda de atividade dos

mesmos, decorrentes do tipo de resíduo usado; e tentar explicitar as vias metabólicas para o tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio);

- ❖ Testar a toxicidade do resíduo para as bactérias, através de testes com um respirômetro;
- ❖ Comparar as eficiências do processo aeróbio (controlando as condições de aeração) e anaeróbio, em batelada e contínuo, utilizando-se outros tipos de lodos como inóculos;
- ❖ Verificar efeito do uso de reatores UASB em escala de bancada, funcionando em série, na eficiência do processo;
- ❖ Monitorar reatores aeróbios e anaeróbios, em diferentes escalas por períodos de tempo maiores e testar o lodo de cervejaria em reator aeróbio contínuo;
- ❖ Verificar a possibilidade de instalar um reator aeróbio e/ou anaeróbio, no terminal de armazenamento (reator piloto), utilizando-se o efluente do SAO, pois o separador recupera óleo;
- ❖ Avaliar o efeito do aumento da escala do reator aeróbio e/ou anaeróbio, na eficiência do processo, bem como o efeito da recirculação do efluente de forma a melhorar o contato entre as fases (sólido-líquido);
- ❖ Pesquisar a respeito da eficiência, da viabilidade operacional e dos custos envolvidos no processo de tratamento aeróbio (lodos ativados) e/ou anaeróbio (reator UASB) em escala piloto, em comparação com o sistema utilizado (SAO);
- ❖ Avaliar a viabilidade do tratamento biológico do resíduo em conjunto com os esgotos domésticos gerados na própria estação de armazenamento, com um reator EGSB, por exemplo;
- ❖ Utilizar também o efluente do SAO no reator piloto, para avaliar o se há variação no grau de tratabilidade do resíduo mais diluído;
- ❖ Controlar a alcalinidade, a carga hidráulica e orgânica na entrada dos reatores biológicos para evitar oscilações freqüentes no afluente e choques de cargas, melhorando assim o tratamento biológico.

CAPÍTULO 8.0

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8.1- Referências Bibliográficas Citadas

1. ALKHA, E. A.; THIEM, L. T. In-situ adaptation of activated sludge by shock loading to enhance treatment of high ammonia content petrochemical wastewater. **Water Science and Technology**. v. 20, n. 10, 1988.
2. ALVAREZ, R. S.; FIELD, J.; LETTINGA, G. Toxicidad metanogenica de compuestos fenolicos y lipidicos. In: 4º SEMINARIO DE DEPURACION ANAEROBIA DE AGUAS RESIDUALS. 1988, Spain. **Anais...** Universidad de Valladolid. Spain. 1988. p. 83-110.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - APWA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19 ed., Washington - DC. 1995.
4. ANP - Agência Nacional do Petróleo (ISSN 0101-3874). **O Petróleo**: principais combustíveis energéticos. Informações extraídas do Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo dos anos de 1990 a 1997. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/energeticos.html>>. Acesso em: 10 nov. 2001.
5. ANP - Agência Nacional do Petróleo / IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. Programa: CAT-RN-LEC. Evento II: Curso básico de atividade laboratorial. Palestra: **Tecnologias de qualificação de combustíveis**. 2001.

6. ARMSTRONG, S. R. **Ethanol**: Brief report on its use in gasoline. Cambridge, march, 1999. Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/544_er_1999.html>. Acesso em: out 2001.
7. ATLAS, R. M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbial Reviews**. v. 45, n.1, p.180-209, march 1981.
8. ATLAS, R. M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. **Marine Pollution Bulletin**. v.31, n. 4-12, p. 178-182, april-dec. 1995.
9. ATLAS, R. M. Stimulated petroleum biodegradation. **CRC Critical Reviews in Microbiology**. v. 5, p. 371- 386, september 1977.
10. ATLAS, R. M.; CERNIGLIA, C. E. Bioremediation of petroleum pollutants: diversity and environmental aspects of hydrocarbon biodegradation. **Bioscience**. v. 45, n.5, p. 332-338, may 1995.
11. BARBIERI, S. M. Biodegradação de compostos aromáticos. In: **Microbiologia ambiental**. Jaguarúna, SP: EMBRAPA, 1997. cap. 10, p. 211-242.
12. BEAPE. **Plano de Contingência do Pool de SUAPE – PAE – SUAPE**. PC-610-0001. Elaboração e Órgão Operacional: BEAPE. Gerência: GOP. Folha: 08/93, set. 2000.
13. BRAILE, P. M. O petróleo; A indústria petroquímica. In: **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993. cap. 17 e 18, p. 443-495.
14. BRASIL – Lei Federal – **Lei nº 9.966**, de 28 de abril de 2000. Dispõe sobre prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sobre jurisdição nacional, e dá outras providências.
15. BRASIL - Ministério da Saúde. **Portaria nº 149**, de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

16. BRITZ, T. J.; NOETH, C.; LATEGAN, P. M. Nitrogen and phosphate requirements for the anaerobic digestion of a petrochemical effluent. **Water Research**. v. 22, n.2, p. 163-169, 1988.
17. CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANA Jr., G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. **Water Research**. v. 36, p. 95-104, 2002.
18. CAMPOS, J. R. (coord). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 435 p.
19. CEPETRO - Centro de Pesquisas sobre Petróleo. **O Petróleo** - Teorias sobre a possível origem do petróleo. Fonte: Apostila da PETROBRÁS. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/origem.html>>. Acesso em: nov. 2001.
20. CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. v. 5. 1997. 246 p.
21. CHRISTENSEN, J. S.; ELTON, J. **Soil groundwater pollution from BTEX**. Groundwater pollution primer – CE 4594: Soil and groundwater pollution. Civil Engineering. Dept. – Virginia. Tech. 1996. Disponível em: <http://www.ce.vt.edu/program_areas/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>. Acesso em: 12 dez. 2001.
22. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). **Resolução nº 20**, de 30 de julho de 1986. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas segundo o seu uso preponderante.
23. CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M.; ROSÁRIO, M. Results of a natural attenuation field experiment for an ethanol-blended gasoline spill. **Petroleum Hydrocarbon Conference**. California, EUA, nov. 2000.

24. CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**. v. 32, n.7, p. 2065-2072, 1998.
25. CORSEUIL H. X.; MARINS, M. D. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 2, n.2, p. 50-54, 1997.
26. CORSEUIL H. X.; SILVA, F. K. Biorremediação de águas subterrâneas contaminadas por derramamentos de MTBE. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2001. Paraíba. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001. CD.
27. COSTA, S. M. S. P. **Tecnologia aeróbia e anaeróbia simultânea aplicada ao tratamento de efluentes industriais**. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Centro de Ciências e Saúde – CCS, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2000. 88 p.
28. DOHÁNHYOS, M.; KOSOVÁ, B.; ZÁBRANSKÁ, J.; GRAU, P. Production and utilization of volatile fatty acids in various types of anaerobic reactors. **Water Science and Technology**. v. 17, p. 191-205, 1985.
29. EGREJA FILHO, F. B.; REIS, E. L.; JORDÃO, C.P.; PEREIRA NETO, J. T. Avaliação quimiométrica da distribuição de metais em composto de lixo urbano domiciliar. **Química Nova**. v. 22, n. 3, p. 324 – 328, mai.-jun. 1999.
30. EPA – USA. Understanding oil spills and oil spill response. **The behavior and effects of oil spills in aquatic environments**. EPA 540-k-99-007. Osver 9200.5-104 A. Dec. 1999.
31. EPA – USA. **Profile of petroleum refining industry**. Office of Compliance Sector Notebook Project. Washington, DC 20460. EPA / 310–R–95–013. September 1995.
32. ESBENSEN, K.; SCHONKOPF, S.; MIDTGAARD, T. **Multivariate analysis in practice**. CAMO A/S. Trondheim, 1994, 348 p.

33. FANG, H. H. P.; ZHOU, G. M. Degradation of phenol and p-cresol in UASB reactors. In: INTERNATIONAL SPECIALISED CONFERENCE OF THE CHEMICAL INDUSTRY GROUP – IAWQ. 1999, México. **Anais...** Merida, Yucatan, nov. 1999. p. 437-444.
34. FERNANDES, M.; CORSEUIL, H. X. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: Efeito cossolvência. In: 3º SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (SIBESA), 1996, Gramado. **Anais...** Gramado, junho 1996. CD.
35. FIELD, J. A. Limits of anaerobic biodegradation. In: 9º WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION. 2001, Bélgica. **Anais...** Technological Institute, Antuérpia. Bélgica, 2001. v.1, p. 45-52.
36. FIELD, J. A.; ALVAREZ, R. S.; LETTINGA, G. Ensayos anaerobios. In: 4º SEMINARIO DE DEPURACION ANAEROBIA DE AGUAS RESIDUALS. 1988, Spain. **Anais...** Universidad de Valladolid. Spain, 1988. p. 52-81.
37. FIELD, J. A.; STAMS, A. J. M.; KATO, M.; SCHRAA, G. Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia. **Antonie van Leeuwenhoek**. v. 67, p. 47-77, 1995.
38. FLORENCIO, M. L. **The fate of methanol in anaerobic bioreactors**. Tese (Ph.D) - Wageningen Agricultural University - Wageningen, The Netherlands, 1994. 137 p.
39. FRAM – Separador Óleo Água Fram. **Manual de operação, manutenção e engenharia**. Fram Industrial do Brasil Ltda. 1986. 10 p.
40. GALIL, N.; REBHUN, M; BRAYER, Y. Disturbances and inhibition in biological treatment of wastewater from an integrated refinery. **Water Science and Technology**. v. 20, n. 10, p.20-28, 1988.
41. GALIL, N. I.; WOLF D. Removal of hydrocarbons from petrochemical wastewater by dissolved air flotation. **Water Science and Technology**. v. 43, n. 8, p. 107-113, 2001.

42. GAYLARDE, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of store hydrocarbon fuels and its control. **Revista de Microbiologia**. v. 30, p. 1-10, 1999.
43. GOETTEMS, E. M. P.; SIMON, Z.; BALDASSO, M. L.; FERREIRA, E. S. SITEL: A successful petrochemical wastewater treatment system. **Water Science and Technology**. v. 20, n. 10, p.141-162, 1988.
44. HEIDER, J.; FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. **European Journal of Biochemistry**. v. 243, p.577-596, 1997a.
45. HEIDER, J.; FUCHS, G. Microbial anaerobic aromatic metabolism. **Anaerobe**. v. 3, p.1-22, 1997b.
46. HOLUBAR, P.; GRUDKE, T.; MOSER A.; STRENN, B.; BRAUN, R. Effects of bacterivorous ciliated protozoans on degradation efficiency of a petrochemical activated sludge process. **Water Research**. v. 34, n. 7, p. 2051-2060, 2000.
47. INCE, O.; ANDERSON, G. K.; KASAPGIL, B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system. **Water Research**. v. 29, n. 1, p. 349-355, 1995.
48. INFRAESTRUTURA – BRASIL. **Perfis Setoriais – Petróleo e Gás Natural**. 2002. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Disponível em: <<http://www.infraestruturabrasil.gov.br/>>. Acesso em: junho 2002.
49. JAMES, A.; CHERNICHARO, C. A. L.; CAMPOS, C. M. M. The development of a new methodology for the assessment of specific methanogenic activity. **Water Research**. v. 24, n.7, p. 813-825, 1990.
50. JAWED, M.; TARE, V. Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests. **Water SA**. v. 25, n.3 p. 345-350, July 1999.
51. KAIPPER, B. I. A.; CORSEUIL, H. X. Aumento da solubilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel. In: 21º

- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2001, Paraíba. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001. CD.
52. KALYUZHNYI, S. **Bioremediation of oil polluted soils and water surfaces:** Laboratory, pilot and full-scale trials. Department of Chemical Enzymology, Chemistry Faculty. Moscow State University, Russia. 1995.
53. KLEEREBEZEM, R.; MORTIER, J.; HULSHOFF POL, L.; LETTINGA, G. Anaerobic pre-treatment of petrochemical effluents: terephalic acid wastewater. **Water Science and Technology**. v. 36, n. 2-3, p. 237-248, 1997.
54. LAYTON, D. W.; DANIELS, J. I. Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate. v.4: Potential ground and surface water impacts. cap. 5: **Potential impact of ethanol containing gasoline on surface water resources.** University of California: Environmental Restoration Division. Dec. 1999.
55. LOPEZ, J. I. Control de reactores anaeróbios: parametros y procedimientos. In: 4º SEMINARIO DE DEPURACION ANAEROBIA DE AGUAS RESIDUALS. 1988, Spain. **Anais...** Universidad de Valladolid. Spain, 1988. p. 83-110.
56. MACARIE H. Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON PETROLEUM BIOTECHNOLOGY: State of the art and perspectives. 2000, Mexico. **Anais...** Mexico City, february 2000. p.15-23.
57. MAHONY, T.; FLAHERTY V. O.; COLLERAN E. Anaerobic digestion of phenol and related compounds. In: 9º WORLD CONGRESS ANAEROBIC DIGESTION. 2001, Bélgica, 2001. **Anais...** Technological Institute, Antuérpia. Bélgica, 2001. v. 1, p. 593-598.
58. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA (Brasil). **Legislação.** Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/ministerio/legislacao/leis/leisSPC.htm>>. Acesso em: 07 maio 2003.

59. MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Revista Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, jul-ago. 1998.
60. MONTEGGIA, L. O. Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro “Atividade metanogênica específica”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Foz do Iguaçu, 1997. **Anais...** Foz do Iguaçu, 1997. p. 754-766.
61. NARDI, I. R. **Degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF)**. Tese (Doutorado em Saneamento) - Departamento de Hidráulica e Saneamento - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002. 165 p.
62. NEDER, K. D.; PINTO, M. T. Tratamento de lodos de ETES de lodos ativados: estágio atual. In: 16º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Goiânia, 1991. **Anais...** Goiás, 1991. p. 70-81.
63. NITISCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosulfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 25, n.5, p. 772-776, 2002.
64. PETRÓLEO – **Banco de dados sobre petróleo**. Disponível em: <<http://www.geocities.com/CapeCanaveral/5534/newpage9.htm>>. Acesso em: junho 2002.
65. POERSCH P. B.; KOETZ, P. R. Sistema de determinação da atividade metanogênica específica de lodos anaeróbios. **Agrociência**. v. 4, n. 3, p. 161-165, set-dez. 1998.
66. REBHUN, M.; GALIL, N. Technological strategies for protecting and improving the biological treatment of wastewater from a petrochemical complex. **Water Science and Technology**. v. 29, n. 9, p. 133-141, 1994.
67. RICE, D. W. Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate. v.2: **Background information on the use of ethanol as a fuel oxygenate**. University of California: Environmental Restoration Division. Dec. 1999.

68. ROSATO, Y. B. Biodegradação do petróleo. In: **Microbiologia ambiental**. Jaguarúna, SP: EMBRAPA, 1997. cap. 14, p. 307-334.
69. RUSSELL, J. B. Química Orgânica. In: **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill, 1981. cap. 23, p. 763-810.
70. RUSSELL, D. L. **Remediation manual for petroleum contaminated sites**. U.S.A.: Technomic Publishing. 1992. 175 p.
71. SANTOS, R. F.; MONTENEGRO, M. A. P.; LUZ, L. B.; CORSEUIL, H. X. Influência do etanol na biodegradação do benzeno em aquíferos contaminados com derramamentos de gasolina. In: 3º SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (SIBESA), 1996, Gramado. **Anais...** Gramado, junho 1996. CD.
72. SEABRA, P. N. **Uso da biorremediação em áreas impactadas pela indústria de petróleo**. In: II Workshop sobre biodegradação. Campinas. Jaguarúna, SP: EMBRAPA. 2001.
73. SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**. v. 23, n. 4, p. 547 – 556, jul./ago. 2000.
74. SILVA, A. M. R. B. **Caracterização e avaliação do potencial de uso de lodos de estações de tratamento de esgoto doméstico da Região Metropolitana do Recife**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2001. 249 p.
75. SUFLITA, J. Anaerobic bioconversion of petroleum compounds. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON PETROLEUM BIOTECHNOLOGY: State of the art and perspectives. 2000, Mexico. **Anais...** Mexico City, p.13, february. 2000.
76. TERZIS, E. Anaerobic treatment of industrial wastewater containing organic solvents. **Water Science and Technology**. v. 29, n. 9, p. 321-329, 1994

77. URURAHY, A. F. P. **Biodegradação de resíduo oleoso proveniente de refinaria de petróleo**. Tese (Doutorado em Química) - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1998. 344 p.
78. VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994.
79. VAZOLÉR, R. F.; GARCIA, M. A. R.; GARCIA Jr. A. D.; NETO, J. C. **Microbiologia de lodos ativados**. CETESB. Série: Manuais. São Paulo: CETESB, 1989. 23 p.
80. VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. v. 4. 1997. 416 p.
81. WARREN, E.; BEKINS, B. A.; GODYS, E. M. **Inhibition of acetoclastic methanogenesis by crude oil from Bemidji, Minnesota**. In: U. S. Geological survey toxic substances hydrology program – Proceedings of the technical meeting. v. 3. Report 99-4018C. 1999.
82. WATER POLLUTION CONTROL BOARD - WPCB. EUA – Indiana. Rule 9: **Wastewater discharge associate with petroleum products terminals**. 327 IAC – 15/9 (1-10), IR- 2292. May 1994.
83. WENDT, M. R.; KOETZ, P. R.; ABIB, E. N. Biodegradabilidade anaeróbia de águas residuárias de suinocultura. **Agrociência**. v. 5, n.2, p. 161-163, 1999.

8.2- Referências Bibliográficas Consultadas

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - **NBR 6023**: Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, agosto 2000. 22 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - **NBR 10520**: Apresentação de citações em documentos. Rio de Janeiro, abril 1992. 2 p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - **NBR 14724**: Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, julho 2001. 6 p.
4. AL-MUZAINI, S.; KHORDAGUI, H.; HAMOUDA, M. F. Removal of VOCs from refinery and petrochemical wastewaters using dissolved air flotation. **Water Science and Technology**. v. 30, n. 3, p.79-90, 1994.
5. ALVAREZ, P. J. J.; VOGEL, T. M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing conditions. **Water Science and Technology**. v. 31, n. 1, p.15-28, 1995.
6. BEKINS, B. A.; GODSY, E. M.; WARREN, E. Distribution of microbial physiologic types in an aquifer contaminated by crude oil. **Microbial Ecology**. v. 37, p. 263-275, 1999.
7. BRAUNER, J. S.; KILLINGSTAD, M. **In situ bioremediation of petroleum aromatic hydrocarbons**. 1996. Disponível em: <http://www.ce.vt.edu/program_areas/environmental/teach/gwprimer/btexbio/btexbio.html>. Acesso em: nov. 2001.
8. CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. **Water Research**. v. 31, n. 8, p.1985-1995. 1997.

9. CASTILLO, L.; EL KHORASSANI, H.; TREBUCHON, P.; THOMAS, O. UV treatability test for chemical and petrochemical wastewater. **Water Science and Technology**. v. 39, n. 10-11, p. 17-23, 1999.
10. CHEN, Z.; HUANG, G, H.; CHAKMA, A. Integrated environmental risk assessment for petroleum-contaminated sites – a North American case study. **Water Science and Technology**. v. 38, n. 4-5, p.131-138, 1998.
11. CIMINELLO, P. H. A primer on petroleum bulk storage tanks and petroleum contamination of property. **ASHI Technical Journal**. v. 3, n. 1. p. 35-39, 1993.
12. CHONG, N. M. Biological treatability of amine laden refinery wastewater. **Water Science and Technology**. v. 30, n. 3, p.21-28, 1994.
13. DINGNIAN, A.; JUNZHEN, Z.; YI, Y. Using bundle filters to process petrochemical secondary effluent for industrial reuse. **Water Science and Technology**. v. 34, n. 10, p.127-131, 1996.
14. DURAND, J. P.; BÉBOULÉNE, J. J.; DUCROZET, A. Detailed characterization of petroleum products with capillary GC analyzers. **Analisis**. v. 23, n.10, p. 481-483, dec. 1995.
15. ECKENFELDER Jr., W. W. Treatment of petrochemical wastewaters – The state of the art. **Water Science and Technology**. v. 20, n. 10, p.1-12, 1988.
16. ECKENFELDER Jr., W. W.; ENGLANDE Jr., A. J. Chemical / Petrochemical wastewater management – past, present and future. **Water Science and Technology**. v. 34, n. 10, p.1-7, 1996.
17. GRAJALES, L. P.; TAN, N.; VAN DER ZEE, F.; RAZO-FLORES, E.; FIELD, J. A. Biodegradability of fuel oxygenates under anaerobic conditions. In: INTERNATIONAL SPECIALISED CONFERENCE OF THE CHEMICAL INDUSTRY GROUP - IAWQ. 1999, Mexico. **Anais...** Merida, Yucatan, Mexico, nov. 1999. p. 459-466.

18. GROUDEVA, V. I.; GROUDEV, S. N.; DOYCHEVA, A. S. Bioremediation of wasters contaminated with crude oil and toxic heavy metals. **International Journal of Mineral Processing**. v. 62, p. 293-299, 2001.
19. GULYAS, H.; BOCKELMANN, D.; LING, H. L.; BAHNEMANN, D.; SEKOULOV, I. Treatment of recalcitrant organic compounds in oil reclaiming wastewater by ozone/hydrogen peroxide and UV/titanium dioxide. **Water Science and Technology**. v. 29, n. 9, p.129-132, 1994.
20. HARWOOD, C. S.; GIBSON, J. Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? **Journal of Bacteriology**. v. 179, n. 2, p. 301-309, jan. 1997.
21. HENZE, M.; HARREMOES, P. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors: a literature review. **Water Science and Technology**. v. 15, p. 1-101, 1983.
22. HUDSON, N.; DOYLE, J.; LANT, P.; ROACH, N.; BRUYN, B.; STAIB, C. Sequencing batch reactor technology: the key to a BP refinery (Bulwer Island) upgraded environmental protection system- a low cost lagoon based retro-fit. **Water Science and Technology**. v. 43, n. 3, p. 339-346, 2001.
23. JOSEPH, A. T.; GRENNEY, W. J.; STEVENS, D. K. Oil migration through unsaturated soils and its effect on the vadose zone interactive processes (VIP) model output. **Water Science and Technology**. v. 30, n. 3, p. 39-51, 1994.
24. JUANG, L. C.; TSENG, D. H.; YANG S. C. Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system. **Water Science and Technology**. v. 36, n. 12, p. 357-365, 1997.
25. KATO, M. T. **Estudo e tratamento de águas residuárias de abatedouros de aves**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo. 1982. 262 p.

26. KATO, M.; FIELD, J. A.; LETTINGA, G. Anaerobe tolerance to oxygen and the potentials of anaerobic and aerobic cocultures for wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 14, n. 4, p. 395-407, dec. 1997.
27. KHORASSANI, H. E.; TREBUCHON, P.; BITAR, H.; THOMAS, O. Minimization strategy of petrochemical wastewater organic load. In: INTERNATIONAL SPECIALISED CONFERENCE OF THE CHEMICAL INDUSTRY GROUP. 1999, Mexico. **Anais...** Merida, Yucatan, Mexico, 1999. p. 107-113.
28. KOESTER, C. Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate. v. 4: Potential ground and surface water impacts. cap. 7: **Evaluation of analytical methods for the detection of ethanol in ground and surface water**. University of California: Environmental restoration division. Dec. 1999.
29. LEITÃO, A.; MONTANARI, C. A.; DONNICI, C. L. Uso de métodos quimiométricos em química combinatória. **Química Nova**. v. 23, n. 2, mar./abr. 2000.
30. LIMA, F. F.; PEREIRA, F. A. New technologies and practices for waste minimization in the chemical and petrochemical industries: Findings of the Salvador, Brazil, 1993 - Conference. **Water Science and Technology**. v. 30, n. 3, p. 1-9, 1994.
31. MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 18, n.6, p. 417-428, 1999.
32. MONTEGGIA, L. O.; BEAL, L. L. Avaliação da biomassa anaeróbia baseada no teste de atividade metanogênica específica. In: SIMPÓSIO LUSO – BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1994, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, junho, 1994.CD.
33. MORENO, F. N.; CORSEUIL, H. X. Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 6, n. 1-jan./mar. e n.2-abr./jun. 2001.

34. NOYOLA, A.; MACARIE, H.; VARELA, F.; LANDRIEU, S.; MARCELO, R.; ROSAS, M. A. Upgrade of petrochemical wastewater treatment plant by an upflow anaerobic pond. In: INTERNATIONAL SPECIALISED CONFERENCE OF THE CHEMICAL INDUSTRY GROUP – IAWQ. 1999, México. **Anais...** Merida, Yucatan, Mexico. nov. 1999. p. 489-496.
35. PAGE, C. A.; BONNER, J. S.; SUMNER, P. L.; McDONALD, T. J.; AUTENRIETH, R. L.; FULLER, C. B. Behavior of a chemically-dispersed oil and a whole oil on a near-shore environment. **Water Research**. v. 34, n. 9, p. 2507-2516, 2000.
36. PARK, T. J.; LEE, K. H.; KIM, D. S.; KIM, C. W. Petrochemical wastewater treatment with aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) under high organic loading rate. **Water Science and Technology**. v. 34, n. 10, p. 9-16, 1996.
37. POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasoline. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 31, n. 1, p. 79-123, 2000.
38. RICE, D. W.; POWERS, S. E.; ALVAREZ, P. J. J. Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate. v. 4: Potential ground and surface water impacts. cap. 1: **Potential scenarios for ethanol containing gasoline released into surface and subsurface waters**. University of California: Environmental restoration division. Dec. 1999.
39. RIZZI, N. E.; REMONATTO, I. R. Água residual urbana em colunas de solo: descrição de processos depuradores pela técnica de componentes principais. **Agrárias**. Ed: UFPR. v. 13, n. 1-2, p. 7-16, 1994.
40. ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L.; BEZERRA, M. C. M. Determinação de fósforo orgânico em águas de produção petrolífera por ICP – AES e ICP – MS após pré-concentração em coluna de sílica – C₁₈. **Química Nova**. v. 21, n. 5, set./out. 1998.

41. SANZ, J. L.; RODRÍGUEZ, N.; AMILS, R. Acetoclastic methanogenic toxicity produced by aliphatic organochloride solvents. **Water Science and Technology**. v.30, n. 9, p.121-123 1994.
42. SMITH, K. S.; COSTELLO, A. M.; LIDSTROM, M. E. Methane and trichloroethylene oxidation by an estuarine methanotroph, *Methylobacter sp.* Strain BB5.1. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 63, n. 11, p. 4617-4620, feb. 1997.
43. STEPHEN, S. **Biodegradation Database: BTEX hydrocarbons, metabolism metapathway map**. University of Minnesota. EUA, August, 2001. Disponível em: <http://umbbd.ahc.umn.edu/BTEX/BTEX_map.html>. Acesso em: out. 2001.
44. VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande: EPGRAF. 1999. 488 p.
45. VON SPERLING, M. Análise dos padrões brasileiros de qualidade de corpos d'água e de lançamento de efluentes líquidos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 3, n.1, p.111-132, 1998.
46. WAGNER, M.; NICELL, J. A. Peroxidase-catalyzed removal of phenols from a petroleum refinery wastewater. **Water Science and Technology**. v. 43, n. 2, p. 253-260, 2001.
47. WEINER J. M.; LOVLEY, D. R. Anaerobic benzene degradation in petroleum contaminated aquifer sediments after inoculation with a benzene – oxidizing enrichment. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 64, n. 2, p. 775-778, feb. 1998.
48. YABE, M. J. S.; OLIVEIRA. E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**. v. 21, n. 5, set./out. 1998.

CAPÍTULO 9.0

ANEXOS

9.1 - Determinação do teor de metais em amostras do afluentes e efluente do separador de água e óleo (adaptado do Standard Methods, 1995)

Preparação das amostras

Fazer a digestão das amostras com ácido nítrico, esperar esfriar, filtrar e transferir cada amostra para um balão volumétrico (de volume igual ao utilizado para a amostra).

Calibração do ICP-AES

Ajustar o equipamento ICP-AES, conforme o manual. Calibrar o equipamento com uma curva de soluções padrões de multi elementos nas concentrações de 0,0; 2,0; e 4,0 mg.L⁻¹ (branco; padrão médio e alto, respectivamente) preparadas em meio ácido.

Determinação da concentração dos metais

- 1 - As concentrações dos metais pesados e tóxicos, e dos micro e macronutrientes são mensurados, por espectrofotômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).
- 2 - Efetuar a leitura dos metais dissolvidos na solução diretamente no ICP-AES.
- 3 - A amostra é aspirada na tocha de argônio à 9.000 – 10.000 °K perdendo elétrons, formando plasmas. Durante a perda de energia do estado plasma para o fundamental, cada elemento químico emite luzes de comprimento de ondas definidas. A quantidade de luz emitida é proporcional a concentração deste elemento na solução. O sinal emitido é captado por detector, registrador e transformado para concentração com auxílio de programas de computador. O espectrômetro de emissão atômica pode determinar simultaneamente mais de 40 elementos.
- 4 - Os resultados são expressos em mg de metal / L do resíduo líquido.

9.2- Determinação da atividade metanogênica específica (AME) dos lodos utilizados (FIELD, *et al.*, 1988; FLORENCIO, 1994)

Descrição do método

1- Elutriar (eliminar os sólidos finos passando o lodo em uma peneira de cozinha, lavando algumas vezes com água da torneira e secar com papel toalha a parte externa da peneira), peneirar ou centrifugar o lodo.

2- Determinar a quantidade de sólidos totais voláteis (g STV/L) presentes no lodo.

3 - Calcular a concentração do lodo anaeróbico a ser adicionado na mistura (lodo + solução nutriente + substrato).

Ex: Considerando o teor de STV = 43,6 g/L do lodo, para obtermos a concentração de 0,25 g STV/L de lodo no reator de 500 mL (considera-se 1 mL= 1g), pesa-se:

$$M_{\text{lodo}} = \frac{(M_{\text{total}} \times \text{Conc. mistura})}{\text{Conc. lodo}} = \frac{(500 \text{ g} \times 0,25 \text{ gSTV/L})}{43,6 \text{ gSTV/L}} = 2,9 \text{ g}$$

4 - Determinar o volume de substrato a ser adicionado em cada reator, a fim de se obter a concentração final da mistura.

Ex: Utilizando a solução de 100g DQO/L de acetato de sódio, para se obter uma concentração 1,0 g DQO/L , pesa-se:

$$M_{\text{subs.}} = \frac{(\text{Conc. mistura} \times M_{\text{MIST}})}{\text{Conc. DQO solução}} = \frac{(1,0 \text{ gDQO/L} \times 500 \text{ g})}{100 \text{ gDQO/L}} = 5 \text{ g}$$

5 - Calcular a massa da solução (nutrientes + acetato) para o número total de reatores.

Ex: Para o teste com 4 reatores, com as concentrações de 1 g DQO/L de acetato, deve-se preparar cerca de 2500 kg da solução (nutrientes + acetato). Então, pesa-se:

25 g da solução de acetato de sódio de 100 g DQO/L

500 g da solução nutriente

1975 g de água deionizada

6 - Para que os erros de análises sejam minimizados, deve-se misturar a solução de nutrientes à de acetato de sódio, de forma a se obter uma solução a ser usada em todos os reatores. Assim como, deve-se preparar cerca de 20% a mais da solução.

7 - Em sala climatizada à temperatura ambiente de 30 ± 2 °C, adicionar aos reatores de 500 mL as quantidades pré-estabelecidas de lodo e solução (nutrientes + acetato) nas concentrações desejadas. Tampar o reator.

Ex: Para se obter em cada reator uma concentração de 0,25 g STV/L do lodo com o teor de STV = 43,6 g/L e de 1,0 g DQO/L de acetato, pesa-se:

$$M_{\text{MISTURA}} = M_{\text{lodo}} + M_{\text{solução}}$$

$$M_{\text{solução}} = 500 \text{ g da mistura} - 2,9 \text{ g de lodo} = 497,1 \text{ g de solução (acetato de sódio + nutrientes)}$$

8 - Adicionar 1000 mL da solução de NaOH a 3% à garrafa para absorver o gás carbônico presente no biogás. Tampar a garrafa com um septo de borracha, a qual permite a introdução de duas agulhas: uma para a entrada de gases proveniente da garrafa-reator e outra para saída da solução de NaOH. As agulhas são conectadas através de uma mangueira, previamente testada para evitar vazamentos. Fixar a garrafa (invertida), com braçadeiras.

9 - Colocar em baixo da garrafa com a solução de hidróxido de sódio, um recipiente plástico de 1000 mL com um funil, para receber a solução alcalina que será equivalente em volume aos gases que entraram.

10 - Conectar o sistema reator e a garrafa contendo solução alcalina. Aguardar, cerca de 15 min, até que seja atingindo o equilíbrio da pressão e fazer a primeira pesagem do recipiente que recebe a solução alcalina (P0).

11 - Determinar a concentração de metano no biogás por gravimetria, pesando o recipiente que recebe a solução alcalina. Dependendo do valor da AME do tipo de lodo, pesquisado em bibliografia, pesar 4 vezes ao dia, nos três primeiros dias do experimento e depois somente 2 vezes.

12 - Calcular a atividade metanogênica específica a partir da inclinação da reta obtida no gráfico da produção de metano.

13 - Solução de nutrientes utilizada:

Solução	Reagentes	Concentração (mg/L)	Finalidade
1	KH ₂ PO ₄	1500	Tampão
	K ₂ HPO ₄	1500	
	NH ₄ Cl	500	Macronutriente
	Na ₂ S. 7H ₂ O	500	
2	FeCl ₃ .6H ₂ O	2000	Micronutriente
	ZnCl ₂	50	
	CuCl ₂ .4H ₂ O	30	
	MnCl ₂ .2H ₂ O	500	
	(NH ₄) ₆ .Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50	
	AlCl ₃	50	
	CoCl ₃ .6H ₂ O	2000	
HCl concentrado	1 mL		

No momento da utilização das soluções, adicionar 1 mL da solução 2 por litro da solução 1, fazendo assim uma solução única que deverá ser adicionada aos reatores. Todos os produtos químicos utilizados devem ser de grau P.A.

CAPÍTULO 10.0

APÊNDICE

10.1- Resultados de todos os parâmetros analisados durante a caracterização das amostras do afluente e efluente do SAO

Parâmetro	unidade	Parâmetro	unidade
Condutividade	mS/cm	Cor	mg/L Pt-Co
Temperatura	°C	Sulfato	mg/L
TDS	mg/L	Enxofre	mg/L
Salinidade	‰	Sólidos	mg/L
DQO	mg/L	Óleos e Graxas	mg/L
DBO	mg/L	AGV	mg ácido acét/L
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	Metais	mg/L
Fenóis	mg/L	Cloretos	mg/L

n.d. = não detectado pelo método

Limite de detecção dos metais: 0,05 mg/L

AF=AFLUENTE DO SAO
EF= EFLUENTE DO SAO
ST = Sólidos Totais
SS = Sólidos Suspensos
SD = Sólidos Dissolvidos
AGV = Ácidos Graxos Voláteis

COLETAS	pH AF	pH EF	Condutividade AF	Condutividade EF	Temperatura AF	Temperatura EF	TDS AF	TDS EF
18/fev	7,65	7,47	2,26	1,33	25,3	25,2	1140	644
01/abril	7,04	6,94	0,78	0,72	29,7	29,4	375	341
15/abril	5,60	6,55	1,63	1,44	27,3	27,3	685	605
17/maio	7,60	7,01	0,93	0,62	27,9	27,4	43	30
10/junho	6,38	6,67	0,50	0,87	28,5	28,5	21	36
18/junho	6,25	6,26	1,40	1,07	26	25,4	1	5
17/julho	7,68	7,06	1,32	1,22	28,5	28,4	555	515
23/julho	7,19	6,69	1,08	0,55	27,0	27,0	453	232
05/agos	7,31	7,48	1,15	0,81	28,6	28,6	488	392
02/set	7,51	7,42	1,40	1,39	30,2	29,8	590	584
08/out	6,85	6,52	0,60	1,97	30,9	29,1	845	484
04/nov	7,53	7,46						

COLETAS	Salinidade AF	Salinidade EF	DQO AF	DQO EF	DBO AF	DBO EF	Alcalinidade AF	Alcalinidade EF
18/fev	1,2	0,7	1688	426	300	130		
01/abril	0,4	0,3	229	103	65	40	119	75
15/abril	0,6	0,5	1094	226	550	120	1070	1250
17/maio	0	0	192	93	30	22	18	29
10/junho	0	0	120	289	20	30	7	3
18/junho	0	0	349	173	30	15		
17/julho	0,5	0,4	123	348	70	100	610	640
23/julho	0,3	0	1879	9520	350	2400	1200	800
05/agos	0,5	0,4	1100	408	300	130	205	155
02/set	0,5	0,5	3540	75	200	38	160	125
08/out	0	0,9	2660	828			165	325
04/nov			1334,3	574				

COLETAS	Fenóis AF	Fenóis EF	Cloretos AF	Cloretos EF	Cor AF	Cor EF	Sulfato AF	Sulfato EF
18/fev			63	75			3,65	3,20
01/abril			20	5	70	60	66,12	30,54
15/abril	0,35	0,08	35	30	175	75	2,73	2,81
17/maio	0,01	0,06	83	65	55	60	2,14	1,79
10/junho	0,13	0,14	5	215	45	35	3,18	4,90
18/junho	0,22	0,28	25		225	275	17,00	14,00
17/julho		0,47	50	40	55	120	33,3	26,60
23/julho	0,21	1,05						
05/agos	0,49		125	125			50	28,60
02/set			85	35				
08/out								
04/nov								

COLETAS	Enxofre AF	Enxofre EF	Sólidos Totais AF	Sólidos Totais EF	ST Fixos AF	ST Fixos EF	ST Voláteis AF	ST Voláteis EF
18/fev	1,21	1,07	3516	1106	199	873	3317	232
01/abril	22,0	10,2	442	523	534	461	226	42
15/abril	0,9	0,9	1194	879	858	713	336	166
17/maio	0,7	0,6	122	99	60	37	60	62
10/junho	1,1	1,6	160	100	154	92	7	8
18/junho	5,7	4,7	263	244	137	109	138	135
17/julho	10,1	8,9	778	721	693	632	84	85
23/julho			732	387	552	254	181	145
05/agos	16,7	9,5	975	664	700	498	276	167
02/set			1216	825	888	769	328	49
08/out			2325	2045	807	1329	1519	717
04/nov								

COLETAS	SS Totais AF	SS Totais EF	SS Fixos AF	SS Fixos EF	SS Voláteis AF	SS Voláteis EF	SD Totais AF	SD Totais EF	SD Fixos AF	SD Fixos EF
18/fev	220	88	80	62	146	27	3290	1031	674	825
01/abril	49	58	16	8	118	100	386	480	552	495
15/abril	22	62	6	44	10	28	1177	850	848	707
17/maio	30	28	9	4	20	24	102	71	50	31
10/junho	120	109	41	47	80	72	45	45	113	46
18/junho	137	52	104	18	48	34	121	195	101	121
17/julho	740	48	428	24	44	36	706	675	272	626
23/julho	36	32	34	24	20	14	687	365	526	240
05/agos	170	34	112	12	78	22	889	652	664	496
02/set	484	102	268	6	196	108	712	794	788	780
08/out	268	88	76	25	228	66	2057	1957	749	1037
04/nov										

COLETAS	% de Cinzas AF	% de Cinzas EF	SD Voláteis AF	SD Voláteis EF	% dos ST Voláteis AF	% dos ST Voláteis EF	Turbidez AF	Turbidez EF
18/fev	6	79	3171	205	94	21		
01/abril	49	88	236	24	86	12		
15/abril	72	81	328	145	28	21		
17/maio	49	37	52	44	51	63		
10/junho	96	93	73	66	4	7	17,2	12,2
18/junho	50	54	100	87	50	55		
17/julho	87	89	502	63	11	12		
23/julho	76	63	161	135	23	37		
05/agos	72	75	250	156	28	25	395	162
02/set	73	93	76	57	27	6		
08/out	35	65	1309	650	65	35		
04/nov								

COLETAS	AGV AF	AGV EF	Óleos e Graxas AF	Óleos e Graxas EF	Fósforo Total AF	Fósforo Total EF	Nitrito AF	Nitrito EF
18/fev	437	221	154	36				
01/abril	264	173	28	15			n.d.	n.d.
15/abril	840	643	425	11			0,04	0,009
17/maio	437	470	57	10	0,46	0,34	0,001	0,006
10/junho	370	744	13	11	0,16	0,44	n.d.	n.d.
18/junho	120	110	5684	18	0,90	0,46	n.d.	n.d.
17/julho	29	62	43	536	0,60	0,38		
23/julho	422	710	69	22	0,13	0,25		
05/agos	230	221	15436	73	0,16	0,11		
02/set	72	125	93323	12				
08/out			19693	384				
04/nov			361	46				

COLETAS	Nitrato AF	Nitrato EF	Zinco AF	Zinco EF	Prata AF	Prata EF	Cálcio AF	Cálcio EF	Alumínio AF	Alumínio EF
18/fev			0,45	0,21	n.d.	0,07	39,64	30,30		
01/abril	n.d.	n.d.	0,41		0,22	n.d.	41,57	29,73		
15/abril	n.d.	n.d.								
17/maio	n.d.	n.d.								
10/junho	n.d.	n.d.	0,07	n.d.						
18/junho	n.d.	n.d.	0,11	0,02						
17/julho			0,12	0,05			25,46	11,57	0,25	0,11
23/julho										
05/agos			0,12	0,05			9,27	19,30	1,07	0,37
02/set			0,53	0,05			n.d.	2,73	n.d.	0,60
08/out										
04/nov										

COLETAS	Crômio AF	Crômio EF	Ferro AF	Ferro EF	Magnésio AF	Magnésio EF	Manganês AF	Manganês EF	Chumbo AF	Chumbo EF
18/fev	0,17	0,16	35,58	16,44	57,79	37,32	0,91	0,68	0,35	0,25
01/abril	0,24	0,23	2,08	1,2	14,6	11,4	0,18	0,08	0,54	0,19
15/abril										
17/maio										
10/junho			1,38	0,63	2,96	0,90	0,04	n.d.		
18/junho			2,82	0,39	2,60	1,52	0,03	n.d.		
17/julho	0,30	n.d.	4,09	2,64	17,29	15,17	0,06	0,05		
23/julho										
05/agos	n.d.	n.d.	0,71	0,53	0,83	1,42	n.d.	n.d.		
02/set	n.d.	n.d.	0,07	0,23	0,71	0,40	n.d.	n.d.		
08/out										
04/nov										

10.2 - Resultados das análises de monitoramento do reator aeróbio

DATA	dias de operação	DQO (mg/L)				Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	
		Afluente	AF filtrado	Efluente	EF filtrado	Afluente	Efluente
13/01/03	0	495,30				200,00	
17/01/03	4	730,23	108,59	99,42	83,47	180,00	100,00
20/01/03	7	563,31	163,76	126,94	110,14	200,00	170,00
22/01/03	9	387,80	86,76	223,48	51,81	250,00	100,00
24/01/03	11	345,06	175,02	137,34	107,13	180,00	160,00
27/01/03	14	551,42	169,62	102,25	100,47	200,00	170,00
29/01/03	16	469,14	178,72	136,98	94,06	350,00	200,00
31/01/03	18	479,90	208,51	79,15	71,47	350,00	300,00
03/02/03	21	533,62	184,70	84,62	78,44	2250,00	2000,00
05/02/03	23	638,22	249,13	243,75	95,35	2500,00	900,00
07/01/03	25	341,24	138,46	309,94	69,79	20,00	10,00
10/02/03	28	620,98	310,11	54,75	48,24	30,00	10,00
12/02/03	30	514,03	118,86	143,02	90,80	30,00	20,00
14/02/03	32	322,02	196,01	117,95	80,19	30,00	30,00
17/02/03	35	364,66	128,92	199,60	126,91	20,00	10,00
19/02/03	37	143,76	105,45	121,25	86,89	175,00	75,00
21/02/03	39	717,92	220,83	219,17	158,75	335,00	175,00
24/02/03	42	634,06	71,26	103,46	82,93	1230,00	1085,00
26/02/03	44	514,09	137,85	183,17	68,93	250,00	270,00
28/02/03	46	548,28		26,20	26,20	125,00	200,00
02/03/03	48	304,27	28,44	90,57	52,40	135,00	150,00
06/03/03	52	929,56	334,61	51,30	39,43	150,00	150,00
10/03/03	56	880,00	201,48	81,48	63,33	205,00	155,00
12/03/03	58	869,80	108,82	124,76	64,13	115,00	140,00
13/03/03	59	718,21	41,45	341,97	63,77	100,00	115,00
17/03/03	63	985,81	121,54	179,04	79,33	65,00	75,00
18/03/03	64	854,68	81,83	93,58	41,10	490,00	455,00
20/03/03	66	906,61	778,44	106,81	62,59	1850,00	2000,00
24/03/03	70	9391,10	782,18	776,24	620,22	270,00	350,00
26/03/03	72	22880,00	884,90	827,53	806,41	650,00	1000,00
28/03/03	74	4197,00	924,34	917,20	852,25	400,00	2000,00
31/03/03	77	7859,12	1414,99	1003,47	761,28	620,00	585,00
02/04/03	79	10957,26	1502,91	1202,05	866,32	1250,00	605,00
04/04/03	81	2886,80	1431,20	646,80	560,90	660,00	780,00
07/04/03	84	3187,88	1379,01	918,86	618,46	450,00	1846,00
09/04/03	86	7696,95	1011,36	853,09	646,91	990,00	1125,00
14/04/03	91	13182,81	1252,73	581,21	280,77	400,00	555,00
16/04/03	93	3571,43	1294,07	594,98	89,29	575,00	1200,00
19/04/03	96	4419,21	930,75	886,08	571,85	1280,00	960,00
22/04/03	99	2942,24	780,24	738,10	574,28	1200,00	1935,00
24/04/03	101	4363,21	1726,42	426,10	417,45	1565,00	1550,00
28/04/03	105	4234,33	799,15	138,53	108,26	625,00	850,00
30/04/03	107	7875,65	345,67	548,48	215,40	1000,00	520,00
02/05/03	109	5824,10	775,62	502,77	394,74	2320,00	5000,00
06/05/03	113	3312,50	1777,78	356,25	256,94	660,00	560,00
08/05/03	115	1811,02	570,87	1312,10	597,35	530,00	350,00
12/05/03	119	9272,36	729,64	921,90	399,20	450,00	545,00

DATA	dias de operação	AGV (mg ácido acet/L)		pH		TDS (mg/L)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
13/01/03	0			7,21			
17/01/03	4	393,60	110,40	7,47	7,90	915,00	653,00
20/01/03	7	86,40	144,00	7,60	8,01	885,00	793,00
22/01/03	9	268,80	220,80	7,72	7,05	903,00	641,00
24/01/03	11	86,40	120,00	7,39	7,78	900,00	802,00
27/01/03	14	62,40	48,00	7,87	8,30	900,00	883,00
29/01/03	16	86,40	76,80	7,30	8,54	1419,00	1031,00
31/01/03	18	369,60	86,40	8,44	8,26	1420,00	1110,00
03/02/03	21	86,40	350,40	8,12	8,60	1499,00	1425,00
05/02/03	23	52,80	120,00	4,51	7,85	2766,00	1507,00
07/01/03	25	268,80	316,80	6,46	6,20	251,00	1718,00
10/02/03	28	76,80	72,00	6,45	5,74	228,00	982,00
12/02/03	30	57,60	182,40	6,10	6,07	362,00	502,00
14/02/03	32	206,40	52,80	6,68	6,73	362,00	442,00
17/02/03	35	192,00	153,60	6,88	6,77	544,00	450,00
19/02/03	37	254,40	216,00	8,10	8,04	865,00	653,00
21/02/03	39	264,00	288,00	7,85	8,40	1188,00	917,00
24/02/03	42	273,60	340,80	8,78	8,98	831,00	1246,00
26/02/03	44	470,40	422,40	7,67	8,45	945,00	1169,00
28/02/03	46	249,60	187,20	7,16	8,63	500,00	826,00
02/03/03	48	225,60	312,00	7,37	8,49	490,00	572,00
06/03/03	52	182,40	196,80	7,45	8,45	413,00	496,00
10/03/03	56	182,40	115,20	7,76	8,53	850,00	732,00
12/03/03	58	81,60	120,00	7,57	8,23	555,00	714,00
13/03/03	59	168,00	134,40	7,46	8,41	550,00	611,00
17/03/03	63	158,40	148,80	7,38	8,15	348,00	451,00
18/03/03	64	408,00	571,20	7,81	8,85	1140,00	1198,00
20/03/03	66	254,40	244,80	8,10	9,02	1165,00	1855,00
24/03/03	70	844,80	182,40	6,81	8,76	1047,00	1146,00
26/03/03	72	374,40	412,80	7,09	8,68	701,00	1066,00
28/03/03	74	216,00	259,20	7,20	8,74	370,00	1181,00
31/03/03	77	600,00	528,00	5,90	8,21	704,00	819,00
02/04/03	79	652,80	379,20	7,81	8,50	5000,00	1995,00
04/04/03	81	796,80	672,00	7,28	8,88	2720,00	2690,00
07/04/03	84	1560,00	840,00	5,94	8,77	1406,00	1846,00
09/04/03	86	1430,40	1233,60	5,51	8,34	1429,00	1565,00
14/04/03	91	672,00	787,20	7,48	8,83	846,00	936,00
16/04/03	93	648,00	801,60	6,80	9,25	716,00	1505,00
19/04/03	96	1761,60	1084,80	5,70	8,86	1060,00	1092,00
22/04/03	99	1872,00	1310,40	5,64	8,65	1144,00	1836,00
24/04/03	101	537,60	393,60	6,95	9,23	903,00	1532,00
28/04/03	105	820,80	561,60	6,66	8,87	793,00	725,00
30/04/03	107	933,60	369,60	6,08	8,60	1026,00	692,00
02/05/03	109	686,40	484,80	7,76	9,76	2660,00	5624,00
06/05/03	113	350,40	288,00	7,33	9,20	664,00	742,00
08/05/03	115	542,40	177,60	7,25	8,78	693,00	666,00
12/05/03	119	552,00	460,80	6,82	8,11	560,00	545,00

DATA	dias de operação	Salinidade (%)		Condutividade (mS/cm)		Turbidez (NTU)		Temperatura (°C)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
13/01/03	0								
17/01/03	4	1,00	0,60	2,17	1,55			28,50	27,50
20/01/03	7	0,90	0,80	2,11	1,88	22,60	59,00	27,30	27,70
22/01/03	9	1,00	0,60	2,15	1,52	10,20	106,00	28,00	28,00
24/01/03	11	1,00	0,80	2,14	1,91	10,40	5,77	27,50	27,00
27/01/03	14	1,00	0,90	2,15	2,10	23,20	10,70	28,00	27,50
29/01/03	16	1,70	1,10	3,38	2,46	34,70	25,40	27,60	27,60
31/01/03	18	1,70	1,20	3,38	2,62	31,00	11,30	27,80	27,70
03/02/03	21	1,80	1,70	3,58	3,39	71,10	15,60	29,50	29,50
05/02/03	23	2,90	1,80	5,32	3,58	46,90	116,00	28,00	27,80
07/01/03	25	0,20	1,90	5,57	3,80	59,40	30,30	28,20	28,20
10/02/03	28	0,00	1,00	5,08	2,18	29,80	8,20	28,70	28,30
12/02/03	30	0,20	0,30	0,80	1,18	37,70	15,00	28,00	27,50
14/02/03	32	0,20	0,30	0,81	0,98	35,00	13,00	29,00	27,50
17/02/03	35	0,40	0,30	1,21	0,99	56,70	44,10	28,10	27,80
19/02/03	37	0,80	0,50	1,92	1,45	20,30	28,10	29,40	28,40
21/02/03	39	1,20	0,90	2,63	2,04	130,00	17,30	26,80	26,50
24/02/03	42	0,90	1,40	1,97	2,97	264,00	37,20	26,30	26,10
26/02/03	44	0,90	1,20	2,10	2,60	106,00	45,60	28,00	27,00
28/02/03	46	0,30	0,80	1,11	1,84	417,00	85,00	28,00	27,00
02/03/03	48	0,30	0,40	1,10	1,27	308,00	112,00	29,70	28,60
06/03/03	52	0,20	0,30	0,89	1,10	656,00	17,00	28,50	27,70
10/03/03	56	0,80	0,60	1,88	1,62	923,00	43,60	29,10	28,20
12/03/03	58	0,40	0,60	1,23	1,58	212,00	330,00	27,10	27,20
13/03/03	59	0,40	0,50	1,22	1,36	975,00	275,00	30,10	28,80
17/03/03	63	0,10	0,30	0,77	1,00	162,00	73,20	27,20	27,00
18/03/03	64	1,20	1,30	2,53	2,66	334,00	49,40	28,90	27,90
20/03/03	66	1,20	2,10	2,59	4,12	3028,00	7,28	26,80	26,50
24/03/03	70	1,10	1,20	2,33	2,54	1930,00	9,00	26,90	26,40
26/03/03	72	0,60	1,10	1,55	2,37	880,00	8,00	26,90	26,50
28/03/03	74	0,20	1,30	0,79	2,81	319,00	17,30	27,30	27,00
31/03/03	77	0,60	0,80	1,56	1,82	3000,00	4,30	27,20	26,50
02/04/03	79	3,90	2,30	7,13	4,43	3525,00	38,90	28,10	27,40
04/04/03	81	2,60	3,10	4,89	5,69	489,00	7,66	27,30	26,50
07/04/03	84	1,50	2,10	3,13	4,10	407,00	21,60	27,80	27,60
09/04/03	86	1,60	1,70	3,16	3,48	852,00	96,30	27,00	26,50
14/04/03	91	0,80	0,90	1,88	2,08	4020,00	322,00	28,80	28,50
16/04/03	93	0,60	1,60	1,60	3,34	297,00	144,00	27,80	27,40
19/04/03	96	1,10	1,10	2,35	2,43	7620,00	60,80	27,80	27,90
22/04/03	99	1,20	2,10	2,54	4,08	1215,00	144,00	26,90	26,30
24/04/03	101	0,80	1,70	2,00	3,40	3310,00	55,90	27,80	27,40
28/04/03	105	0,70	0,60	1,76	1,61	1350,00	151,00	29,20	28,30
30/04/03	107	1,00	0,60	2,27	1,54	2640,00	40,00	27,40	26,60
02/05/03	109	2,40	6,40	4,66	11,06	2860,00	12,20	27,40	27,10
06/05/03	113	0,60	0,70	1,48	1,65	1680,00	67,20	28,50	26,90
08/05/03	115	0,60	0,20	1,52	1,40	572,00	151,20	27,90	27,60
12/05/03	119	0,40	0,40	1,24	1,21	2770,00	190,00	25,80	25,10

DATA	dias de operação	Carga Org. Volumétrica (kgDQO/m3.d)	Carga Biológica (kgDQO/kgSSV.d)	Velocidade Ascensional (m/h)
13/01/03	0	0,486	0,058	0,0053
17/01/03	4	0,775	0,092	0,0057
20/01/03	7	0,729	0,086	0,0070
22/01/03	9	0,344	0,041	0,0048
24/01/03	11	0,281	0,033	0,0044
27/01/03	14	0,443	0,053	0,0043
29/01/03	16	0,329	0,039	0,0038
31/01/03	18	0,390	0,046	0,0044
03/02/03	21	0,483	0,057	0,0049
05/02/03	23	0,461	0,055	0,0039
07/01/03	25	0,237	0,028	0,0037
10/02/03	28	0,414	0,049	0,0036
12/02/03	30	0,336	0,040	0,0035
14/02/03	32	0,254	0,030	0,0043
17/02/03	35	0,288	0,034	0,0043
19/02/03	37	0,134	0,016	0,0050
21/02/03	39	0,787	0,093	0,0059
24/02/03	42	0,641	0,076	0,0055
26/02/03	44	0,488	0,058	0,0051
28/02/03	46	0,564	0,067	0,0055
02/03/03	48	0,337	0,040	0,0060
06/03/03	52	0,981	0,116	0,0057
10/03/03	56	1,052	0,125	0,0064
12/03/03	58	1,015	0,120	0,0063
13/03/03	59	0,891	0,106	0,0067
17/03/03	63	1,324	0,157	0,0072
18/03/03	64	1,732	0,205	0,0109
20/03/03	66	1,978	0,234	0,0118
24/03/03	70	21,953	2,601	0,0126
26/03/03	72	53,486	6,336	0,0126
28/03/03	74	9,680	1,147	0,0124
31/03/03	77	19,352	2,292	0,0133
02/04/03	79	25,785	3,055	0,0127
04/04/03	81	5,399	0,640	0,0101
07/04/03	84	7,999	0,948	0,0135
09/04/03	86	19,192	2,274	0,0134
14/04/03	91	31,228	3,699	0,0128
16/04/03	93	13,358	1,582	0,0202
19/04/03	96	16,529	1,958	0,0202
22/04/03	99	12,564	1,488	0,0230
24/04/03	101	22,099	2,618	0,0273
28/04/03	105	23,096	2,736	0,0294
30/04/03	107	43,695	5,176	0,0299
02/05/03	109	31,677	3,753	0,0293
06/05/03	113	19,101	2,263	0,0311
08/05/03	115	7,056	0,836	0,0210
12/05/03	119	36,126	4,280	0,0210

DATA	dias de operação	% Remoção			Vazão (L/h)	TDH (h)
		DQO (Bruta-Filtr)	DQO (Buta-Bruta)	DQO (Filtr-Filtr)		
13/01/03	0				0,00630	24,44
17/01/03	4	88,6	86,4	23,1	0,00681	22,61
20/01/03	7	80,4	77,5	32,7	0,00830	18,55
22/01/03	9	86,6	42,4	40,3	0,00569	27,07
24/01/03	11	69,0	60,2	38,8	0,00523	29,45
27/01/03	14	81,8	81,5	40,8	0,00516	29,84
29/01/03	16	80,0	70,8	47,4	0,00450	34,22
31/01/03	18	85,1	83,5	65,7	0,00521	29,56
03/02/03	21	85,3	84,1	57,5	0,00581	26,51
05/02/03	23	85,1	61,8	61,7	0,00463	33,26
07/01/03	25	79,5	9,2	49,6	0,00445	34,61
10/02/03	28	92,2	91,2	84,4	0,00428	35,98
12/02/03	30	82,3	72,2	23,6	0,00419	36,75
14/02/03	32	75,1	63,4	59,1	0,00507	30,37
17/02/03	35	65,2	45,3	1,6	0,00507	30,37
19/02/03	37	39,6	15,7	17,6	0,00600	25,67
21/02/03	39	77,9	69,5	28,1	0,00703	21,91
24/02/03	42	86,9	83,7	-16,4	0,00649	23,73
26/02/03	44	86,6	64,4	50,0	0,00609	25,29
28/02/03	46	95,2	95,2	0,0	0,00660	23,33
02/03/03	48	82,8	70,2	-84,2	0,00711	21,66
06/03/03	52	95,8	94,5	88,2	0,00677	22,75
10/03/03	56	92,8	90,7	68,6	0,00767	20,08
12/03/03	58	92,6	85,7	41,1	0,00749	20,56
13/03/03	59	91,1	52,4	-53,8	0,00796	19,35
17/03/03	63	92,0	81,8	34,7	0,00862	17,87
18/03/03	64	95,2	89,1	49,8	0,01300	11,85
20/03/03	66	93,1	88,2	92,0	0,01400	11,00
24/03/03	70	93,4	91,7	20,7	0,01500	10,27
26/03/03	72	96,5	96,4	8,9	0,01500	10,27
28/03/03	74	79,7	78,1	7,8	0,01480	10,41
31/03/03	77	90,3	87,2	46,2	0,01580	9,75
02/04/03	79	92,1	89,0	42,4	0,01510	10,20
04/04/03	81	80,6	77,6	60,8	0,01200	12,83
07/04/03	84	80,6	71,2	55,2	0,01610	9,57
09/04/03	86	91,6	88,9	36,0	0,01600	9,63
14/04/03	91	97,9	95,6	77,6	0,01520	10,13
16/04/03	93	97,5	83,3	93,1	0,02400	6,42
19/04/03	96	87,1	79,9	38,6	0,02400	6,42
22/04/03	99	80,5	74,9	26,4	0,02740	5,62
24/04/03	101	90,4	90,2	75,8	0,03250	4,74
28/04/03	105	97,4	96,7	86,5	0,03500	4,40
30/04/03	107	97,3	93,0	37,7	0,03560	4,33
02/05/03	109	93,2	91,4	49,1	0,03490	4,41
06/05/03	113	92,2	89,2	85,5	0,03700	4,16
08/05/03	115	67,0	27,5	-4,6	0,02500	6,16
12/05/03	119	95,7	90,1	45,3	0,02500	6,16

DATA	dias de operação	Cor (mg/L Pt-Co)		SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)
		Afluente	Efluente	Efluente	Efluente	Efluente
13/01/03	0					
17/01/03	4					
20/01/03	7					
22/01/03	9					
24/01/03	11					
27/01/03	14					
29/01/03	16					
31/01/03	18					
03/02/03	21					
05/02/03	23					
07/01/03	25					
10/02/03	28					
12/02/03	30					
14/02/03	32					
17/02/03	35					
19/02/03	37					
21/02/03	39					
24/02/03	42					
26/02/03	44					
28/02/03	46					
02/03/03	48					
06/03/03	52					
10/03/03	56					
12/03/03	58					
13/03/03	59					
17/03/03	63					
18/03/03	64	1000,0	500,0	112,0	38,0	74,0
20/03/03	66	1500,0	300,0	64,0	26,0	38,0
24/03/03	70	2500,0	120,0	108,0	30,0	78,0
26/03/03	72	3000,0	120,0	50,0	18,0	32,0
28/03/03	74	2000,0	80,0	156,0	82,0	74,0
31/03/03	77	2500,0	100,0	44,0	18,0	26,0
02/04/03	79	1750,0	120,0	112,0	54,0	58,0
04/04/03	81	1200,0	140,0	92,0	38,0	54,0
07/04/03	84	600,0	160,0	78,0	16,0	62,0
09/04/03	86	3000,0	200,0	138,0	40,0	98,0
14/04/03	91	2000,0	160,0	100,0	28,0	72,0
16/04/03	93	2000,0	240,0	248,0	62,0	186,0
19/04/03	96	2500,0	240,0	84,0	14,0	70,0
22/04/03	99	2500,0	600,0	142,0	48,0	94,0
24/04/03	101	2500,0	280,0	98,0	28,0	70,0
28/04/03	105	3000,0	280,0	66,0	16,0	50,0
30/04/03	107	2800,0	240,0	62,0	24,0	38,0
02/05/03	109	8000,0	200,0	150,0	74,0	76,0
06/05/03	113	4000,0	480,0	56,0	20,0	36,0
08/05/03	115	2000,0	300,0	88,0	18,0	70,0
12/05/03	119	4800,0	560,0	72,0	14,0	58,0

10.3 - Resultados das análises de monitoramento do reator anaeróbio

DATA	dias de operação	AGV (mg ácido acet/L)		pH		TDS (mg/L)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
13/01/03	0			7,21			
17/01/03	4	393,60	96,00	7,47	7,52	915,00	727,00
20/01/03	7	86,40	321,60	7,60	8,20	885,00	1018,00
22/01/03	9	268,80	91,20	7,72	8,10	903,00	831,00
24/01/03	11	86,40	230,40	7,39	8,11	900,00	871,00
27/01/03	14	62,40	124,80	7,87	9,00	900,00	916,00
29/01/03	16	86,40	57,60	7,30	8,85	1419,00	951,00
31/01/03	18	369,60	268,80	8,44	9,26	1420,00	1404,00
03/02/03	21	86,40	100,80	8,12	8,47	1499,00	1474,00
05/02/03	23	52,80	120,00	4,51	7,93	2766,00	1539,00
07/01/03	25	268,94	57,60	6,46	6,35	251,00	1739,00
10/02/03	28	76,80	144,00	6,45	5,80	228,00	731,00
12/02/03	30	57,60	48,00	6,10	6,22	362,00	393,00
14/02/03	32	206,40	172,80	6,68	7,25	362,00	392,00
17/02/03	35	192,00	76,80	6,88	7,10	544,00	469,00
19/02/03	37	254,40	148,80	8,10	8,04	865,00	704,00
21/02/03	39	264,00	288,00	7,85	8,45	1188,00	1092,00
24/02/03	42	273,60	312,00	8,78	8,92	831,00	1348,00
26/02/03	44	470,40	220,80	7,67	8,49	945,00	1140,00
28/02/03	46	249,60	240,00	7,16	8,58	500,00	763,00
02/03/03	48	225,60	220,80	7,37	8,43	490,00	531,00
06/02/03	52	182,40	76,80	7,45	8,40	413,00	481,00
10/02/03	56	182,40	144,00	7,76	8,44	850,00	760,00
12/03/03	58	81,60	124,80	7,57	8,46	555,00	698,00
13/03/03	59	168,00	196,80	7,46	8,57	550,00	577,00
17/03/02	63	158,40	144,00	7,38	8,38	348,00	405,00
18/03/03	64	408,00	532,80	7,81	7,91	1140,00	801,00
20/03/03	66	254,40	216,00	8,10	8,55	1165,00	1140,00
24/03/03	70	844,80	484,80	6,81	8,76	1047,00	1113,00
26/03/03	72	374,40	960,00	7,09	7,99	701,00	1128,00
28/03/03	74	216,00	120,00	7,20	8,32	370,00	1648,00
31/03/03	77	600,00	643,20	5,90	6,47	704,00	822,00
02/04/03	79	652,80	1104,00	7,81	8,02	5000,00	2274,00
04/04/03	81	796,80	1166,40	7,28	8,34	2720,00	2374,00
07/04/03	84	1560,00	1046,40	5,94	8,36	1406,00	1630,00
09/04/03	86	1430,40	1224,00	5,51	7,94	1429,00	1437,00
14/04/03	91	672,00	600,00	7,48	8,98	846,00	1338,00
16/04/03	93	648,00	739,20	6,80	5,80	716,00	752,00
19/04/03	96	1761,60	1684,80	5,70	5,70	1060,00	1013,00
22/04/03	99	1872,00	1224,00	5,64	5,97	1144,00	1096,00
24/04/03	101	537,60	504,00	6,95	8,73	903,00	1539,00
28/04/03	105	820,80	364,80	6,66	7,67	793,00	810,00
30/04/03	107	933,60	336,00	6,08	8,59	1026,00	673,00
02/05/03	109	686,40	364,80	7,76	8,88	2660,00	1107,00
06/05/03	113	350,40	340,80	7,33	9,24	664,00	957,00
08/05/03	115	542,40	249,60	7,25	8,73	693,00	678,00
12/05/03	119	552,00	364,80	6,82	8,53	560,00	561,00

DATA	dias de operação	DQO (mg/L)				Alcalinidade (mg CaCO3/L)	
		Afluente	AF filtrado	Efluente	Ef filtrado	Afluente	Efluente
13/01/03	0	495,30				200,00	
17/01/03	4	730,24	108,59	523,24	180,52	180,00	340,00
20/01/03	7	563,31	163,76	350,13	210,27	200,00	170,00
22/01/03	9	387,80	86,76	154,20	61,93	250,00	240,00
24/01/03	11	345,06	175,02	152,91	90,31	180,00	220,00
27/01/03	14	551,42	169,62	98,70	80,67	200,00	225,00
29/01/03	16	469,14	178,72	125,81	124,04	350,00	240,00
31/01/03	18	474,90	208,51	110,45	95,69	350,00	360,00
03/02/03	21	533,62	184,70	84,62	68,34	2250,00	2900,00
05/02/03	23	638,22	249,13	101,11	83,04	2500,00	1420,00
07/01/03	25	341,24	138,46	205,63	78,05	20,00	30,00
10/02/03	28	620,98	310,11	118,30	81,55	30,00	10,00
12/02/03	30	514,03	118,86	106,00	86,13	30,00	10,00
14/02/03	32	322,02	196,01	105,22	88,25	30,00	40,00
17/02/03	35	364,66	128,92	139,76	80,72	20,00	20,00
19/02/03	37	143,76	105,45	118,88	67,54	175,00	100,00
21/02/03	39	717,92	220,83	88,75	63,75	335,00	250,00
24/02/03	42	634,06	71,26	98,63	72,46	1230,00	1200,00
26/02/03	44	514,09	137,85	86,82	77,68	250,00	275,00
28/02/03	46	548,28		47,90	47,90	125,00	180,00
02/03/03	48	304,27	28,44	69,24	34,44	135,00	145,00
06/02/03	52	929,56	334,61	59,34	33,31	150,00	140,00
10/02/03	56	880,00	201,48	56,67	49,63	205,00	160,00
12/03/03	58	869,80	108,82	96,77	57,13	115,00	110,00
13/03/03	59	718,21	41,45	65,36	31,09	100,00	110,00
17/03/02	63	985,81	121,54	98,25	94,98	65,00	85,00
18/03/03	64	854,68	81,83	49,17	28,26	490,00	205,00
20/03/03	66	906,61	778,44	107,30	54,64	1850,00	1500,00
24/03/03	70	9391,10	782,18	620,22	589,11	270,00	315,00
26/03/03	72	22880,00	884,90	556,85	476,94	650,00	750,00
28/03/03	74	4197,00	924,34	569,59	399,71	400,00	2400,00
31/03/03	77	7859,12	1414,99	735,60	696,39	620,00	415,00
02/04/03	79	10957,26	1502,91	656,41	465,64	1250,00	535,00
04/04/03	81	2886,80	1431,20	391,05	316,33	660,00	620,00
07/04/03	84	3187,88	1379,01	718,36	417,60	450,00	1235,00
09/04/03	86	7696,95	1011,36	877,22	676,37	990,00	1135,00
14/04/03	91	13183,81	1252,73	397,67	302,99	400,00	605,00
16/04/03	93	3571,43	1294,07	687,69	613,60	575,00	600,00
19/04/03	96	4419,21	930,75	721,52	602,76	1280,00	705,00
22/04/03	99	2942,24	780,24	778,79	610,97	1200,00	1000,00
24/04/03	101	4363,21	1726,42	284,59	210,69	1565,00	1420,00
28/04/03	105	4234,33	799,15	302,71	244,66	625,00	750,00
30/04/03	107	7875,65	345,67	341,23	277,20	1000,00	545,00
02/05/03	109	5824,10	775,62	784,63	566,48	2320,00	1875,00
06/05/03	113	3312,50	1777,78	441,67	275,00	660,00	805,00
08/05/03	115	1811,02	570,87	419,47	354,69	530,00	480,00
12/05/03	119	9272,36	729,64	664,22	334,45	450,00	385,00

DATA	dias de operação	Salinidade (%)		Condutividade (mS/cm)		Turbidez (NTU)		Temperatura (°C)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
13/01/03	0								
17/01/03	4	1,00	1,30	2,17	2,64			28,50	27,50
20/01/03	7	0,90	1,10	2,11	2,43	22,60	87,00	27,30	27,70
22/01/03	9	1,00	0,90	2,15	1,98	10,20	50,00	28,00	28,00
24/01/03	11	1,00	0,90	2,14	2,07	10,40	25,90	27,50	27,00
27/01/03	14	1,00	1,00	2,15	2,18	23,20	4,79	28,00	27,50
29/01/03	16	1,70	1,00	3,38	2,27	34,70	15,90	27,60	27,30
31/01/03	18	1,70	1,70	3,38	3,34	31,00	12,80	27,80	27,40
03/02/03	21	1,80	1,70	3,58	3,50	71,10	10,20	29,50	29,50
05/02/03	23	2,90	1,90	5,32	3,66	46,90	4,36	28,00	28,30
07/01/03	25	0,20	2,00	5,57	3,86	59,40	55,40	28,20	28,20
10/02/03	28	0,00	0,60	5,08	1,62	29,80	21,00	28,70	28,20
12/02/03	30	0,20	0,20	0,80	0,87	37,70	16,20	28,00	27,50
14/02/03	32	0,20	0,20	0,81	0,87	35,00	10,00	28,00	27,50
17/02/03	35	0,40	0,30	1,21	1,04	56,70	8,45	28,10	27,90
19/02/03	37	0,80	0,60	1,92	1,57	20,30	9,72	29,40	28,60
21/02/03	39	1,20	1,10	2,63	2,42	130,00	11,80	26,80	26,60
24/02/03	42	0,90	1,60	1,97	3,21	264,00	8,54	26,30	26,10
26/02/03	44	0,90	1,20	2,10	2,53	106,00	6,86	28,00	26,50
28/02/03	46	0,30	0,70	1,11	1,69	417,00	4,00	29,00	27,50
02/03/03	48	0,30	0,40	1,10	1,18	308,00	4,00	29,70	28,50
06/02/03	52	0,20	0,30	0,89	1,07	656,00	3,00	28,50	27,80
10/02/03	56	0,80	0,70	1,88	1,68	923,00	2,88	29,10	28,40
12/03/03	58	0,40	0,60	1,23	1,55	212,00	6,30	27,10	26,80
13/03/03	59	0,40	0,40	1,22	1,28	975,00	6,39	30,10	29,00
17/03/02	63	0,10	0,20	0,77	0,90	162,00	2,83	27,20	26,90
18/03/03	64	1,20	0,70	2,53	1,78	334,00	5,22	28,90	27,80
20/03/03	66	1,20	1,20	2,59	2,52	3028,00	5,75	26,80	27,60
24/03/03	70	1,10	1,10	2,33	2,47	1930,00	5,00	26,90	26,20
26/03/03	72	0,60	1,20	1,55	2,50	880,00	5,00	26,90	26,90
28/03/03	74	0,20	3,10	0,79	5,69	319,00	23,30	27,30	26,90
31/03/03	77	0,60	0,80	1,56	1,82	3000,00	12,80	27,20	26,50
02/04/03	79	3,90	2,60	7,13	4,97	3525,00	40,80	28,10	27,20
04/04/03	81	2,60	2,80	4,89	5,29	489,00	7,88	27,30	26,40
07/04/03	84	1,50	1,80	3,13	3,62	407,00	20,20	27,80	27,50
09/04/03	86	1,60	1,60	3,16	3,19	852,00	18,50	27,00	26,90
14/04/03	91	0,80	1,40	1,88	2,97	4020,00	11,20	28,80	28,20
16/04/03	93	0,60	0,70	1,60	1,67	297,00	35,90	27,80	27,20
19/04/03	96	1,10	1,00	2,35	2,42	7620,00	22,40	27,80	27,50
22/04/03	99	1,20	1,10	2,54	2,42	1215,00	20,70	26,90	26,40
24/04/03	101	0,80	1,70	2,00	3,41	3310,00	50,50	27,80	27,30
28/04/03	105	0,70	0,70	1,76	1,79	1350,00	66,20	29,20	28,10
30/04/03	107	1,00	0,60	2,27	1,49	2640,00	26,10	27,40	26,70
02/05/03	109	2,40	1,10	4,66	2,38	2860,00	42,50	27,40	26,90
06/05/03	113	0,60	0,90	1,48	2,12	1680,00	58,80	28,50	27,50
08/05/03	115	0,60	0,60	1,52	1,51	572,00	18,90	27,90	27,60
12/05/03	119	0,40	0,40	1,24	1,24	2770,00	34,20	25,80	25,60

DATA	dias de operação	% Remoção			Vazão (L/h)	TDH (h)
		DQO (Bruta-Filtr)	DQO (Buta-Bruta)	DQO (Filtr-Filtr)		
13/01/03	0				0,0067	25,67
17/01/03	4	75,3	28,3	-66,2	0,00500	34,40
20/01/03	7	62,7	37,8	-28,4	0,00556	30,94
22/01/03	9	84,0	60,2	28,6	0,00512	33,59
24/01/03	11	73,8	55,7	48,4	0,00563	30,55
27/01/03	14	85,4	82,1	52,4	0,00431	39,91
29/01/03	16	73,6	73,2	30,6	0,00417	41,25
31/01/03	18	79,9	76,7	54,1	0,00400	43,00
03/02/03	21	87,2	84,1	63,0	0,00504	34,13
05/02/03	23	87,0	84,2	66,7	0,00623	27,61
07/01/03	25	77,1	39,7	43,6	0,00509	33,79
10/02/03	28	86,9	80,9	73,7	0,00437	39,36
12/02/03	30	83,2	79,4	27,5	0,00454	37,89
14/02/03	32	72,6	67,3	55,0	0,00431	39,91
17/02/03	35	77,9	61,7	37,4	0,00480	35,83
19/02/03	37	53,0	17,3	36,0	0,00735	23,40
21/02/03	39	91,1	87,6	71,1	0,00877	19,61
24/02/03	42	88,6	84,4	-1,7	0,00750	22,93
26/02/03	44	84,9	83,1	43,6	0,00790	21,77
28/02/03	46	91,3	91,3	0,0	0,00812	21,18
02/03/03	48	88,7	77,2	-21,1	0,00834	20,62
06/02/03	52	96,4	93,6	90,0	0,00804	21,39
10/02/03	56	94,4	93,6	75,4	0,00852	20,19
12/03/03	58	93,4	88,9	47,5	0,00859	20,02
13/03/03	59	95,7	90,9	25,0	0,00922	18,66
17/03/02	63	90,4	90,0	21,9	0,00890	19,33
18/03/03	64	96,7	94,2	65,5	0,01350	12,74
20/03/03	66	94,0	88,2	93,0	0,01590	10,82
24/03/03	70	93,7	93,4	24,7	0,01440	11,94
26/03/03	72	97,9	97,6	46,1	0,01550	11,10
28/03/03	74	90,5	86,4	56,8	0,01910	9,01
31/03/03	77	91,1	90,6	50,8	0,01590	10,82
02/04/03	79	95,8	94,0	69,0	0,01770	9,72
04/04/03	81	89,0	86,5	77,9	0,01610	10,68
07/04/03	84	86,9	77,5	69,7	0,01760	9,77
09/04/03	86	91,2	88,6	33,1	0,01760	9,77
14/04/03	91	97,7	97,0	75,8	0,01720	10,00
16/04/03	93	82,8	80,7	52,6	0,02500	6,88
19/04/03	96	86,4	83,7	35,2	0,02400	7,17
22/04/03	99	79,2	73,5	21,7	0,02650	6,49
24/04/03	101	95,2	93,5	87,8	0,04150	4,14
28/04/03	105	94,2	92,9	69,4	0,03200	5,38
30/04/03	107	96,5	95,7	19,8	0,04020	4,28
02/05/03	109	90,3	86,5	27,0	0,02870	5,99
06/05/03	113	91,7	86,7	84,5	0,03000	5,73
08/05/03	115	80,4	76,8	37,9	0,03400	5,06
12/05/03	119	96,4	92,8	54,2	0,03490	4,93

DATA	dias de operação	Carga Org. Volumétrica (kgDQO/m3.d)	Carga Biológica (kgDQO/kgSSV.d)	Velocidade Ascensional (m/h)
13/01/03	0	0,463	0,021	0,0047
17/01/03	4	0,509	0,023	0,0035
20/01/03	7	0,437	0,020	0,0039
22/01/03	9	0,277	0,013	0,0036
24/01/03	11	0,271	0,012	0,0040
27/01/03	14	0,332	0,015	0,0030
29/01/03	16	0,273	0,013	0,0029
31/01/03	18	0,265	0,012	0,0028
03/02/03	21	0,375	0,017	0,0036
05/02/03	23	0,555	0,025	0,0044
07/01/03	25	0,242	0,011	0,0036
10/02/03	28	0,379	0,017	0,0031
12/02/03	30	0,326	0,015	0,0032
14/02/03	32	0,194	0,009	0,0030
17/02/03	35	0,244	0,011	0,0034
19/02/03	37	0,147	0,007	0,0052
21/02/03	39	0,879	0,040	0,0062
24/02/03	42	0,664	0,030	0,0053
26/02/03	44	0,567	0,026	0,0056
28/02/03	46	0,621	0,028	0,0057
02/03/03	48	0,354	0,016	0,0059
06/02/03	52	1,043	0,048	0,0057
10/02/03	56	1,046	0,048	0,0060
12/03/03	58	1,043	0,048	0,0061
13/03/03	59	0,924	0,042	0,0065
17/03/02	63	1,224	0,056	0,0063
18/03/03	64	1,610	0,074	0,0095
20/03/03	66	2,011	0,092	0,0112
24/03/03	70	18,870	0,865	0,0102
26/03/03	72	49,485	2,270	0,0109
28/03/03	74	11,185	0,513	0,0135
31/03/03	77	17,436	0,800	0,0112
02/04/03	79	27,062	1,241	0,0125
04/04/03	81	6,485	0,297	0,0114
07/04/03	84	7,829	0,359	0,0124
09/04/03	86	18,902	0,867	0,0124
14/04/03	91	31,641	1,451	0,0121
16/04/03	93	12,458	0,571	0,0176
19/04/03	96	14,799	0,679	0,0169
22/04/03	99	10,879	0,499	0,0187
24/04/03	101	25,266	1,159	0,0293
28/04/03	105	18,907	0,867	0,0226
30/04/03	107	44,177	2,026	0,0283
02/05/03	109	23,323	1,070	0,0202
06/05/03	113	13,866	0,636	0,0212
08/05/03	115	8,592	0,394	0,0240
12/05/03	119	45,154	2,071	0,0246

DATA	dias de operação	Cor (mg/L Pt-Co)		SST (mg/L)	SSF (mg/L)	SSV (mg/L)
		Afluente	Efluente	Efluente	Efluente	Efluente
13/01/03	0					
17/01/03	4					
20/01/03	7					
22/01/03	9					
24/01/03	11					
27/01/03	14					
29/01/03	16					
31/01/03	18					
03/02/03	21					
05/02/03	23					
07/01/03	25					
10/02/03	28					
12/02/03	30					
14/02/03	32					
17/02/03	35					
19/02/03	37					
21/02/03	39					
24/02/03	42					
26/02/03	44					
28/02/03	46					
02/03/03	48					
06/02/03	52					
10/02/03	56					
12/03/03	58					
13/03/03	59					
17/03/02	63					
18/03/03	64	1000,0	70,0	40,0	10,0	30,0
20/03/03	66	1500,0	100,0	54,0	14,0	40,0
24/03/03	70	2500,0	80,0	66,0	24,0	42,0
26/03/03	72	3000,0	80,0	84,0	28,0	56,0
28/03/03	74	2000,0	120,0	108,0	38,0	70,0
31/03/03	77	2500,0	60,0	56,0	10,0	46,0
02/04/03	79	1750,0	200,0	138,0	48,0	90,0
04/04/03	81	1200,0	80,0	104,0	18,0	86,0
07/04/03	84	600,0	140,0	104,0	14,0	90,0
09/04/03	86	3000,0	80,0	90,0	26,0	64,0
14/04/03	91	2000,0	60,0	52,0	12,0	40,0
16/04/03	93	2000,0	160,0	58,0	10,0	48,0
19/04/03	96	2500,0	60,0	66,0	10,0	56,0
22/04/03	99	2500,0	80,0	90,0	20,0	70,0
24/04/03	101	2500,0	400,0	76,0	20,0	56,0
28/04/03	105	3000,0	400,0	74,0	18,0	56,0
30/04/03	107	2800,0	280,0	70,0	18,0	52,0
02/05/03	109	8000,0	240,0	86,0	26,0	60,0
06/05/03	113	4000,0	400,0	74,0	18,0	56,0
08/05/03	115	2000,0	250,0	44,0	18,0	26,0
12/05/03	119	4800,0	240,0	42,0	8,0	34,0

CAPÍTULO 11.0

CURRICULUM VITAE

A autora dessa dissertação nasceu em Recife, Pernambuco, Brasil. Onde recebeu a educação básica. Foi aluna de iniciação científica na Universidade Católica de Pernambuco com o projeto: “Sorção de cromo contido no lodo crômico em solos de diferentes texturas”. Participou em outubro de 2000, do XL Congresso Brasileiro de Química, com a apresentação do trabalho feito durante a iniciação científica. Obteve o grau de Química Industrial na mesma universidade no fim do primeiro semestre do ano de 1999. No segundo semestre de 1999 participou do curso de Extensão em Bioquímica, promovido pelo Departamento de Bioquímica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Concluiu o curso de pós-graduação *latu-sensu* em Gestão e Controle Ambiental pela Escola Politécnica de Pernambuco, no ano de 2000. Em março de 2001 iniciou seus estudos no Mestrado em Engenharia Civil, área de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, na UFPE.

Trabalhos gerados pela dissertação

MENDONÇA, M. C. M; KATO, M.; FLORENCIO, L. Caracterização e tratabilidade de resíduos líquidos gerados em terminais de armazenamento de derivados de petróleo. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2003. Joinville. **Anais....**Santa Catarina. 2003. CD.

MENDONÇA, M. C. M; KATO, M.; FLORENCIO, L. Aspectos operacionais e tratamento dos resíduos líquidos em terminais de armazenamento de derivados de petróleo. In: I CONGRESSO PESQUISA & DESENVOLVIMENTO III REUNIÃO DE AVALIAÇÃO DOS PROGRAMAS DE FORMAÇÃO DE RECURSOS HUMANOS (PRH 26 E PRH 28) PARA O SETOR PETRÓLEO E GÁS DA UFPE, 2003. Pernambuco. **Anais....** Recife, 2003. p. 23-29.

MENDONÇA, M. C. M; KATO, M.; FLORENCIO, L. Avaliação do uso de reator UASB para o tratamento de efluentes gerados em terminais de armazenamento de derivados de petróleo. In: XI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2004, Natal. **Anais...** Rio Grande do Norte, 2004. CD.