



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA DE LODO DE ESGOTO  
SANITÁRIO E ÓLEO LUBRIFICANTE**

**TESE DE DOUTORADO**

**Franklin Eugênio Moura**

**Campina Grande – PB  
2006**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA DE LODO DE ESGOTO  
SANITÁRIO E ÓLEO LUBRIFICANTE**

*Franklin Eugênio Moura*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de doutor em Engenharia de Processos.

**Orientadores: Prof. Dr. Shiva Prasad  
Prof. Dr. Valderi Duarte Leite**

Campina Grande – PB  
2006

UFCC - BIBLIOTECA - 01-00-01	
541	08-03-04

**UFCC**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

M929b Moura, Franklin Eugênio  
 2006 Biodegradação aeróbica de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante/  
 Franklin Eugênio Moura. — Campina Grande, 2006.  
 96f. il.

Inclui bibliografia.  
 Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de  
 Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
 Orientadores: Shiva Prasad e Valderi Duarte Leite.

1— Lodo de Esgoto Sanitário 2— Biodegradação 3— Óleo Lubrificante 1—  
 Título

CDU 628.336.3

**BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA DE LODO DE ESGOTO  
SANITÁRIO E ÓLEO LUBRIFICANTE**

**FRANKLIN EUGÊNIO MOURA**

**BANCA EXAMINADORA:**

UFCG

*Shiva Prasad*

Prof. Dr. Shiva Prasad (UFCG-CCT-DEQ)  
Orientador

*Valderi Duarte Leite*

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite (UEPB-CCT-DQ)  
2º Orientador

*José Carlos Oliveira Santos*

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos (UEPB-CCT-DQ)  
Examinador externo

*Marta Maria da Conceição*

Profa. Dra. Marta Maria da Conceição (UFRN-CCET-DQ)  
Examinadora Externa

*Flávio Luiz Honorato da Silva*

Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (UFCG-CCT-DEQ)  
Examinador interno

*Crislene Rodrigues da Silva Moraes*

Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes (UFCG-CCT-DEMA)  
Examinadora interna

À minha família, em especial a minha esposa Elânia, pela esperança, apóio e fidelidade durante todos os momentos da minha vida acadêmica principalmente nos momentos mais difíceis.

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Aos Profs. Shiva Prasad e Valderi Duarte Leite pela orientação, amizade, incentivo e compreensão principalmente durante os momentos mais cruciais da realização deste trabalho;
- ✓ A profa. Dra. Crislene Rodrigues de Santos Moraes, pelas sugestões, discussões e amizade adquirida durante esta longa caminhada, que foram de grande contribuição para realização deste trabalho;
- ✓ Ao Laboratório de Pesquisa em Saneamento Ambiental (EXTRABES), por ter cedido suas estruturas e equipamentos, que foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.
- ✓ Ao Laboratório de LTM da UFPB, pelas análises térmicas;
- ✓ Ao Laboratório de Química Analítica da UFPE, pela análise Elementar e de Espectroscopia na Região do Infravermelho;
- ✓ Aos colegas de pós-graduação em Engenharia de Processo, pela saudável convivência;
- ✓ Aos amigos que ajudaram diretamente na realização deste trabalho, principalmente a Aldre pelo apoio e motivação fornecida diariamente durante o desenvolvimento experimental.
- ✓ A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	
Lista de Siglas	
Resumo	
Abstract	
CAPITULO I	
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivo Geral.....	4
CAPITULO II	
2. Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Petróleo.....	6
2.1.1. Propriedades Físico e Química do Petróleo e seus Derivados.....	7
2.2. Óleo Lubrificante.....	9
2.2.1. Óleo Lubrificante Usado.....	12
2.2.2. Poluição por Derrames de Óleo Lubrificante Usado.....	13
2.3. Aspectos Toxicológicos dos Hidrocarbonetos de Petróleo.....	14
2.4. Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo.....	17
2.5. Fatores Físicos e Químicos que Influenciam o Processo de Biodegradação.	22
2.6. Surfactante.....	23
2.7. Modelamento Cinético.....	26
2.8. Lodo de Esgoto Sanitário.....	27
2.8.1. Aplicação do Lodo Gerado.....	29
2.9. Processos Aeróbio.....	33
2.9.1. Reatores Aeróbios e suas aplicações.....	35
CAPÍTULO III	
3. Material e Métodos.....	36
3.1. Ensaio de Biodegradação.....	36
3.2. Formação do Substrato.....	37
3.3. Alimentação dos Reatores.....	38
3.4. Procedimentos Analíticos.....	39
3.4.1. Análise Físico-Química.....	40

3.4.2. Análise Elementar.....	40
3.4.3. Análise Térmica.....	40
3.4.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	41
CAPÍTULO IV	
4. Resultados e Discussões.....	42
4.1. Primeira Etapa.....	42
4.1.1. Análises Físico-Químicas.....	42
4.1.1.1. Caracterização Físico-Química do Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante.....	42
4.1.1.2. Análise Físico-Química dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado Presente nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> E R <sub>3</sub> .....	44
4.1.1.3. Parâmetros cinéticos .....	46
4.1.1.4. Análise Elementar do Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e surfactante.....	48
4.1.1.5. Análise Elementar dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado Presente nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> E R <sub>3</sub> .....	49
4.1.2. Análise Térmica.....	50
4.1.2.1. Análise Termogravimétrica do Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante.....	51
4.1.2.2. Análise Térmica dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizados.....	53
4.1.2.3. Análise Calorimétrica das Amostras de Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante.....	63
4.1.2.4. Análise Calorimétrica das Amostras dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado.....	63
4.1.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	64
4.1.3.1. Análise Espectrométrica de Absorção na Região do Infravermelho da Amostra do Lodo de Esgoto, Óleo Lubrificante, Surfactante e dos Substratos e Resíduos Presentes nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	65
4.2. Segunda Etapa.....	69
4.2.1. Análise Físico-Química.....	69
4.2.1.1. Análise Físico-Química dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado.....	69

4.2.1.2. Parâmetros Cinéticos.....	71
4.2.1.3. Análise Elementar dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Biodegradável Presentes nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	72
4.2.2. Análise Térmica.....	74
4.2.2.1. Análise Térmica dos Substratos e dos Resíduos Contidos nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	74
4.2.2.2. Análise Calorimétrica das Amostras dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	81
4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	84
4.2.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Substratos e Resíduos Parcialmente Bioestabilizado nos Reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	84
CAPÍTULO V	
5. Considerações Finais.....	87
5.1. Conclusões.....	87
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	88
CAPÍTULO VI	
6. Referências.....	89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Principais componentes presentes nos óleos lubrificantes de origem mineral.....	10
<b>Tabela 2.2:</b> Hidrocarbonetos de petróleo oxidados por diferentes espécies de bactérias.....	19
<b>Tabela 2.3:</b> Fatores físicos e químicos que afetam o processo de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo.....	22
<b>Tabela 2.4:</b> Principais grupos de surfactantes de origem natural e sintética.....	25
<b>Tabela 2.5:</b> Volume de esgoto coletado por dia no Brasil, total e com tratamento.....	32
<b>Tabela 2.6:</b> Principais destinos do lodo gerado no Brasil e por região....	33
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros operacionais aplicados aos reatores.....	37
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros físico e químico do lodo de esgoto sanitário (LES), óleo lubrificante (OL) e surfactante.....	43
<b>Tabela 4.2:</b> Caracterização físico e química dos substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado presente nos reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ .	44
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros cinéticos dos três diferentes tipos de substratos presente nos reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ .....	47
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados da análise elementar do lodo de esgoto sanitário (LES), óleo lubrificante (OL) e surfactante.....	48
<b>Tabela 4.5:</b> Dados da análise elementar dos substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado presente nos reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ .....	49
<b>Tabela 4.6:</b> Dados da decomposição térmica do lodo de esgoto (LES), óleo lubrificante (OL) e surfactante.....	50
<b>Tabela 4.7:</b> Dados da decomposição térmica do substrato e do resíduo presente no reator $R_1$ .....	53
<b>Tabela 4.8:</b> Dados da decomposição térmica do substrato e do resíduo presente no reator $R_2$ .....	56
<b>Tabela 4.9:</b> Dados da decomposição térmica do substrato e do resíduo presente no reator $R_3$ . ....	59
<b>Tabela 4.10:</b> Caracterização físico e química dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ . ....	69

<b>Tabela 4.11:</b> Parâmetros cinéticos dos três diferentes tipos de substratos presentes nos reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ .....	72
<b>Tabela 4.12:</b> Análise elementar dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ .....	73
<b>Tabela 4.13:</b> Dados da decomposição térmica do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator $R_1$ .....	74
<b>Tabela 4.14:</b> Dados da decomposição térmica do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator $R_2$ .....	77
<b>Tabela 4.15:</b> Dados da decomposição térmica do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator $R_3$ .....	79

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Principais estruturas moleculares dos óleos lubrificantes.....	<b>11</b>
<b>Figura 2.2:</b> Metabolismo microbiano da quebra de anel aromático pelo caminho ORTO e META.....	<b>21</b>
<b>Figura 2.3:</b> Representação esquemática dos processos metabólicos num ambiente aeróbio.....	<b>28</b>
<b>Figura 3.1:</b> Foto dos reatores aplicados durante a pesquisa experimental.....	<b>36</b>
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma de alimentação dos reatores.....	<b>38</b>
<b>Figura 3.3:</b> Fluxograma do procedimento analítico aplicado.....	<b>39</b>
<b>Figura 4.1:</b> Variação temporal da concentração de DQO, dos substratos dos reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	<b>46</b>
<b>Figura 4.2:</b> Curva TG/DTG da amostra de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante.....	<b>51</b>
<b>Figura 4.3:</b> Curvas de (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R <sub>1</sub> .....	<b>54</b>
<b>Figura 4.4:</b> Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado presente no reator R <sub>2</sub> .....	<b>57</b>
<b>Figura 4.5:</b> Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo presente no reator R <sub>3</sub> .....	<b>60</b>
<b>Figura 4.6:</b> Curvas DSC do óleo lubrificante (OL), lodo de esgoto sanitário (LES) e do surfactante (SURF).....	<b>62</b>
<b>Figura 4.7:</b> Curvas DSC dos Substratos e dos resíduos presente nos reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	<b>64</b>
<b>Figura 4.8:</b> Espectro na região do infravermelho da amostra de lodo de esgoto, óleo lubrificante e surfactante.....	<b>65</b>
<b>Figura 4.9:</b> Espectro na região do infravermelho da amostras de OL, SURF, LES e dos substratos e resíduos presente nos reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	<b>67</b>
<b>Figura 4.10:</b> Decaimento da matéria orgânica (DQO) dos substratos presentes nos reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	<b>71</b>
<b>Figura 4.11:</b> Curva (a) TG, (b) DTG do substrato e do resíduo presente no reator R <sub>1</sub> .....	<b>75</b>

<b>Figura 4.12:</b> Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R <sub>2</sub> .....	<b>78</b>
<b>Figura 4.13:</b> Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator R <sub>3</sub> .....	<b>80</b>
<b>Figura 4.14:</b> Curvas DSC dos Substratos e dos resíduos presentes nos reatores (a) R <sub>1</sub> , (b) R <sub>2</sub> e (c) R <sub>3</sub> .....	<b>82</b>
<b>Figura 4.15:</b> Espectro do infravermelho do lodo de esgoto, óleo lubrificante, surfactante e dos substratos e resíduos parcialmente bioestabilizados nos reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> e R <sub>3</sub> .....	<b>85</b>

## LISTA DE SIGLAS

C – Carbono

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

H – Hidrogênio

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

KBr – Brometo de Potássio

LES – Lodo de Esgoto Sanitário

N – Nitrogênio

O – Oxigênio

OL – Óleo Lubrificante

PVC – Poli Cloreto de Vinila

R – Reator

$R^2$  – Coeficiente de Correlação

S – Enxofre

ST – Sólidos Totais

STF – Sólidos Totais Fixos

STV – Sólidos Totais Voláteis

SURF - Surfactante

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes

TG – Termogravimetria

UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo

## RESUMO

Os descartes discriminatórios de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante automotivo usado é um fato evidente e de grande preocupação entre os cientistas, haja vista os graves problemas que ele pode provocar quando em contato com sistemas aquáticos e terrestres. Neste trabalho foi estudado o processo de biodegradação aeróbia da mistura de óleo lubrificante e lodo de esgoto sanitário em reatores de batelada. Para realização da pesquisa foram construídos, instalados e monitorados três reatores com capacidade unitária de 8 litros. Os reatores foram alimentados com lodo de esgoto sanitário e substrato formado por diferentes concentrações de óleo lubrificante e surfactante. O sistema operacional foi monitorado durante um período de 65 dias. Os parâmetros monitorados foram os físico-químicos, térmicos (TG/DTG/DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise elementar. Os resultados obtidos confirmaram que o tratamento biológico aeróbio aplicado ocasionou redução na matéria orgânica superior a 52% nas amostras presente em todos os reatores durante a primeira etapa. Já durante a segunda etapa ocorreram reduções superiores a 81% nas amostras presente nos reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> e de 58% no reator R<sub>3</sub>. Também houveram reduções de enxofre contido na mistura contida nos reatores R1, R2 e R3 de 62%; 24% e 13% respectivamente durante a primeira etapa da pesquisa. Durante a segunda etapa ocorreu remoção de 100% do enxofre contido na mistura ocasionada provavelmente pela presença de bactérias capazes de sintetizar enxofre. Ocorreram modificações significativas no comportamento térmico da mistura devido o aumento na estabilidade térmica provocado pela redução na matéria orgânica.

## **ABSTRACT**

The used oil discard is an evident fact of great worry considering the serious problems it can provoke when comes in contact with aquatic and terrestrial systems. Aerobic biodegradation of lubricant oil with sanitary sewage sludge in batch reactors was studied in the present work. For performing this work, three cylindrical reactors of 8 L capacity each, equipped with an aeration system of air flow rate  $45 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  and an agitation system of rotation capacity 90 rpm were constructed, installed and monitored. The reactors were loaded with substrate containing different proportions of sanitary sewage sludge, lubricant oil and surfactant. The operational system was monitored for a period of 65 days. The monitoring process consisted in determination of physicochemical, thermal (TG/DTG/DSC), infrared absorption spectroscopic parameters and elemental analysis in the samples of lubricant oil, sanitary sewage sludge, and surfactant and of the substrates formed before and after the aerobic biological treatment. The results obtained confirmed that the applied aerobic biological treatment caused a reduction in organic material in all the studied substrates and also caused significant modification in thermal behavior of the substrates after the functioning period.

# CAPITULO I

## 1. INTRODUÇÃO

---

O lodo é gerado durante o tratamento dos esgotos sanitários em Estações Tratamento de Esgoto (ETE). É um composto rico em matéria orgânica, nutrientes e microrganismos, principalmente bactérias e fungos, que faz necessário uma adequação na disposição final (MALTA, 2001). Entretanto, diversos projetos de tratamento de esgotos não contemplam o destino final do lodo produzido. Torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas seguras e eficientes para que este produto não se torne um problema ambiental, mas sim, que tiremos vantagens ambientais de sua disposição.

Outro problema mais grave é o descarte do óleo lubrificante utilizado em motores e máquinas no meio ambiente. O crescimento humano e o desenvolvimento nas atividades industrial e econômica nos últimos anos aumentou significativamente a geração de lodo de esgoto e de óleo lubrificante usado, conseqüentemente aumentou-se o descarte destas substâncias no meio ambiente (CEMPRE, 2004).

O óleo lubrificante automotivo usado é um composto formado basicamente por hidrocarboneto de petróleo (parafinas, ciclo parafinas, naftênicos e aromáticos), que após sua utilização apresenta altos teores de impurezas. Como todos derivados de petróleo o óleo lubrificante apresenta alta toxicidade, e quando em contato prolongado pode causar graves doenças aos seres humanos (câncer e distúrbio no sistema nervoso) (MESQUITA, 2004).

O consome anual de óleo lubrificante no Brasil é de aproximadamente 1.000.000 m<sup>3</sup>, correspondendo aproximadamente a 2% dos derivados do petróleo consumido. O uso automotivo representa 70% do consumo total de todo os óleos lubrificantes produzidos, principalmente em motores a diesel, enquanto que os 40% restantes são usados na indústria em sistemas hidráulicos, motores estacionários, turbinas e ferramentas de corte (AMBIENTEBRASIL, 2005).

A contaminação do meio ambiente por óleo lubrificante se dá pela necessidade da troca do óleo, devido à degradação termoxidativa e o

acúmulo de contaminantes durante sua utilização. A falta de uma política mais rigorosa que controle o descarte do óleo lubrificante, faz com que altas percentagens sejam lançadas na rede de esgoto, água fluvial e solo, representando um risco potencial para o meio ambiente e conseqüentemente a vida humana (HAUS *et al.*, 2004).

A persistência de contaminantes orgânicos no meio ambiente é um problema de importância pública, científica e legislativa, devido ao seu potencial tóxico, mutagênico, carcinogênico e habilidade de se acumular na cadeia trófica. No passado, a poluição química no solo foi tratada utilizando processos físicos e químicos, que provaram ser muito dispendiosos e muitas vezes ineficientes.

Os microrganismos, mais do que qualquer outra classe de organismos, tem a habilidade única de interagir química e fisicamente com uma grande variedade de compostos naturais e sintéticos, levando à mudança estrutural ou até à completa degradação da molécula.

A biodegradação biológica de poluentes orgânicos vêm se destacando no meio científico como uma técnica viável para converter matéria orgânica poluente em produto não tóxico, tais como: dióxido de carbono, água e sais inorgânicos simples (BERNOTH *et al.*, 2000).

A vantagem de se utilizar processos biológicos encontra-se no fácil manuseio, controle do processo e no baixo custo financeiro, além das altas eficiências na remoção dos contaminantes (FLORES *et al.* 2004; MAILA e CLOETE, 2005).

A biodegradação aeróbia ocorre através da oxidação da matéria orgânica pelos microrganismos na presença de oxigênio, formando produtos estabilizados (dióxido de carbono e água). Os fatores que limitam o processo de tratamento biológico aeróbio encontram-se ligado ao tipo e concentração dos contaminantes, presença de nutrientes, pH, temperatura e biovolatilidade do substrato (BREEDVELD e SPARREVIK, 2000).

Os reatores biológicos podem ser aplicados em bateladas utilizando-se como inóculo o lodo de esgoto sanitário. A vantagem da utilização dos biorreatores encontra-se nos baixos custos de manutenção, reduzido tempo de

tratamento, alta eficiência, fácil controle operacional comparados com outras técnicas existentes (biorremediação, químicas, eletroquímicas, etc.).

A utilização de lodo de esgoto sanitário como inóculo em biorreatores é uma alternativa viável e que vem sendo bastante utilizado, pois apresenta uma variedade de microrganismos (bactérias, fungos e leveduras), capazes de degradar uma gama diversificada de poluentes orgânicos. A baixa eficiência observada nos tratamentos biológicos de hidrocarbonetos de petróleo é provocada na maioria das vezes pela falta de contato dos microrganismos ao óleo causada pela alta viscosidade.

Para aumentar o contato do poluente (óleo) com o inóculo (lodo) é necessário reduzir a sua viscosidade. O uso de surfactante ajuda a aumentar a interação superficial água/óleo, por ter capacidade em emulsificar e dispersar hidrocarbonetos em água, proporcionando a disponibilidade do óleo ao ataque dos microrganismos, aumentando a degradação destes compostos nos reatores biológicos.

# CAPITULO II

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 Petróleo

O petróleo é um combustível fóssil resultante da transformação e decomposição de matéria orgânica de plantas aquáticas e animais pré-históricos, que foram se acumulando ao longo de milhões de anos (de 15 a 500 milhões de anos) no fundo dos mares, lagos e pântanos (UNICAMP, 2001).

O petróleo é constituído por uma complexa mistura de diferentes substâncias químicas, no mínimo de 200 a 300 compostos, dentre estes, nitrogênio (0% a 0,5%), enxofre (0% a 6%), oxigênio (0% a 3,5%), alguns metais em concentrações traço (principalmente níquel e vanádio) e os hidrocarbonetos (50% a 98%), (API, 1999).

Os hidrocarbonetos, por serem os compostos mais abundantes, são utilizados como indicadores de poluição. São compostos formados por carbono e hidrogênio (82 a 87% em carbono e 11 a 15% em hidrogênio) (ZILIO e PINTO, 2002).

Podem ser agrupados em quatro classes principais, baseadas na composição molecular (API, 1999).

**Aromáticos:** hidrocarbonetos de cadeia benzênica (insaturada). Estão presentes em praticamente todos os tipos de petróleo, embora em pequenas quantidades na maioria deles. São os que apresentam maior toxicidade (capacidade inerente de um agente causar efeitos adversos em um organismo vivo). A biodegradação é um processo natural onde microrganismos se utilizam, no caso, de hidrocarbonetos de petróleo como fonte de alimento, transformando-os em subprodutos que conseqüentemente serão degradados a carbono e água. A degradação de compostos aromáticos é lenta e apresenta efeitos crônicos e carcinogênicos. Os hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos são

denominados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), também classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP). Constituem os principais produtos da combustão incompleta da matéria orgânica, sendo potencialmente perigosos e amplamente distribuídos pelo meio ambiente na forma de misturas complexas. Alguns HPA's são mutagênicos ou carcinogênicos, com atividade dependente de sua forma molecular.

**Alcanos (parafinas ou alifáticos saturados):** hidrocarbonetos de cadeias simples e ramificadas. Compreendem a maior fração da maioria dos petróleos. São incolores, relativamente inodoros e pouco reativos. A toxicidade geralmente é baixa e são facilmente biodegradados.

**Alcenos (olefinas):** hidrocarbonetos de cadeia aberta, similar aos alcanos diferindo apenas pela presença de ligação dupla entre os átomos de carbono. Geralmente estão ausentes ou aparecem em pequenas quantidades no petróleo, mas são abundantes em produtos de refino como a gasolina.

**Cicloalcanos (naftas):** hidrocarbonetos de cadeias fechadas (cíclicas) e saturadas. Compreendem a segunda maior fração da maioria dos petróleos. A toxicidade é variável de acordo com a estrutura molecular e são resistentes à biodegradação.

### 2.1.1 Propriedades Físicas e Químicas do Petróleo e seus Derivados

Os óleos são descritos, tipicamente, de acordo com suas propriedades físicas e estas, combinadas com diversos fatores ambientais, são usadas para determinar o comportamento do óleo derramado no meio ambiente (HAUS *et al.*, 2004).

Os derivados de petróleo apresentam, genericamente, propriedades físicas semelhantes. Normalmente, não reagem quimicamente ou apresentam dificuldades de reação com agentes oxidantes ou redutores, não apresentando ação reativa ou corrosiva.

As propriedades físicas e químicas do petróleo são determinadas por sua composição total e características de cada um dos seus constituintes. As

características físicas, como densidade específica, viscosidade e ponto de ebulição, dependem dessas mesmas propriedades relativas a cada um dos compostos do petróleo.

A densidade específica do petróleo é expressa em graus API, conforme escala estabelecida pelo “American Petroleum Institute” (SILVA, 2005). O petróleo pode ser classificado, de acordo com a sua densidade relativa, em leve, médio e pesado, sendo considerado leve aquele que apresenta densidade inferior a 0,82; o médio pode variar entre 0,82 e 0,97; e o pesado tem densidade superior a 0,97.

Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo podem apresentar-se sob diferentes formas físicas. Sob condições normais de temperatura e pressão, podem apresenta-se sob as formas gasosa, líquida ou sólida, dependendo do número e disposição dos átomos de carbono nas suas moléculas.

Os hidrocarbonetos com estruturas moleculares de até quatro átomos de carbono apresentam-se sob a forma de gás, como por exemplo o gás natural liquefeito (GLP).

Os de 5 a 25 átomos de carbono apresentam-se sob a forma líquida, como o hexano, e sob a forma sólida aqueles com mais de 25 átomos, como os constituintes da graxa e parafina (GÓES, 1997).

O petróleo formado basicamente por hidrocarbonetos de cadeia pequena pode apresentar-se na forma líquida e conter grande quantidade de gás dissolvido. Enquanto aqueles contendo uma pequena proporção de hidrocarbonetos na cadeia longa apresentara alta viscosidade, com nenhuma ou pouca presença de gás (WHO, 1982).

As interações dos hidrocarbonetos entre si e a sua solubilidade na água dependerão da polaridade de suas moléculas. Geralmente, quanto maior a sua polaridade maior será a sua solubilidade na água e o seu ponto de ebulição. Os hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis na água e menos voláteis do que os hidrocarbonetos parafínicos com o mesmo número de átomos de carbono correspondentes.

Considerando a persistência dos hidrocarbonetos do petróleo no meio ambiente, uma característica física muito importante desses compostos é o conhecimento do seu ponto de ebulição. Geralmente, a persistência dos hidrocarbonetos está diretamente relacionada ao seu respectivo ponto de ebulição. Quanto maior a temperatura de ebulição, tanto maior será a permanência de um hidrocarboneto no meio ambiente (WHO, 1982).

O ponto de ebulição de um hidrocarboneto depende do número de átomos de carbono presentes em sua molécula. Para os hidrocarbonetos parafínicos pode-se dizer que há um aumento de 20°C no seu ponto de ebulição, para cada átomo de carbono acrescentado no comprimento de sua cadeia.

## 2.2 Óleo Lubrificante

Os óleos lubrificantes são na sua maioria óleos derivados do petróleo, obtidos através dos processos de refinação e são formados basicamente por hidrocarbonetos de petróleo que representam 85% de sua formulação (LEE *et al.*, 2002). São constituídos por parafinas, naftênicos (ciclo parafinas) e hidrocarbonetos aromáticos. Geralmente consistem de moléculas que contêm 18 a 40 átomos de carbono, podendo conter pequena percentagem de heteroátomos como enxofre, nitrogênio ou oxigênio em sua estrutura molecular (HSU, 2004). Na Tabela 2.1 são apresentados os principais compostos presentes nos óleos lubrificantes.

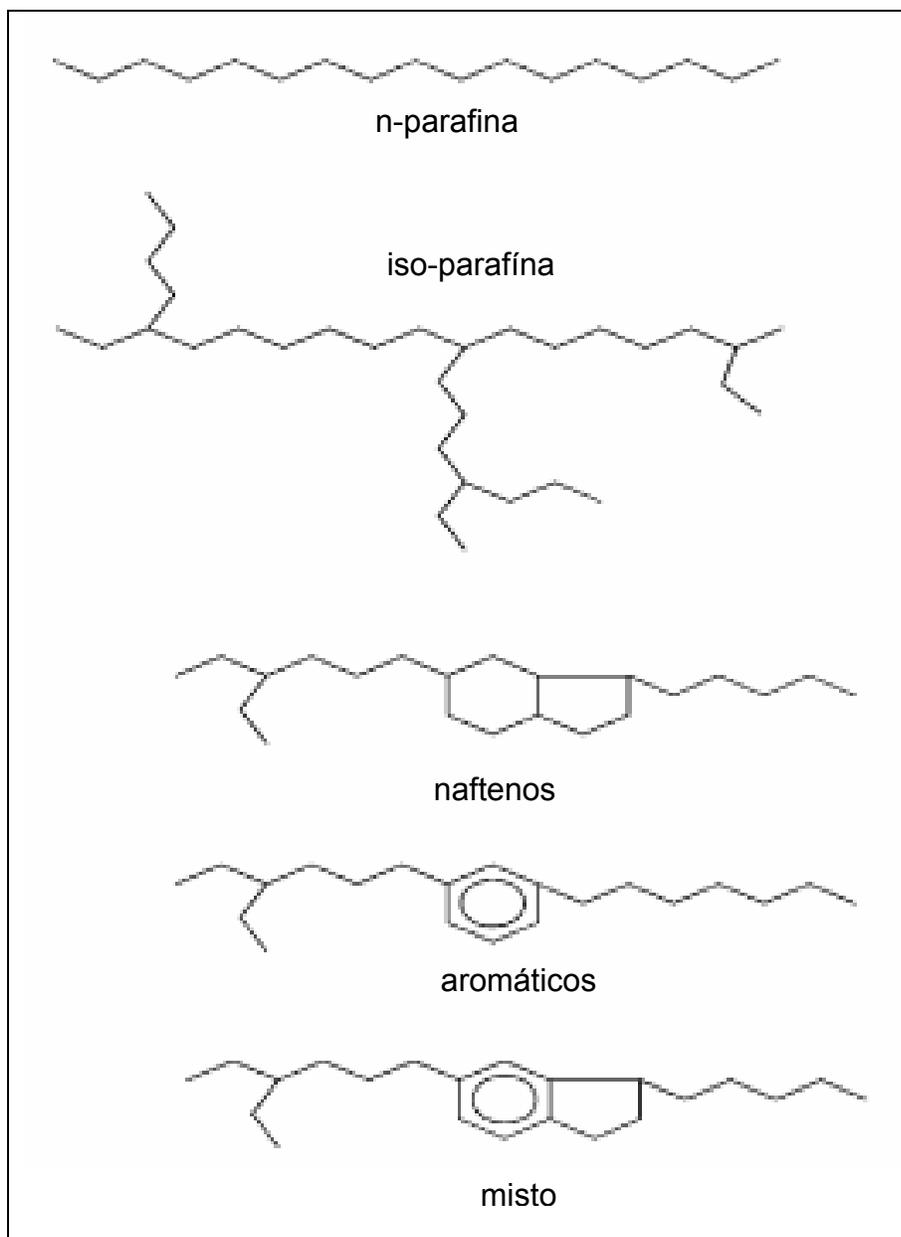
Os óleos lubrificantes têm por função formar uma película delgada entre duas superfícies móveis, reduzindo o atrito e suas conseqüências que podem levar a quebra dos componentes, promoverem a transferência de calor gerado por contato entre superfícies em movimento relativo, agir como detergentes removendo impurezas geradas durante a combustão e como anticorrosivo e antidesgaste evitando o desgaste das partes metálicas promovido pelo atrito (HSU, 2004; SANTOS, 2004).

**Tabela 2.1: Principais componentes presentes nos óleos lubrificantes de origem mineral**

<b>Componentes</b>	<b>Compostos</b>
Parafinas	Parafinas
Naftênicos	Monocicloparafinas
	Dicicloparafinas
	Tricicloparafinas
	Tetracicloparafinas
	Pentacicloparafinas
	Hexacicloparafinas
Aromáticos	Alquil benzeno
	Benzocicloparafinas
	Benzodicicloparafinas
	Naftalinas
	Acenaftalenos, bifenilas
	Fluorenes, fenantreno
	Pireno
Aromáticos sulfurado	Benzenofenol
	Dibenzenofenol
	Naftenobenzenofenol

Fonte: Adaptado de BUSE *et al.* (1998).

Os óleos lubrificantes são caracterizados por apresentar baixa solubilidade em água, alta viscosidade e ponto de fusão bastante elevado, o que dificulta a sua remoção quando em derramamento em solo e água (HAUS *et al.*, 2004). Na Figura 2.1 são ilustrados as estruturas moleculares típicas dos óleos lubrificantes.



**Figura 2.1: Principais estruturas moleculares dos óleos lubrificantes. Fonte: Adaptado de HSU (2004).**

Segundo Hsu (2004) para que os óleos lubrificantes apresentem um bom desempenho são necessárias as seguintes características químicas e físicas: baixa densidade, alta viscosidade, alta capacidade calorífica, alta condutividade térmica, alta taxa de solvência, capacidade de dissolvência, detergência, ante

oxidante e ante corrosão. Alguns das propriedades citadas são obtidos através da adição de aditivos químicos.

### **2.2.1 Óleo Lubrificante Usado**

Os óleos lubrificantes usados são definidos como sendo o óleo lubrificante que em decorrência do seu uso normal ou por motivo de contaminação, tenha se tornado inadequado a sua finalidade original (CONAMA, 1993).

Os óleos usados contêm produtos resultantes da deterioração parcial ocorrido durante o seu uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados no processo de formulação do lubrificante e ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário e cádmio) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado, poeira e outras impurezas (AMBIENTEBRASIL, 2005).

A origem dos óleos lubrificantes usados é bastante diversificada e suas características podem apresentar grandes variações, e nesse ponto é interessante que se faça uma distinção entre os óleos usados de aplicações industriais e os de uso automotivo (AMBIENTEBRASIL, 2005).

Os óleos industriais possuem, em geral, um baixo nível de aditivação. Nas aplicações de maior consumo, como em turbinas, sistemas hidráulicos e engrenagens, os períodos de troca são definidos por limites de degradação ou contaminação, bem mais baixos do que no uso automotivo. Por outro lado, a maior variedade de contaminantes possíveis nos óleos usados industriais dificulta a coleta para a finalidade de re-refino em mistura com óleos automotivos (CEMPRE, 2004).

Uma parte dos óleos utilizados em muitas aplicações industriais são emulsões (óleos solúveis), nas quais existem gotículas de óleo finamente

dispersas na fase aquosa. As emulsões à base de óleo mineral em uso devem ser trocadas depois de determinados períodos, devido a uma crescente degradação microbiana e contaminação com produtos estranhos (HSU, 2004).

Nas aplicações automotivas, tanto os níveis de aditivação quanto os níveis de contaminantes e de degradação do óleo são bem mais elevados do que nas aplicações industriais. A maior parte do óleo usado é proveniente do uso automotivo. Dentro desse estão os óleos usados de motores à gasolina (carros de passeio) e motores diesel (principalmente frotas). As fontes geradoras (postos de combustíveis, super trocas, transportadoras, etc.) são numerosas e dispersas, o que, aliado ao fator das longas distâncias, acarretam grandes dificuldades para o controle do descarte e coleta dos óleos lubrificantes usados (CEMPRE, 2004).

### **2.2.2 Poluição por Derrames de Óleo Lubrificante Usado**

Os acidentes com derrames de óleos podem ter impacto econômico sério em atividades aquáticas e terrestres, além das ambientais com a destruição dos ecossistemas (BASU *et al.*, 1998). Na maioria dos casos tais danos são provisórios e são causados pelas propriedades físicas e químicas do óleo que criam circunstâncias perigosas (BENETTI, 1999). A ameaça principal colocada aos recursos vivos pelos resíduos persistentes de óleos e de emulsões derramadas é a de ocorrer uma contaminação física.

Os óleos lubrificantes apresentam alta resistência a biodegradação natural devido suas características químicas e físicas que dificultam sua eliminação quando em derramamentos em solos e águas (ABED e KÖSTER, 2005).

A contaminação do meio ambiente por óleo lubrificante é originada de várias fontes como: descarte de óleo automotivo e industrial, lavagem automotiva e derrames acidentais tanto na fabricação, transporte como no armazenamento. O impacto ambiental causado pela contaminação por óleo lubrificante é muito

grave, representando o equivalente à carga poluidora de 40000 habitantes por tonelada de óleo despejado em corpos d'água (CEMPRE, 2004).

Objetivando coibir a poluição do meio ambiente por descarte predatório de óleos lubrificantes, principalmente automotivos que contêm uma gama imensurável de poluentes foi criado pelo CONAMA a resolução normativa NR 9, de 31 de agosto de 1993 que em seus artigos 2 e 3, determina a obrigatoriedade do recolhimento de todo o óleo lubrificante usado ou contaminado gerado. Esse óleo recolhido, é dado uma destinação adequada de forma a não afetar negativamente o meio ambiente. Torna-se proibitivo qualquer descarte de óleos usados em solos, águas superficiais, subterrâneas, no mar territorial em sistema de esgoto ou evacuação de águas residuais, ou qualquer forma de eliminação de óleos usados que provoque contaminação atmosférica (CONAMA, 1993). Porém a dificuldade em controlar os locais de troca de óleo, faz com que seja descartado discriminadamente no ambiente, colocando em risco a saúde dos seres vivos.

### **2.3 Aspectos Toxicológicos dos Hidrocarbonetos de Petróleo**

De modo geral, a intensidade do impacto e tempo de recuperação de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo e seus derivados tende a ser, diretamente proporcionais à quantidade de óleo presente em um ambiente ou local restrito. Esta é uma correlação clara, apesar de, na prática, haverem exceções, onde vazamentos menores causam mais impactos biológicos do que grandes vazamentos (MESQUITA, 2004).

As características químicas do hidrocarboneto de petróleo definem a principal via de impacto (físico ou químico). Aspectos como a duração da exposição dos organismos ao poluente e a condição do mesmo durante o contato (intemperizado, emulsificado, pelotas, etc.) também são importantes (BOUCHEZ, 1999).

As duas vias principais nas quais os óleos causam impactos nos organismos marinhos são os efeitos físicos resultantes do recobrimento e o efeito químico, associado à toxicidade dos compostos presentes. Todos os impactos observados são resultantes de um e/ou de outro efeito (MESQUITA, 2004). É importante ressaltar que os efeitos não são excludentes, mas podem ocorrer simultaneamente em um vazamento de óleo. A diferença está centrada na combinação entre densidade e toxicidade do óleo vazado e sua variação com o tempo.

Segundo Murygina *et al.* (2000) os óleos que apresentam alta densidade, produzem efeito físico de recobrimento, enquanto que nos óleos de baixa densidade o efeito químico é o mais representativo.

Uma vez que os compostos mais tóxicos são os componentes mais solúveis e voláteis, o impacto químico é maior nos primeiros dias após o derramamento. Normalmente em poucos dias, a concentração de grande parte dos agentes de maior toxicidade já foi intensamente reduzida pelo intemperismo (MURYGINA *et al.*, 2000).

Shiu *et al.*, (1990) indicaram que outros componentes do óleo também possuem efeitos químicos, como os hidrocarbonetos saturados que possuem efeitos anestésicos e necrosantes. Os alcanos, popularmente conhecidos como parafinas, os quais representam grande parte do óleo cru, podem causar efeitos anestésicos e narcotizantes.

O contato dos organismos com frações tóxicas do óleo pode levar à morte por intoxicação, especialmente associada às frações de compostos aromáticos. Entre os componentes mais tóxicos estão o benzeno, tolueno e xileno (GÜLENSOY e ALVAREZ, 1999). Estas substâncias apresentam considerável solubilidade em água (especialmente o benzeno), o que torna os organismos marinhos mais vulneráveis, uma vez que absorvem estes contaminantes pelos tecidos, brânquias, por ingestão direta da água ou de alimento contaminado (CURY, 2002).

Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub>) apresentam intenso efeito tóxico agudo, principalmente devido a sua elevada solubilidade e conseqüente biodisponibilidade (HAUS *et al.*, 2003).

Um grupo especial dentro dos aromáticos agrupa os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's). Sabe-se que estes compostos, formados por múltiplos anéis de benzeno, são mais resistentes a biodegradação microbiológicas, e bastante persistentes no ambiente. São fortemente adsorvidos nos sedimentos, persistindo por muitos anos no ambiente. Alguns exemplos mais comuns de HPA's presentes no petróleo e derivados são o naftaleno, antraceno, fenantreno e benzopireno e seus vários isômeros (SHIM *et al.*, 2005).

Segundo Yerushalmi e Guiot, (2001) os HPA's são especialmente tóxicos e potencialmente carcinogênicos ao homem e aos organismos marinhos. Há fortes evidências que os HPAs são capazes de causar câncer em peixes e moluscos. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com o formato e estrutura molecular.

A forma molecular dos isômeros dos HPA's, portanto, está diretamente relacionada com a atividade biológica e conseqüentemente com sua toxicidade (MESQUITA, 2004). HPA's são solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. De modo geral, quanto maior o peso molecular, mais baixa a solubilidade (GÜLENSOY e ALVAREZ, 1999).

Considerável conhecimento já existe sobre os efeitos dos hidrocarbonetos do petróleo no ser humano. No entanto, apesar dos estudos crescentes, pouca informação está disponível sobre os efeitos específicos destas substâncias nos organismos marinhos, especialmente após acidentes envolvendo vazamento de óleo no oceano (TIBURTIUS e ZAMORA, 2004).

A toxicidade aguda (exposição em curto período de tempo, mas em elevadas concentrações) e a toxicidade crônica (exposição longa, e com baixas concentrações) geram respostas diferentes nos organismos e na comunidade como um todo. A tendência de se classificar uma situação como menos estressante que a outra deve ser considerada com muita cautela, pois as conseqüências destes impactos são resultantes de uma complexa variedade de

interações e características do ambiente, dos organismos atingidos, e do próprio óleo. Da mesma forma as respostas do ecossistema ao estresse são complexas e difíceis de serem interpretadas (MESQUITA, 2004).

## 2.4 Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo

Desde a década de 1970, pesquisadores vêm demonstrando que bactérias, fungos e algas possuem atividade catabólica<sup>1</sup> que podem ser utilizadas na biodegradação de compostos contendo hidrocarbonetos petróleo (MESQUITA, 2004).

A biodegradação é a decomposição de uma substância orgânica pela ação de organismos vivos, normalmente microrganismos e, em especial, as bactérias (ATLAS, 1988). Algumas substâncias se decompõem mais rapidamente e de forma mais completa que outras. A biodegradação completa resulta em um composto que é convertido em água e dióxido de carbono (SHARMA e PANT, 2000). Algumas substâncias podem se degradar em moléculas intermediárias menores. Essa é a chamada degradação primária. Essas moléculas normalmente são intermediárias no processo final de biodegradação; porém, em alguns casos, elas podem ser mais persistentes ou mais tóxicas que o poluente original (FIORENZA e CRIFAI, 2003).

A biodegradação do petróleo por populações naturais de microrganismos representa um dos mecanismos primários pelo quais os compostos poluentes são eliminados do meio ambiente. Alguns compostos do petróleo são facilmente evaporados ou biodegradados, enquanto outros persistem recalcitrantes na natureza. Neste contexto a palavra biodegradação significa quebra de componentes do petróleo para componentes de menor peso molecular ou mais polares. Por ser o petróleo composto principalmente de hidrocarbonetos, a biodegradação completa resulta na produção de dióxido de carbono e água (CHIANG *et al.*, 1989).

---

<sup>1</sup> Atividade de degradação ou quebra de moléculas para produção de energia.

O uso de microrganismos para degradar compostos orgânicos derivados de petróleo vêm sendo bastante utilizado por pesquisadores de vários países com bastante êxito (SHIM *et al.*, 2005; MURYGINA *et al.*, 2000; HUESEMANN *et al.*, 2002).

Os n-alcenos são considerados os mais facilmente degradáveis e foi demonstrada a biodegradação de até n-C<sub>44</sub> (POLLARD *et al.*, 1994).

O ácido carboxílico é degradado via  $\beta$ -oxidação com a formação de ácidos graxos com dois carbonos a menos e formação de acetilcoenzima, com liberação eventual de CO<sub>2</sub>. Ácidos graxos, alguns dos quais tóxicos, podem se acumular, durante o processo de biodegradação (MESQUITA, 2004).

Os alcanos altamente ramificados, como o pristano, sofrem uma  $\beta$ -oxidação com formação de ácidos dicarboxílicos, como a via degradativa mais comum. Os grupos metil aumentam a resistência dos hidrocarbonetos ao ataque microbiano. Os cicloalcanos são particularmente resistentes à biodegradação. Os compostos alicíclicos, como os hopanos (compostos tripentacíclicos), estão entre os mais persistentes na natureza. Vários cicloalcanos não substituídos, incluindo os cicloalcanos condensados, sofrem co-oxidação com formação de acetona ou álcool (POLLARD *et al.*, 1994).

Na Tabela 2.2 são apresentados os principais microrganismos e os compostos que eles são capazes de degradarem.

**Tabela 2.2: Hidrocarbonetos de petróleo oxidados por diferentes espécies de bactérias.**

Substância	Microrganismo
Naftaleno	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Alcaligenes denitrificans</i> , <i>Mycobacterium</i> sp, <i>Pseudomonas putida</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>urkholderia cepacia</i> , <i>Comomonas testosteroni</i> , <i>Rhodococcus</i> sp, <i>Corynebacterium renale</i> , <i>Moraxella</i> sp, <i>Streptomyces</i> sp.
Acenafteno	<i>Beijernickia</i> sp, <i>P. putida</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>Bu. Cepacia</i> , <i>Cycloclasticus</i> sp, <i>Neptunomonas naphthovorans</i> , <i>Alcaligenes eutrophus</i> , <i>Alcaligenes paradoxas</i> .
Fenantreno	<i>Aeromonas</i> sp, <i>A. faecalis</i> , <i>A. denitrificans</i> , <i>Arthrobacter polychromogenes</i> , <i>Beijernickia</i> sp, <i>Micrococcus</i> sp, <i>Mycobacterium</i> sp, <i>P. putida</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>Rhodococcus</i> sp, <i>Vibrio</i> sp, <i>Nocardia</i> sp, <i>Flavobacterium</i> sp, <i>cinetobacter</i> sp, <i>Bacillus</i> sp, <i>Comamonas testosteroni</i> , <i>Acidovorax delafieldii</i> .
Antraceno	<i>Beijernickia</i> sp, <i>P. putida</i> , <i>Bu. Cepacia</i> , <i>Arthrobacter</i> sp, <i>Acinetobacter</i> sp, <i>Comamonas testosteroni</i> , <i>Sphingomonas</i> sp, <i>Gordona</i> sp.
Fluoranteno	<i>Aeromonas denitrificans</i> , <i>Mycobacterium</i> sp, <i>P. putida</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>Bu. Cepacia</i> , <i>Rhodococcus</i> sp, <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Acidovorans delafieldii</i> , <i>Gordona</i> sp, <i>Pasteurella</i> sp.
Pireno	<i>Aeromonas denitrificans</i> , <i>Mycobacterium</i> sp., <i>Rhodococcus</i> sp., <i>P. paucimobilis</i> , <i>P. cepacia</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Criseno	<i>Rhodococcus</i> sp., <i>P. marginalis</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Agrobacterium</i> sp., <i>Bacillus</i> sp., <i>Burkholderia</i> sp.

Fonte: Adaptado de CERNIGLA (1992).

Acredita-se que as bactérias oxidem preferencialmente hidrocarbonetos aromáticos que vão do benzeno ao benzo[a]pireno. No processo oxidativo são gerados cis-dihidrodióis pelo processo de incorporação de átomos de oxigênio ao anel aromático tendo as dioxigenases como catalisador. Os cis-diidrodióis são rearomatizados pela ação da enzima cis-diidrodiol desidrogenase. Em seguida, o cis-diidrodiol é oxidado a catecol, que é substrato para outras dioxigenases que levam à quebra do anel aromático. O caminho oxidativo *orto* envolve a quebra entre os átomos de carbono dos dois grupos hidroxílicos, formando o ácido cis,cis-mucônico. No caminho oxidativo *meta* quebra-se a ligação entre o carbono hidroxilado e o carbono adjacente, formando o 2-hidroximucônico semialdeído, conforme o esquema mostrado na Figura 2.2 (MESQUITA, 2004).

O produto final desse processo de degradação resulta na produção de succinato, acetil, ácidos pirúvico e acético, e aldeídos, todos eles utilizados por microrganismos na síntese de constituintes celulares e energia (Ciclo do Ácido Tricarboxílico). Os subprodutos dessas reações são CO<sub>2</sub> e água. Uma vez que o primeiro anel aromático hidroxilado do HPA é degradado (ácido pirúvico e CO<sub>2</sub>), o segundo anel é enzimaticamente processado da mesma maneira. Contudo, muitas moléculas de alto peso molecular (benzo[a]pireno) são degradadas com dificuldade, devido à baixa solubilidade, grande energia de ressonância e toxicidade.

Uma das maiores vantagens da técnica de biodegradação é a possibilidade de ser executada em reatores biológicos. Em relação às técnicas convencionais (incineração, aterro, eletroquímico), são normalmente mais econômicas, e têm boa aceitação da opinião pública. Há um encorajamento das agências reguladoras ambientais em sua utilização, podendo ser associadas com outros métodos químicos ou físicos de tratamento (ALEXANDER e ALEXANDER, 1999). Contudo, há diversas limitações para o uso da biodegradação. Diversas substâncias não são susceptíveis a biodegradação, como os metais pesados, radionuclídeos e alguns compostos organoclorados. Em alguns casos, a biodegradação do contaminante pode levar à formação de metabólicos tóxicos.

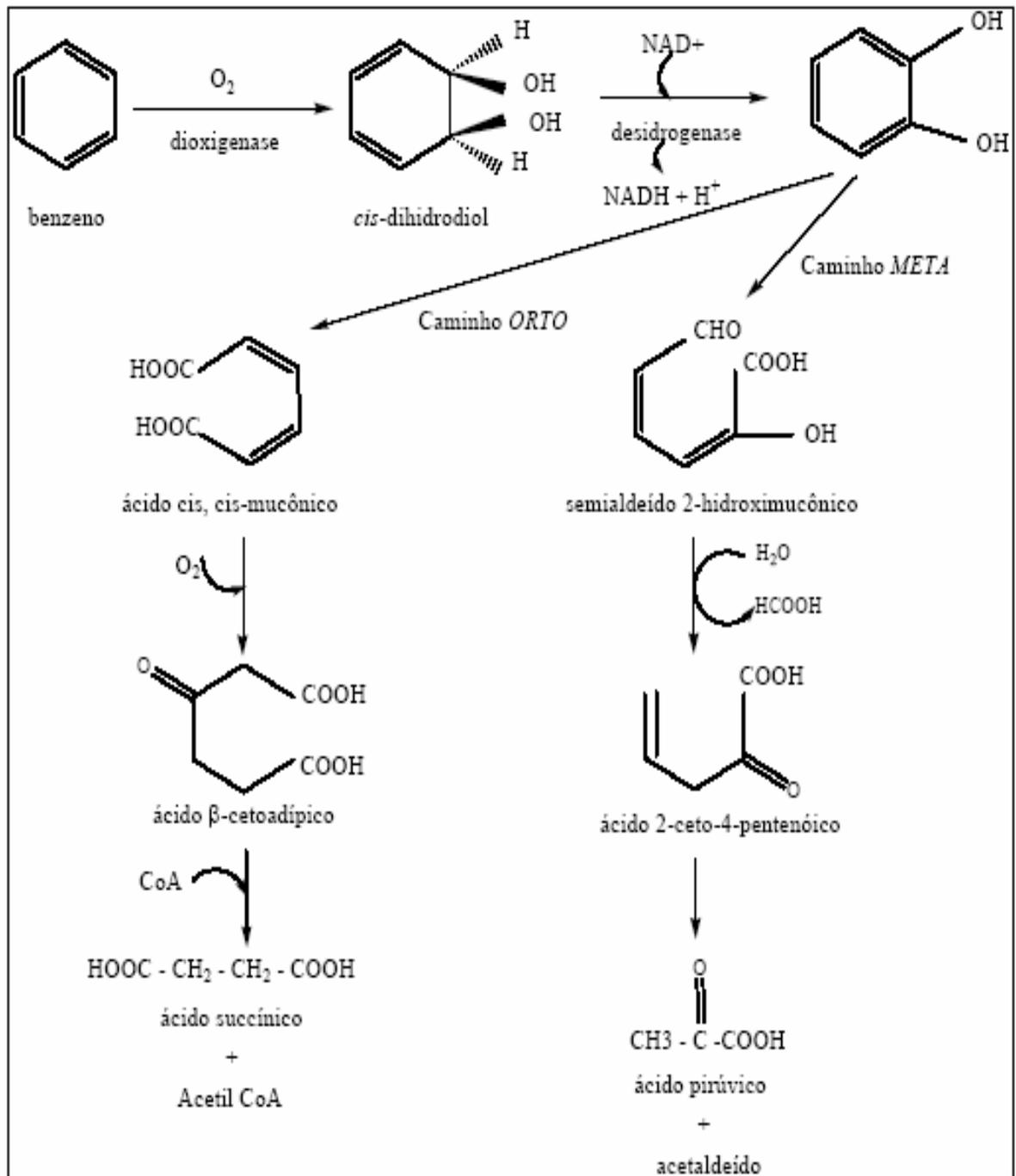


Figura 2.2: Metabolismo microbiano da quebra de anel aromático pelo caminho ORTO e META. Fonte: CERNIGLIA (1986).

## 2.5 Fatores Físicos e Químicos que Influenciam o Processo de Biodegradação

Mesmo que o microrganismo possua habilidade para degradar o contaminante, existem muitas razões para que esse composto seja degradado lentamente ou não. Entre as razões citam-se: temperatura, nutrientes e oxigênio. Na Tabela 2.3 são apresentados os fatores físicos e químicos que afetam o processo de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo.

**Tabela 2.3: Fatores físicos e químicos que afetam o processo de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo.**

Fatores	Efeitos causados
Temperatura	Influencia a biodegradação, pois induz alterações físicas, químicas e biológicas nos hidrocarbonetos, reduzindo a taxa de biodegradação.
Nutrientes	A falta de nutrientes e micronutrientes no processo de biodegradação reduzem a capacidade de biodegradação dos microrganismos. Para que ocorra o desenvolvimento biológico é necessário à presença de nitrogênio e o fósforo em maior quantidade, e micronutrientes, tais como o enxofre, ferro, magnésio, cálcio e sódio.
Oxigênio	A ausência de oxigênio reduz a taxa de biodegradação aeróbia, pois os passos iniciais no catabolismo dos hidrocarbonetos envolvem a oxidação do substrato por oxigenases.

Fonte: adaptado de MESQUITA (2004).

Existem outros fatores que também influenciam diretamente na biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo tais como: composição química dos hidrocarbonetos, concentração do hidrocarboneto, potencial redox do meio, umidade do meio, pH, salinidade do meio, teor de matéria orgânica do meio, toxicidade do hidrocarboneto, distribuição dos microrganismos no meio, tipo de organismos degradador, adaptação e técnica de inoculação.

Haus *et al.* (2000) estudou a influência da composição química e das propriedades físicas dos óleos lubrificantes em processos de biodegradação. Observou-se que a presença de compostos aromáticos de alta viscosidade influencia na taxa de biodegradação pelos microrganismos. Verificou-se em seu trabalho variações na taxa de biodegradação de 15% a 75% sobre diferentes condições de viscosidade, densidade e temperatura.

Já Breedveld e Sparrevik (2000) estudou o efeito da adição de nutrientes (nitrogênio e fósforo) na biodegradação de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com baixa concentração de nutrientes. Observou-se que após a adição de nitrogênio e fósforo estimulou-se a degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pelos microrganismos nativos presentes no solo.

## 2.6 Surfactante

Os surfactantes constituem uma classe importante de compostos químicos amplamente utilizados em diversos setores industriais. A grande maioria dos surfactantes disponíveis comercialmente é sintetizada a partir de derivados de petróleo (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é freqüentemente uma cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Alguns exemplos de surfactantes iônicos

utilizados comercialmente incluem ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos (aniônicos) e sais de amônio quaternário (catiônico) (LANG, 2002).

Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo). A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases. A maior utilização dos surfactantes se concentra na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), na indústria de petróleo e na indústria de cosméticos e produtos de higiene (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Atualmente, nos países industrializados 70 a 75% dos surfactantes consumidos são de origem petroquímica, enquanto que nos países em desenvolvimento os compostos de origem natural predominam. Entretanto, nos países industrializados existe uma tendência para a substituição dos surfactantes sintéticos pelos naturais. Esta tendência é movida pela necessidade de produtos mais brandos, pela necessidade de substituição de compostos não biodegradáveis (alquil benzenos ramificados) e pelo aumento da especificidade dos produtos. Os compostos de origem microbiana que exibem propriedades surfactantes, isto é, diminuem a tensão superficial e possuem alta capacidade emulsificante, são denominados biossurfactantes e consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos e leveduras (NITSCHKE *et al.*, 2002).

Na Tabela 2.4 encontram-se os principais grupos de surfactantes de origem natural e sintético.

**Tabela 2.4: Principais grupos de surfactantes de origem natural e sintética**

<b>Naturais</b>	<b>Sintéticos</b>
Alquil Poliglicosídeos	Alcanolaminas
Biossurfactantes	Alquil e aril éter carboxilatos
Amidas de ácidos graxos	Alquil aril sulfatos
Aminas de ácidos graxos	Alquil aril éter sulfatos
Glucamidas	Alquil etoxilados
Lecitinas	Alquil sulfonatos
Derivados de proteínas	Alquil fenol etoxilados
Saponinas	Aminóxidos
Sorbitol e ésteres de sorbitol	Betaínas
Ésteres de sacarose	Co-polímeros de óxido de etil-propileno
Sulfatos de álcoois graxos naturais	Ácidos graxos etoxilados

Fonte: adaptado de NITSCHKE *et al.* (2002).

O maior mercado para os biossurfactantes é a indústria petrolífera, onde são utilizados na produção de petróleo ou incorporados em formulações de óleos lubrificantes. Outras aplicações incluem biorremediação e dispersão no derramamento de óleos, remoção e mobilização de resíduos de óleo em tanques de estocagem, e a recuperação melhorada de petróleo. Porém, atualmente, as aplicações se distribuem entre os mais diversos setores industriais, tais como indústria de alimentos, produtos de higiene e cosméticos, na agricultura, na mineração, entre outros (BANAT, 1995).

Foram estudados por Chen *et al.* (2000), o comportamento no desenvolvimento microbiano em processos de biodegradação na presença de surfactante usado para aumentar a solubilização de compostos hidrofóbicos (hidrocarboneto de petróleo). Usaram-se dois tipos de surfactante um de origem natural e outro sintético. Os resultados obtidos mostraram que os surfactantes tanto de origem natural como sintético aplicados no tratamento não influenciou na redução da atividade microbiana.

## 2.7 Modelamento Cinético

Para melhor entender as transformações que sofre a matéria orgânica é importante que se considere a cinética das reações de decomposição biológica de substratos orgânicos. Para tanto, podem ser empregados modelos matemáticos bastantes simples tal como, o modelo de cinética de primeira ordem (Equação 1), largamente utilizado nos estudos de degradação da matéria orgânica (FIRME, 2005):

$$Y = A_1 * (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

onde: Y = quantidade total de matéria orgânica presente na amostra no tempo t de incubação (g); A<sub>1</sub> = quantidade de matéria orgânica presente num tempo infinito, ou, em termos práticos, a quantidade total de matéria orgânica presente na amostra após um período de incubação (g); k = constante de velocidade de primeira ordem da reação de degradação (d<sup>-1</sup>).

O modelo baseia-se no princípio de que a velocidade de decomposição de determinado substrato, em determinado instante, é diretamente proporcional à quantidade de substrato presente neste mesmo momento (FIRME, 2005). Como a quantidade de substrato é máxima no início e diminui com o tempo, a velocidade de decomposição é decrescente.

A constante  $k$ , em termos práticos, constitui-se em uma forma de avaliar a degradabilidade de materiais orgânicos. Por meio da constante  $k$  é ainda possível calcular-se a meia-vida do material orgânico estudado ( $t_{1/2}$ ) de acordo com a Equação 2, sendo o seu valor definido como o período de tempo necessário para que metade da quantidade de material, inicialmente considerada, se degrade.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

A matéria orgânica é um sistema complexo, formando via de regra por uma gama de compostos orgânicos diferentes, constituindo diferentes comportamentos, aos quais se pode atribuir velocidades de degradação diferenciadas. Nesse sentido, pode-se adotar um modelo estendido de cinética de primeira ordem considerando-se mais de uma fase, como mostrado na Equação 3.

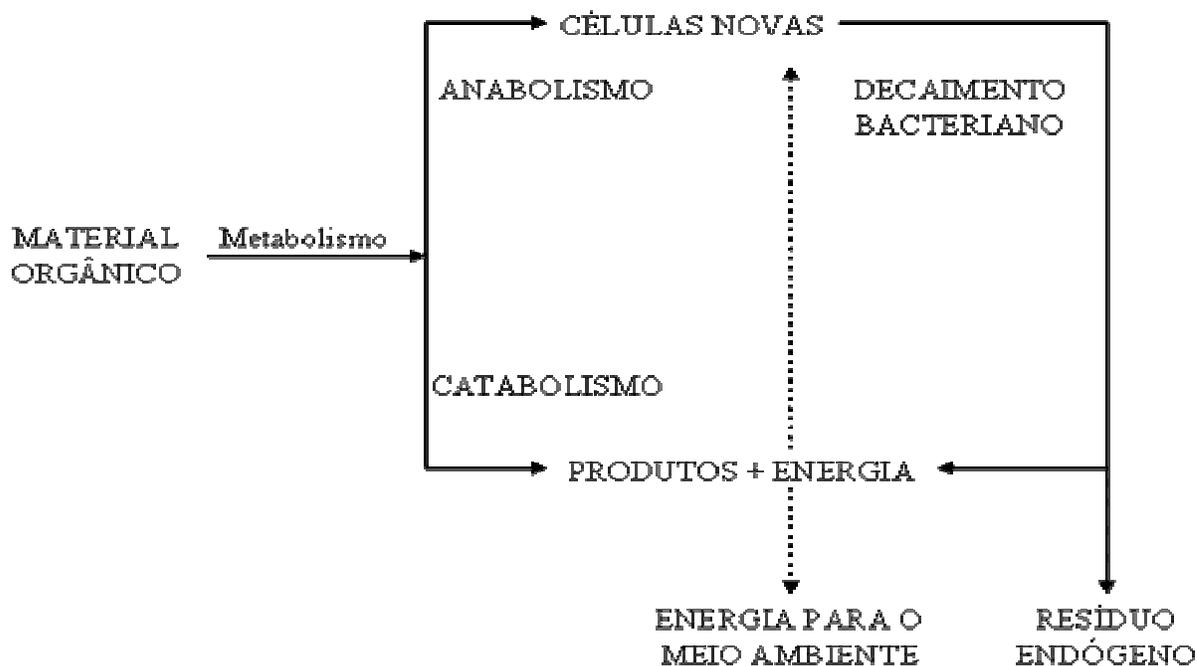
$$Y = A_1 * (1 - e^{-k_1 t}) + A_2 * (1 - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

Reddy *et al.* (1980), descreveram que o carbono orgânico de alguns substratos orgânicos se decompõem em duas ou três fases. O carbono solúvel é decomposto durante a fase inicial e o carbono mais complexo, na fase posterior, mais lentamente.

## 2.8 Lodo de Esgoto Sanitário

No processo de tratamento gerador do lodo, a composição média do esgoto aponta para uma mistura de água (99,9%) e sólidos (0,1%), sendo que do total de sólidos, 70% são orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras etc.) e 30% inorgânicos (areia, sais, metais etc.). A maioria das estações de tratamento de esgoto sanitário faz uso de processos biológicos, cujos objetivos são retirar

sólidos grosseiros, sedimentáveis, coagular, remover colóides não sedimentáveis e degradar parcialmente ou estabilizar a matéria orgânica remanescente no esgoto após o tratamento. A matéria orgânica é transformada por meio do metabolismo<sup>2</sup> oxidativo (Figura 2.3).



**Figura 2.3: Representação esquemática dos processos metabólicos num ambiente aeróbio (Fonte: VAN HAANDEL, 1999).**

A coagulação biológica que ocorre nos sistemas de tratamento biológico de esgoto origina o lodo, que é uma mistura de sólidos orgânicos e inorgânicos. A parte mineral se origina da floculação de sólidos inorgânicos em suspensão, enquanto que a porção orgânica é composta por uma fração de massa bacteriana viva e outros sólidos voláteis suspensos sem atividade biológica, que se originam da floculação de sólidos orgânicos inertes do afluente e do decaimento das bactérias: o resíduo endógeno. O lodo é constituído, em boa parte, por bactérias vivas. Como a eficiência dos processos biológicos está

<sup>2</sup> Utilização de substrato pelos microrganismos.

ligada à quantidade de células vivas, atuantes no processo, os sistemas de tratamento mantêm o afluente em um meio rico em lodo: um processo biológico é considerado eficiente e econômico se puder ser operado com baixos tempos de detenção hidráulica e tempos de retenção de sólidos suficientemente longos para permitir o crescimento de microrganismos. Portanto o lodo é a matéria-prima para os processos de tratamento biológico de esgoto e seu excesso passa a ser considerado um resíduo. O momento e as condições em que o lodo deixa de ser matéria-prima para se transformar em resíduo, depende de tecnologia do sistema de tratamento de esgoto e de sua operação.

Em qualquer situação, quanto mais o lodo se assemelhar à matéria orgânica “fresca”, maior será seu potencial de putrefação e produção de odores desagradáveis e sua concentração de microrganismos patogênicos. Na medida em que o lodo “fresco” passa por processo de biotransformação, seus componentes orgânicos, mais facilmente biodegradáveis, são transformados e o lodo ganha características de lodo “estabilizado”, apresentando odor menos ofensivo e menor concentração de microrganismos patogênicos. A necessidade de estabilização do lodo está, principalmente, ligada a estas duas características negativas do lodo fresco: seu potencial de produzir odores e seu conteúdo de microrganismos patogênicos, sendo que na prática, um lodo pode ser “estabilizado” por outros métodos, além dos processos de biodegradação.

### **2.8.1 Aplicação do Lodo Gerado**

O principal problema encontrado e até o momento de difícil solução está relacionado com a disposição final do lodo gerado. Assim, as práticas para o aproveitamento ou simples disposição do lodo são também bastante antigas nos países mais desenvolvidos sendo no entanto, ainda não satisfatórias. Na década de 70, devido às diversas práticas de destino final de lodos sem estudos adequados, o pouco controle ambiental e ainda a possível presença de produtos indesejáveis no ambiente solo ou água como até então era realizado, começou-

se a regulamentar o lançamento do lodo no ambiente através de convenções ou acordos internacionais.

Segundo Vincent e Critchle (1984), na década de 70, três convenções internacionais fixaram acordos para controlar a disposição de resíduos no mar, com o objetivo de proteger a vida e o ambiente marinho, são elas:

### **Convenção de Oslo (1972)**

A finalidade dessa convenção foi à prevenção da poluição marinha, causada por resíduos lançados ao mar através de esgotos municipais, ou de efluentes de navios e aeronaves. A convenção emitiu declaração assinada e ratificada pelos 13 países banhados pelo Mar do Norte e Atlântico Nordeste: Grã-Bretanha, Bélgica, Dinamarca, França, Alemanha, Irlanda, Holanda, Finlândia, Noruega, Espanha e Suécia.

Em suma, a disposição de lodo de esgotos municipais no mar foi permitida, desde que as percentagens de substâncias tóxicas fossem inferiores aos padrões estabelecidos e que se obtivesse a necessária licença dos órgãos competentes de cada país.

### **Convenção de Londres (1972)**

Essa convenção foi muito similar à convenção de Oslo, porém aplicável a todos os mares e oceanos, tendo sido assinada por 60 países.

### **Convenção de Paris (1974)**

Essa convenção foi assinada pela Comunidade Européia e mais 14 países europeus margeados pelo Atlântico Nordeste (a essa época ainda existiam muitos países europeus não pertencentes à Comunidade Européia). Foi ratificada por todos os países, exceto a Bélgica, a Irlanda e Luxemburgo. O formato da

Convenção de Paris é similar às de Oslo e de Londres, mas aplicável à poluição proveniente de fontes terrestres, particularmente via tubulações.

Até a década de 70, uma das práticas mais utilizadas para destino final de lodo era a sua aplicação na melhoria de solos agrícolas. No entanto, descobriu-se que nem todo lodo pode ser utilizado com essa finalidade. A descoberta de que poderiam ocorrer elementos poluentes no lodo, em especial organismos patogênicos e metais pesados, começou a preocupar a comunidade científica que, sabendo dos eventuais efeitos desses poluentes sobre os seres humanos e animais, não tinha, ainda se aprofundados em pesquisas mais conclusivas, por este motivo a Comunidade Européia criou uma comissão para estudar o problema (VINCENT e CRITCHLEY, 1984). A partir de 1980, a "Commission of European Communities (CEC)" encarregou-se da padronização de regulamentos e da fixação de estritas limitações à utilização do lodo no solo, nos países da Comunidade Européia, estabelecendo as seguintes diretrizes básicas a serem observadas:

O lodo não deve ser usado quando apresentar concentração de poluentes, acima dos estabelecidos, ou se a quantidade acumulativa desses elementos adicionados ao solo, durante um período de 10 anos, puder exceder os níveis especificados;

O lodo fresco (não estabilizado) só poderá ser utilizado no solo, se for imediatamente nele injetado ou misturado em solos aráveis;

Nenhuma aplicação deverá ser feita em parques, "play-grounds" ou em matas e florestas, exceto quando houver uma autorização especial;

Áreas gramadas não deverão ser utilizadas como pastagens, e as forragens não deverão ser colhidas para alimentação de animais por, pelo menos, seis semanas após a aplicação do lodo estabilizado;

Não deverá ser aplicado lodo em culturas que possam entrar em contato direto com este e que sejam consumidas cruas;

O lodo não deverá ser aplicado em solos que apresentarem valor de pH menor que 6,0 após a aplicação.

Segundo IBGE (2004) no Brasil o percentual do esgoto coletado que recebe algum tipo de tratamento é muito baixo (em torno de 1/3), especialmente quando se tem em conta que boa parte do esgoto produzido no País não é recolhida por sistemas de coleta, sendo lançado diretamente no solo e em corpos d'água. Apesar disto, no período entre 1989 e 2000 o percentual de esgoto coletado que recebe algum tratamento quase dobrou, mesmo com o aumento de 40% verificado no volume de esgoto coletado (Tabela 2.5). Em termos absolutos, o volume de esgoto que recebe algum tipo de tratamento cresceu quase duas vezes e meia no referido período.

**Tabela 2.5: Volume de esgoto coletado por dia no Brasil, total e com tratamento**

Ano	Volume de esgoto coletado por dia		
	Total (m <sup>3</sup> )	Com tratamento	
		Total (m <sup>3</sup> )	Percentual (%)
1989	10 667 823	2 124 925	19,9%
2000	14 670 079	5 137 171	35,3%

Fonte: Pesquisa nacional de saneamento básico 2000, Rio de Janeiro: IBGE, 2002.

Porém o problema maior encontra-se na destinação final do lodo gerado durante o tratamento. Os principais destinos do lodo gerado são lançados em rio, mar, terreno e aterro sanitário. Na Tabela 2.6 encontra-se os principais destinos do lodo gerado no Brasil e por região, segundo o censo do IBGE (2000). Verificou-se que o total de lodo gerado no Brasil apenas uma percentagem de 11,93% é reaproveitado para outros fins que não o lançamento ao meio ambiente. Já a região Sul apresentou o maior percentual de reaproveitamento do lodo gerado no tratamento, enquanto que o Sudeste apresentou o menor índice de reaproveitamento. Já o Nordeste apresentou o maior índice de lançamento de lodo em rios, mar e aterro baldio.

**Tabela 2.6: Principais destinos do lodo gerado no Brasil e por região**

Unidades da Federação	Distritos com tratamento de esgoto sanitário	Destino do lodo gerado (%)							
		Total	Rio	Mar	Terreno baldio	Aterro sanitário	Incineração	Reaproveitamento	Outros destinos
Brasil	1383	19,60	1,73	7,37	24,15	0,87	11,93	27,76	6,59
Norte	19	10,53	-	5,26	21,05	-	15,79	36,84	10,53
Nordeste	252	36,90	2,38	20,63	13,09	0,39	5,95	23,81	1,19
Suldeste	795	16,10	0,38	2,52	30,19	1,13	5,41	30,31	13,96
Sul	260	15,00	0,38	9,23	16,92	0,38	36,15	22,31	3,85
Centro Oeste	57	15,78	-	4,76	22,80	1,75	17,54	31,58	5,79

Fonte: IBGE, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000.

## 2.9 Processos Aeróbios

A Digestão aeróbia é um processo biológico no qual o oxigênio é introduzido na massa líquida com a finalidade de permitir a oxidação da matéria orgânica pelos microrganismos, com conseqüente liberação de energia para suas atividades metabólicas. Na oxidação do material orgânico há transferência intermolecular de elétrons do material orgânico oxidado (o doador de elétrons) para um oxidante (o receptor de elétrons) e resulta na formação de produtos aeróbios estabilizados, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (FADIL *et al.*, 2003; SALMINEN *et al.*, 2004). Os microrganismos aeróbios no sistema de tratamento de compostos orgânicos promovem a seguinte reação (Equação 4):



A característica principal da massa celular produzida é a formação de aglomerados bacterianos, que possibilita a separação das células floculadas do meio líquido no reator.

A floculação bacteriana é consequência direta da operação do bioreator, que promove condições de estresse nutricional, conduzindo a menor atividade de parte das células no sistema, ou induzido o metabolismo endógeno celular. A baixa atividade das bactérias favorece a floculação no reator, bem como a auto-oxidação das células, o que em certo grau auxilia na diminuição da massa celular (FADIL *et al.*, 2003).

As bactérias responsáveis pelo processo biológico e presentes no floco pertencem a diferentes gêneros, e em sua grande maioria são heterótrofas. Os tipos microbianos dos lodos ativados são encontrados naturalmente nos ecossistemas aquáticos e se estabelecem no bioreator através das condições de operação, como características e quantidade da matéria orgânica presente no substrato, agitação, disponibilidade de oxigênio dissolvido e interações microbianas (SALMINEN *et al.*, 2004).

No processo de biodegradação aeróbia, a aeração adequada é de grande importância, visto que o oxigênio é utilizado pelos microrganismos não somente como aceptor final de elétrons na respiração aeróbia, mas também como um substrato nas reações de biodegradação catalisada por enzimas denominadas oxigenases. Já a adição de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) é essencial, pois em ambientes contaminados por hidrocarbonetos, estes nutrientes se encontram, em geral, em quantidades inadequadas, limitando o metabolismo microbiano. Dentre as outras condições ambientais citadas, tem-se um ponto ótimo quando o pH do meio está próximo à neutralidade (ALEXANDER e ALEXANDER, 1999), e a umidade for ajustada de forma a não afetar o metabolismo microbiano e o transporte de oxigênio no substrato. Vale destacar que há um aumento da degradação dos compostos poluentes quando a agitação do substrato contaminado durante o processo é eficiente, devido a melhor transferência de massa e incorporação de oxigênio (ABED e KÖSTER, 2005).

### 2.9.1 Reatores Aeróbios e suas Aplicações

O uso de bioreatores no tratamento biológico de hidrocarbonetos de petróleo e seus derivados emprega a ação conjunta de espécies diferentes de microrganismos (bactérias, fungos e leveduras), que operados sob determinadas condições (temperatura, pH, umidade, aeração, etc.) resulta na estabilização da matéria orgânica poluente (ABED e KÖSTER, 2005).

Devido aos altos custos que envolvem os processos para eliminação de contaminantes de origem orgânica do meio ambiente, várias pesquisas estão sendo realizadas no sentido de desenvolver bioprocessos para o tratamento de áreas contaminadas com óleo (URURAHY *et al.*, 1999).

Os bioreatores vêm ganhando cada vez mais espaço entre os ambientalistas, como um meio eficiente e corretamente ecológico de se eliminar poluentes orgânicos do meio ambiente (HEKMAT *et al.*, 2004).

Os bioreatores que operam sob condições de aeração possibilitam o desenvolvimento de microrganismos aeróbios, que através da respiração aeróbia oxidam as moléculas orgânicas.

A vantagem da aplicação dos bioreatores está na otimização das condições ambientais, tais como aeração, adição de nutrientes, teor de umidade a ser empregada, pH do meio, temperatura, agitação, etc., que é fundamental no desenvolvimento do processo de biodegradação (HEKMAT *et al.*, 2004).

Segundo Zilli *et al.* (2004), o uso de bioreatores possibilita a utilização de diferentes tipos de inóculos capazes de degradar vários tipos de contaminantes, além de possibilitar o controle das condições operacionais que podem ajudar na obtenção de bons resultados.

A biodegradação de contaminantes, principalmente de óleos derivados de petróleo em bioreatores vem sendo bastante utilizada pelos pesquisadores de vários países, sendo obtidos resultados satisfatórios, principalmente quando empregados microrganismos específicos capaz de acelerar o processo de degradação da matéria orgânica (FIORENZA e RIFAI, 2003; YERUSHALMI e GUIOT, 2002).

# CAPITULO III

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

---

#### 3.1 Ensaio de Biodegradação

O trabalho experimental foi desenvolvido na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES), localizada no Bairro do Tambor na cidade de Campina Grande, Paraíba, Nordeste do Brasil.

Para a realização dos ensaios de biodegradação foram projetados, construídos e instalados reatores e demais dispositivos complementares de apoio à unidade experimental como um sistema de agitação e de aeração. Na Figura 3.1 é mostrado a foto do sistema experimental aplicado.



**Figura 3.1: Foto dos reatores aplicados durante a pesquisa experimental.**

Os reatores foram construídos em tubos de Poli Cloreto de Vinila (PVC) com diâmetro interno de 100 milímetros e altura de 1 metro. A capacidade volumétrica unitária de cada reator era de aproximadamente 8 litros.

Foi construído um sistema de agitação em série, com a finalidade de manter sobre agitação os substratos contidos nos reatores. A agitação era realizada através de agitadores, interligadas por engrenagens a um motor de 1 hp. A velocidade de agitação era de 90 rpm, que garantia uma boa homogeneização do substrato.

Para manter o processo de biodegradação aeróbia nos reatores contendo os substratos, montou-se um sistema de aeração constituído por um compressor de diafragma de ar direto da *JET MÁSTER* de 1/3 hp. O ar comprimido era distribuído nos reatores através de mangueiras introduzidas na parte inferior de cada reator. A vazão máxima de ar fornecido pelo compressor era de 45 L.min<sup>-1</sup>, que garantia uma quantidade suficiente de oxigênio dissolvido no meio líquido em média de 6 mg.L<sup>-1</sup>, proporcionando o desenvolvimento da atividade microbiana. O funcionamento do sistema de aeração foi controlado por um temporizador digital. Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros operacionais aplicados ao sistema experimental.

**Tabela 3.1: Parâmetros operacionais aplicados aos reatores.**

<b>Características Operacionais</b>	<b>Reatores</b>
Vazão de O <sub>2</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	189
Tempo de aeração (h.dia <sup>-1</sup> )	12
Velocidade de rotação (rpm)	90
Tempo de rotação (h)	24
Tempo de operação (dias)	65

### 3.2 Formação do Substrato

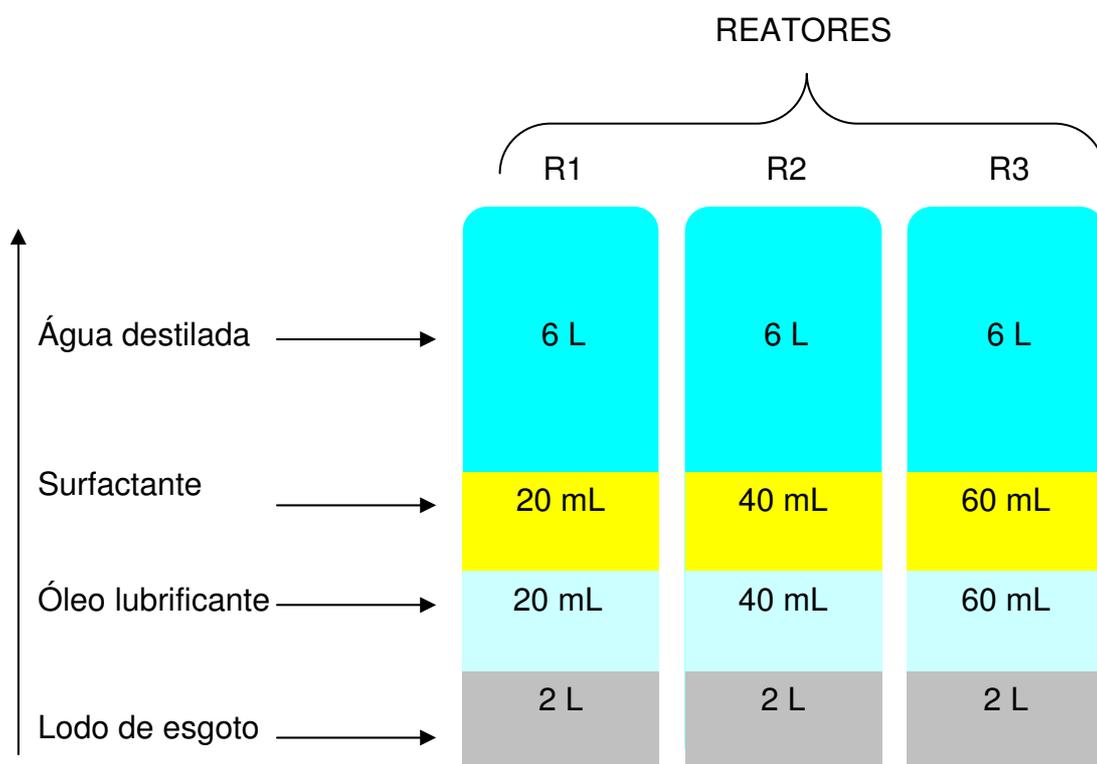
O substrato era constituído por óleo lubrificante, lodo de esgoto sanitário e surfactante. O óleo lubrificante automotivo foi recolhido em uma oficina mecânica especializada, localizada na cidade de Campina Grande, no estado da Paraíba. O óleo tinha altos teores de impurezas, caracterizado pela cor escura. Após a sua coleta, realizou-se uma filtração, utilizando-se papel de filtro macro, objetivando a redução máxima de impurezas (fuligem, poeiras, etc.).

O lodo de esgoto foi coletado em um reator anaeróbio, utilizado no tratamento de água residuárias da cidade de Campina Grande no estado da Paraíba.

Já o surfactante utilizado foi o ácido alquil aril sulfonado de formulação (C<sub>6</sub>HSO<sub>3</sub>H) da Usiquímica do Brasil Ltda. O surfactante foi neutralizado com hidróxido de sódio.

### 3.3 Alimentação dos Reatores

Os reatores foram inoculados com 2 litros de lodo de esgoto sanitário. O lodo utilizado tinha pH próximo de 7,0 e cerca de 6 g.L<sup>-1</sup> de sólidos totais. Em seguida, adicionou-se óleo lubrificante e surfactante na proporção de 1%, 2% e 3% em volume do lodo adicionado aos reatores. O volume restante dos reatores foi completado com água destilada. Na Figura 3.2 é apresentado o fluxograma da alimentação dos reatores com os seus respectivas componentes, e as proporções utilizadas.



**Figura 3.2: Fluxograma de alimentação dos reatores.**

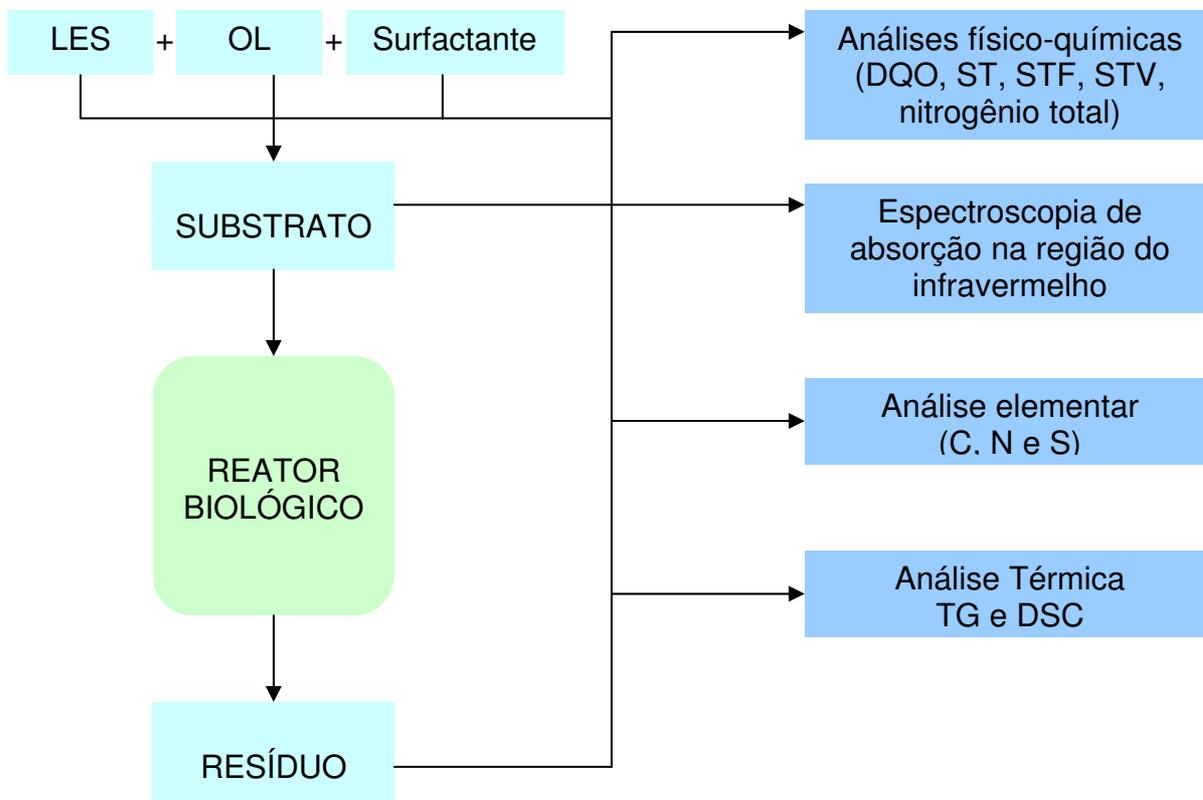
O trabalho experimental foi realizado em duas etapas:

**1ª etapa:** Nesta etapa utilizou-se como inóculo lodo de esgoto sanitário obtido de um reator UASB. Já o substrato foi preparado com 1%, 2% e 3% de óleo lubrificante e surfactante. O sistema operou durante um tempo de 65 dias.

**2ª etapa:** Na segunda etapa utilizou-se como inóculo o resíduo parcialmente bioestabilizado presentes nos reatores durante a primeira etapa, sendo adicionado apenas óleo lubrificante e surfactante na proporção de 1%, 2% e 3%. O tempo de operação foi de 65 dias.

### 3.4 Procedimentos Analíticos

Na Figura 3.3 é mostrado o fluxograma dos procedimentos analíticos empregados na amostra de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e nos substratos e resíduos parcialmente estabilizados nos reatores.



**Figura 3.3: Fluxograma do procedimento analítico aplicado.**

#### 3.4.1 Análise Físico-Química

Foram realizadas medidas das concentrações de sólidos totais (ST) e frações, fixas (STF) e voláteis (STV), nitrogênio total (NTK) e demanda química de oxigênio (DQO). Os parâmetros foram analisados segundo metodologia descrita por APHA (1995).

### **3.4.2 Análise Elementar**

Realizou-se caracterização elementar na amostras de LES, OL, surfactante e nos substratos e resíduos parcialmente bioestabilizado gerado durante o tratamento biológico. Foram determinados a percentagem de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H) e enxofre (S). Utilizou-se um analisador elementar marca Carlo Erba, modelo EA 1110. A análise elementar foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

### **3.4.3 Análise Térmica**

A Termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da temperatura e/ou tempo. A Termogravimetria Derivada (DTG), que corresponde a derivada primeira da curva termogravimétrica, têm por finalidade auxiliar na avaliação e visualização das curvas TG. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica. Foram realizadas análises nas amostras de LES, OL, surfactante e dos substratos e resíduos parcialmente bioestabilizados gerado durante o tratamento biológico nos reatores em estudo

com intuito de verificar as modificações térmicas ocasionadas pela biodegradação microbiana. As curvas termogravimétricas e calorimétricas foram obtidas através de um analisador térmico simultâneo (TG/DSC) marca TA Instruments, modelo 2960SDT em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 110 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25°C-1000°C, usando cadinho de alumina. A análise térmica foi realizada no Laboratório de Termoquímica e Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

#### **3.4.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho**

A técnica espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada para a determinação das funções químicas presentes em amostras puras ou misturas, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, aminas e outros. Ela permite análise qualitativa e quantitativa de modos vibracionais de compostos inorgânicos e orgânicos, inclusive macromoléculas, na região do infravermelho de 12000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>. Utilizou-se um espectrômetro marca Bruker modelo IFS66, para realização da análises nas amostras do LES, OL, surfactante e dos substratos e resíduos parcialmente bioestabilizado gerado durante o tratamento biológico, na região de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>. Utilizou-se pastilhas de KBr (brometo de potássio) na preparação da amostra. A análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

# CAPITULO IV

## 4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

---

### 4.1 PRIMEIRA PARTE

#### 4.1.1 Análise Físico-Química

A análise físico-químicas do lodo de esgoto, óleo lubrificante, surfactante, e dos substratos e resíduos parcialmente bioestabilizado teve como objetivo conhecer as principais características das matérias em estudo.

##### 4.1.1.1 Caracterização Físico-Química do Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante

Antes da adoção de qualquer estratégia tecnológica para tratamento de um resíduo, primeiro é necessário caracterizá-lo. Conhecer as características principais dos compostos torna-se então imprescindível, até mesmo para se ter noção dos limites que a tecnologia impõe.

Sendo assim, o primeiro passo na realização deste estudo foi o da caracterização do inóculo (lodo de esgoto sanitário), do óleo lubrificante e do surfactante empregado para auxiliar na solubilização do óleo. Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados de pH, densidade, umidade, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total do lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante.

Valores de pH próximo da neutralidade e alto teores de umidades são fatores importantes para o desenvolvimento da atividade microbiana em um sistema de tratamento biológico (MESQUITA, 2004). Tanto o inóculo como o contaminante em estudo, apresentavam pH próximo da neutralidade.

Ururahy *et al.* (1998) avaliou a importância do percentual de umidade no processo de biodegradação de borra oleosa em um sistema de reatores do tipo CSTR, verificando-se que altos percentuais de umidade favorecem a biodegradação.

A amostra de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante apresentaram altos teores de matéria orgânica, observados nos resultados obtidos na análises de STV, COT e DQO (MOURA *et al.*, 2004).

A utilização de surfactante tinha como objetivo aumentar a densidade e conseqüentemente reduzir a viscosidade do óleo lubrificante objetivando a criação de condições favoráveis ao processo de biodegradação (MOURA *et al.*, 2005). O surfactante empregado na composição do substrato possuía pH próximo da neutralidade, alta umidade e baixa concentração de STV.

**Tabela 4.1: Parâmetros físico e químico do lodo de esgoto sanitário (LES), óleo lubrificante (OL) e surfactante.**

Parâmetros	LES	OL	Surfactante
pH	7,20	7,00	7,00
Densidade	0,97	0,88	1,05
Umidade (%)	94,00	0,67	88,34
ST (%)	6,00	99,33	11,66
STF (% ST)	42,31	0,01	0,00
STV (% ST)	57,69	99,99	11,66
COT (% ST)	32,05	55,55	6,48
DQO (g/L)	6,69	nd	nd
Nitrogênio total (g/L)	0,33	nd	nd

nd : não foi determinado.

#### 4.1.1.2 Análise Físico-Química dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado Presente nos Reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados das análises de pH, umidade, ST, STF, STV, COT, DQO e nitrogênio total dos substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado dos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

**Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicas dos substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Parâmetros	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>		R <sub>3</sub>	
	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo
pH	7,3	7,2	7,4	7,6	7,8	7,7
Umidade (%)	98,0	99,1	97,6	97,8	97,7	98,2
ST (%)	2,0	0,9	2,4	2,2	2,3	1,8
STF (%ST)	44,9	52,8	48,8	65,2	50,0	61,2
STV (%ST)	55,1	47,2	51,2	34,8	50,0	39,8
COT (%ST)	30,6	26,2	28,4	19,3	27,8	22,1
DQO (g/L)	25,99	12,28	29,59	12,44	31,59	13,42
Nitrogênio Total (mg/L)	400,0	300,0	400,0	200,0	400,0	300,0

O pH é um parâmetro importante para o desenvolvimento do metabolismo microbiano, quanto mais próximo da neutralidade melhor será a capacidade de desenvolvimento principalmente das bactérias (VIEIRA *et al.*, 2004). Os substratos apresentaram pH próximo da neutralidade.

O percentual de umidade também é outro fator determinante no processo de biodegradação. Estudos realizados mostraram que percentagens de umidade superiores a 50%, apresentam melhor desempenho no desenvolvimento microbiano (URURAHY *et al.*, 1998). A percentagem de umidade em todos os substratos foram superiores a 97%.

O tratamento biológico aeróbio aplicado produziu redução na concentração de matéria orgânica pela ação dos microrganismos. Observa-se reduções na concentração dos STV nos resíduos parcialmente bioestabilizados nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>. As remoções dos STV foram de 14,3%, 32,0% e 20,4% respectivamente. As baixas eficiências na remoção dos STV foram provocadas pela presença do óleo lubrificante, haja vista apresentar resistência ao processo de biodegradação.

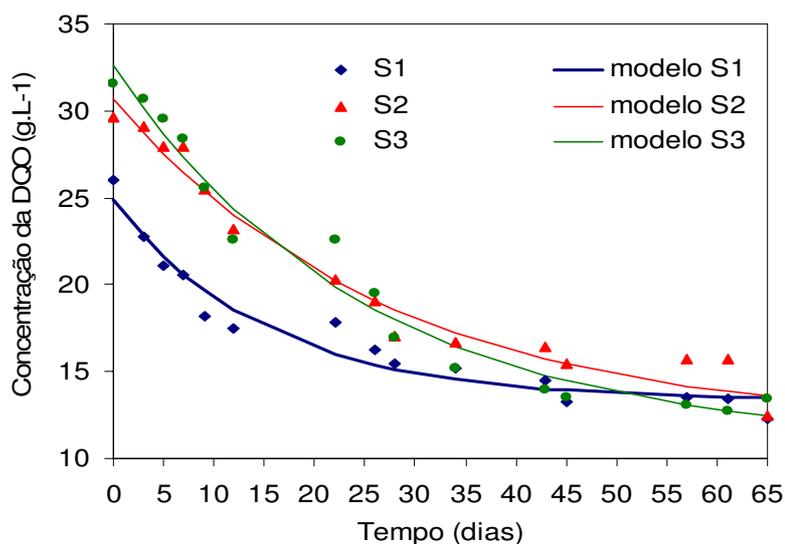
A concentração de COT está ligada diretamente à variação da concentração dos STV. Observa-se reduções de STV nos resíduos parcialmente bioestabilizados nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, de 14,4%, 32,0 e 20,5% respectivamente.

A biodegradação da matéria orgânica presente nos substratos foram avaliadas através da análise de DQO. Verifica-se que a adição de diferentes concentrações de óleo lubrificante juntamente com surfactante, contribuiu para o aumento na concentração da matéria orgânica, comparando-se com o valor da DQO obtido na amostra bruta do lodo de esgoto sanitário (Tabela 4.1). Após o período de 65 dias de monitoração do sistema de tratamento biológico, verificou-se remoção da DQO de 52,75%, 57,96% e 57,51% presente nos resíduos parcialmente bioestabilizados presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> respectivamente. Yerushalmi *et al.*(2003), obtiveram remoções de 49,2% de material orgânico em solo contaminado com hidrocarboneto de petróleo após 60 dias de monitoração. Constatou-se visto que os reatores monitorados apresentaram um bom desempenho na remoção da matéria orgânica, indicando que a presença de óleo lubrificante e surfactante não inibiu a atividade microbiológica presente no lodo.

Observou-se reduções na concentração de nitrogênio total (Tabela 4.4) no resíduo parcialmente bioestabilizado nos reatores R<sub>1</sub>, e R<sub>3</sub> de 25% no resíduo do reator R<sub>2</sub> de 50%. A diminuição na concentração de nitrogênio total foi proporcionada pelo metabolismo microbiano.

#### 4.1.1.3 Parâmetros Cinéticos

Os dados obtidos da DQO durante o período de monitoração do sistema experimental foram ajustados pelo modelo cinético de primeira ordem (Figura 4.1).



**Figura 4.1: Variação temporal da concentração de DQO, dos substratos dos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Observa-se que as curvas de decaimento da matéria orgânica expressa em DQO dos substratos dos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> apresentaram o mesmo perfil de decaimento. As constantes de velocidade de decaimento ( $k_1$ ) dos substratos foram respectivamente de 0,025, 0,020 e 0,028 dias<sup>-1</sup>.

Os dados experimentais foram ajustados eficientemente ao modelo cinético de primeira ordem, conforme foi demonstrado pelos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos, cujos valores foram superiores a 0,96. Através dos dados da Tabela 5.3 e pelo comportamento das curvas plotadas na Figura 4.1, verifica-se que o processo de biodegradação aplicada nos primeiros 30 dias resultaram em uma eficiência na biodegradação da matéria orgânica de 31,71; 31,27 e 38,01% respectivamente nos substratos dos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

Na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros cinéticos dos três diferentes tipos de substratos.

**Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos dos três diferentes tipos de substratos presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Reatores	Concentração de OL (g.kg <sup>-1</sup> de lodo)	A <sub>1</sub> g de MO	k <sub>1</sub> dias <sup>-1</sup>	t <sub>(1/2)</sub> dias	y <sub>0</sub> g MO	R <sup>2</sup>
R <sub>1</sub>	8,8	15,8	0,025	28,1	10,5	0,99
R <sub>2</sub>	17,6	20,8	0,020	34,3	9,2	0,99
R <sub>3</sub>	26,4	21,8	0,028	25,0	10,8	0,96

$$* y = A_1 * (e^{-kt}) + y_0$$

Verifica-se ainda na Figura 4.1, que após os 30 dias ocorreu uma redução na biodegradação de matéria orgânica de todos os substratos, ocorrida provavelmente pela diminuição na atividade microbiana, causada pela modificação na estrutura física e química dos compostos presentes nos substratos.

Giller *et al.* (1998), comentam que modificações nas características físicas e químicas dos substratos durante o processo de biodegradação pode gerar compostos tóxicos aos microrganismos, influenciando no crescimento microbiano produzindo reduções na eficiência de biodegradação dos compostos orgânicos.

A quantidade de material orgânico degradado, estimado a partir dos parâmetros A<sub>1</sub> e y<sub>0</sub> dos substratos dos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, após 65 dias de monitoração, resultou em uma eficiência de 48,25; 50,43 e 53,74% respectivamente. As eficiências obtidas pelo modelamento cinético aproximaram-se aos obtidos experimentalmente na DQO (Tabela 4.2). A soma dos parâmetros A<sub>1</sub> e y<sub>0</sub>, que estimam a quantidade de material orgânico contido na amostra em tempo infinito, se aproximaram bastante da quantidade total medida experimentalmente no início do experimento.

#### 4.1.1.4 Análise Elementar do Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante

Na Tabela 4.4 são apresentados as percentagem de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S) e hidrogênio (H) presentes no lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante obtidos através da análise elementar.

Na análise elementar da amostra de lodo de esgoto verificou-se a presença de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre, sendo observado a maior concentração de carbono. A presença de nitrogênio é confirmado pelo resultado da análise de nitrogênio total (Tabela 4.1).

**Tabela 4.4: Resultados da análise elementar do lodo de esgoto sanitário (LES), óleo lubrificante (OL) e surfactante.**

amostras	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
LES	3,05	31,55	4,91	1,39
OL	0,00	85,00	13,60	0,00
Surfactante	0,00	6,76	9,84	2,24

Já na amostra de óleo lubrificante, observou-se apenas uma alta percentagem de carbono e hidrogênio. Não foi detectado presença de heteroátomos de nitrogênio e enxofre em sua composição. Eisentraeger *et al.* (2002) realizou análise elementar em óleos lubrificantes usados tendo obtidos resultados semelhantes.

Na amostra do surfactante foi observado apenas a presença de carbono, hidrogênio e enxofre, não sendo observado presença de nitrogênio em sua composição.

#### 4.1.1.5 Análise Elementar dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado Presente nos Reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados da análise elementar dos substratos antes do tratamento biológico e do resíduo parcialmente bioestabilizado presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

**Tabela 4.5: Dados da análise elementar dos substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Elementos	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>		R <sub>3</sub>	
	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo
N (%)	2,54	2,09	2,14	2,04	2,20	2,06
C (%)	24,82	24,06	26,21	23,36	27,17	25,75
H (%)	4,86	4,36	4,79	4,04	5,08	4,81
S (%)	4,44	1,69	4,14	3,16	5,31	4,63

A análise elementar realizada confirmou a presença de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre em todos os substratos e resíduos. Observou-se que o elemento mais abundante em todas as amostras foi o carbono. O carbono presente nas amostras faz parte dos constituintes químicos presentes no lodo de esgoto, óleo lubrificante e surfactante. Enquanto que a presença de nitrogênio (N) e enxofre (S) são provenientes do lodo de esgoto e do surfactante (Tabela 4.4) respectivamente.

Após decorrer 65 dias de monitoração do sistema de tratamento biológico, observou-se reduções nas concentrações dos elementos químicos (C, N, S, H), provocado pela atividade microbiana e confirmados pelas reduções nas concentrações de STV e DQO (Tabela 4.2).

## 4.1.2 Análise Térmica

### 4.1.2.1 Análise Termogravimétrica do Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi utilizada com a finalidade de analisar a estabilidade térmica das amostras de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante.

Na Tabela 4.6 são apresentados os principais dados extraídos das curvas termogravimétricas (TG) do lodo de esgoto, óleo lubrificante e surfactante.

**Tabela 4.6: Dados termogravimétricos térmica do lodo de esgoto (LES), óleo lubrificante (OL) e surfactante.**

Amostras	Parâmetros	Etapas					Produto Mineralizado
		1º	2º	3º	4º	5º	
LES	$T_i^*$ (°C)	63	282	580	740	869	>968
	$T_f^{**}$ (°C)	138	435	740	869	968	-
	$P_m^{***}$ (%)	7,16	41,33	3,79	4,45	3,19	40,80
OL	$T_i$ (°C)	290	-	-	-	-	>514
	$T_f$ (°C)	401	-	-	-	-	-
	$P_m$ (%)	99,99	-	-	-	-	0,01
Surfactante	$T_i$ (°C)	40	464	-	-	-	>859
	$T_f$ (°C)	112	486	-	-	-	-
	$P_m$ (%)	88,34	11,66	-	-	-	0,00

- $T_i$  : temperatura inicial; \*\*  $T_f$  : temperatura de final; \*\*\*  $P_m$  : perda de massa.

Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas TG/DTG das amostras de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante.

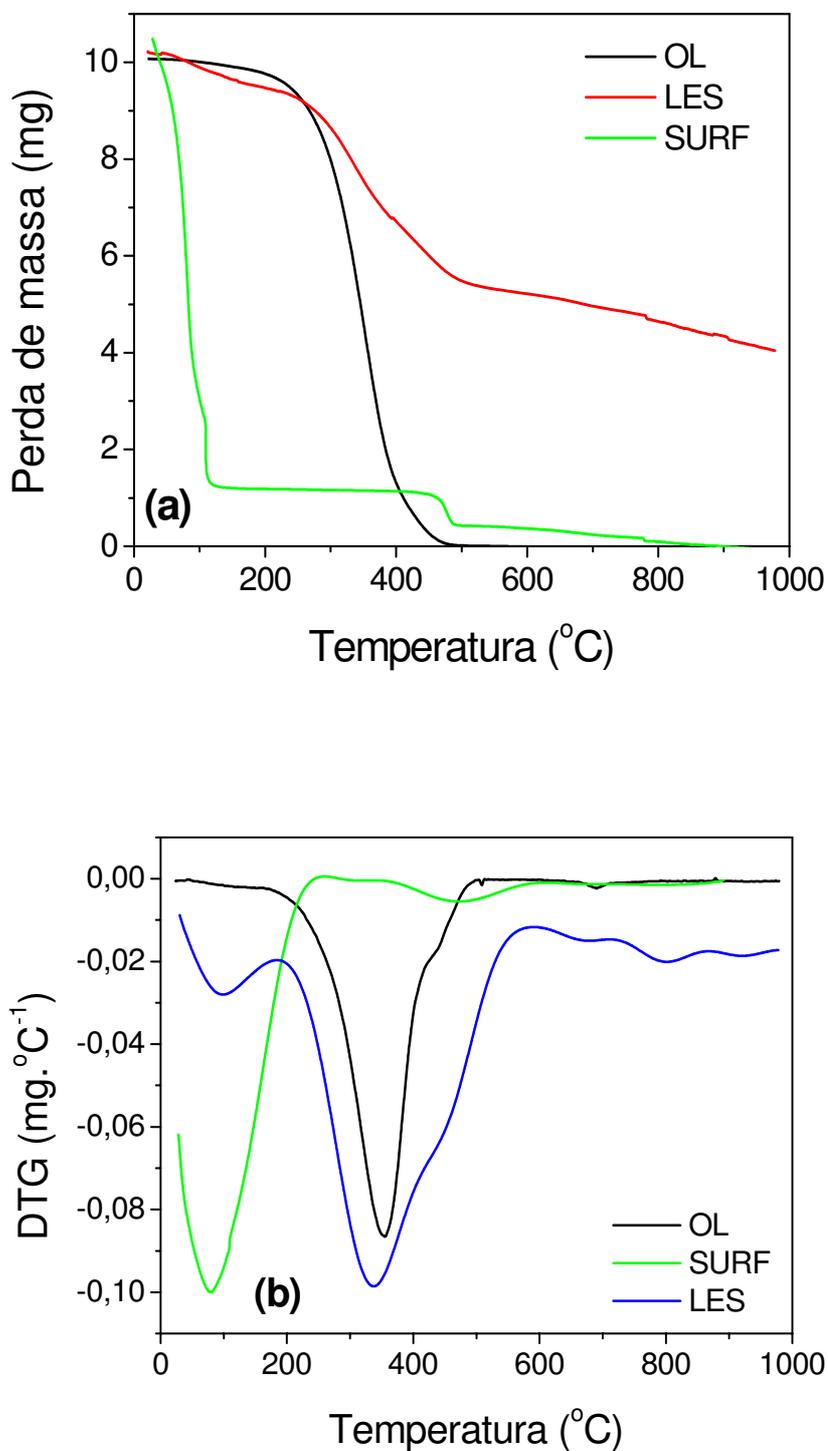


Figura 4.2: Curvas (a) TG e (b) DTG da amostra de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante.

Analisando-se as curvas TG/DTG (Figura 4.2), verificou-se que a primeira etapa de decomposição do lodo de esgoto ocorreu na faixa de temperatura de 63 a 138°C. A perda de massa na primeira etapa foi devido à presença de umidade e material orgânico de baixo ponto de fusão. Na segunda etapa foi observado a maior perda de massa na amostra, correspondendo à parte orgânica de maior peso molecular que sofreu degradação na faixa de temperatura de 282 a 435°C. A massa degradada na terceira, quarta e quinta etapa correspondem à degradação de compostos inorgânicos nas faixas de temperatura de 580 a 740°C, 740 a 869°C e 869 a 968°C respectivamente. Saikia *et al.* (2005) em seu estudo verificou que a parte inorgânica presente no lodo de esgoto continha vários tipos de óxidos tais como óxidos de silício, cálcio, ferro, magnésio, sódio, potássio e enxofre.

A amostra de lodo de esgoto utilizado como inóculo, apresentava uma alta percentagem de material mineralizado contido a temperatura superior a 972°C. O material mineralizado é constituído basicamente por óxidos.

Na análise termogravimétrica do óleo lubrificante observou-se a ocorrência de uma única etapa de decomposição térmica na faixa de temperatura de 290 a 401°C (Figura 4.2). Durante este evento aconteceu a degradação de 99,99% da amostra. A matéria orgânica degradada corresponde à alta concentração de carbono orgânico de compostos com alto peso molecular e cadeias longas presente na amostra (MOURA *et al.*, 2006). A presença de alta concentração de material orgânico volátil também foi observado no resultado de STV (Tabela 4.1).

Santos *et al.* (2004), em análise termogravimétrica da amostra de óleo lubrificante virgem, usando atmosfera de nitrogênio observou também a ocorrência de uma única etapa de decomposição na faixa de temperatura de 170 a 470°C. A diferença observada na faixa de temperatura de degradação entre amostra de óleo lubrificante usada e a utilizada por Santos *et al.* (2004) foi produzido pelo aumento na estabilidade térmica provocada pela degradação natural durante o uso automotivo, que levou a formação de compostos de peso molecular mais elevado.

Na análise das curvas TG/DTG da amostra do surfactante (Figura 4.2) foi observada apenas duas etapas de decomposição térmica. A primeira decomposição ocorreu na faixa de temperatura de 40 a 112°C, que

corresponde a perda de massa causada pela evaporação de água contida na amostra. Nesta etapa foi observada a maior perda de massa da amostra. Os resultados das análises de umidade (Tabela 4.1) confirmam a presença de uma grande quantidade de água na amostra. A segunda etapa ocorreu na faixa de temperatura de 464 a 486°C, ocorrido pela degradação térmica dos compostos formados pelos elementos químicos carbono e enxofre conforme observado na análise elementar (Tabela 4.4), que apresentou maior resistência a decomposição térmica.

#### 4.1.2.2 Análise Termogravimétrica dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizados

O estudo termogravimétrico aplicado às amostras dos substratos e dos resíduos teve como objetivo auxiliar na avaliação da biodegradação do material orgânico presente nas amostras.

Na Tabela 4.7 são apresentados os dados termogravimétricos do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>1</sub>.

**Tabela 4.7: Dados termogravimétricos do substrato e do resíduo presente no reator R<sub>1</sub>.**

Reator	Amostras	Parâmetros	Etapas				Produto Mineralizado
			1º	2º	3º	4º	
R <sub>1</sub>	Substrato	T <sub>i</sub> <sup>*</sup> (°C)	62	249	688	832	>917
		T <sub>f</sub> <sup>**</sup> (°C)	97	450	743	917	-
		P <sub>m</sub> <sup>***</sup> (%)	12,08	42,30	6,03	5,90	33,69
	Resíduo	T <sub>i</sub> (°C)	66	278	677	-	>844
		T <sub>f</sub> (°C)	111	480	844	-	-
		P <sub>m</sub> (%)	8,56	35,98	14,82	-	40,64

\* T<sub>i</sub> : temperatura inicial; \*\* T<sub>f</sub> – temperatura final; \*\*\* P<sub>m</sub> : perda de massa.

Na Figura 4.3 temos as curvas TG/DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator R<sub>1</sub>.

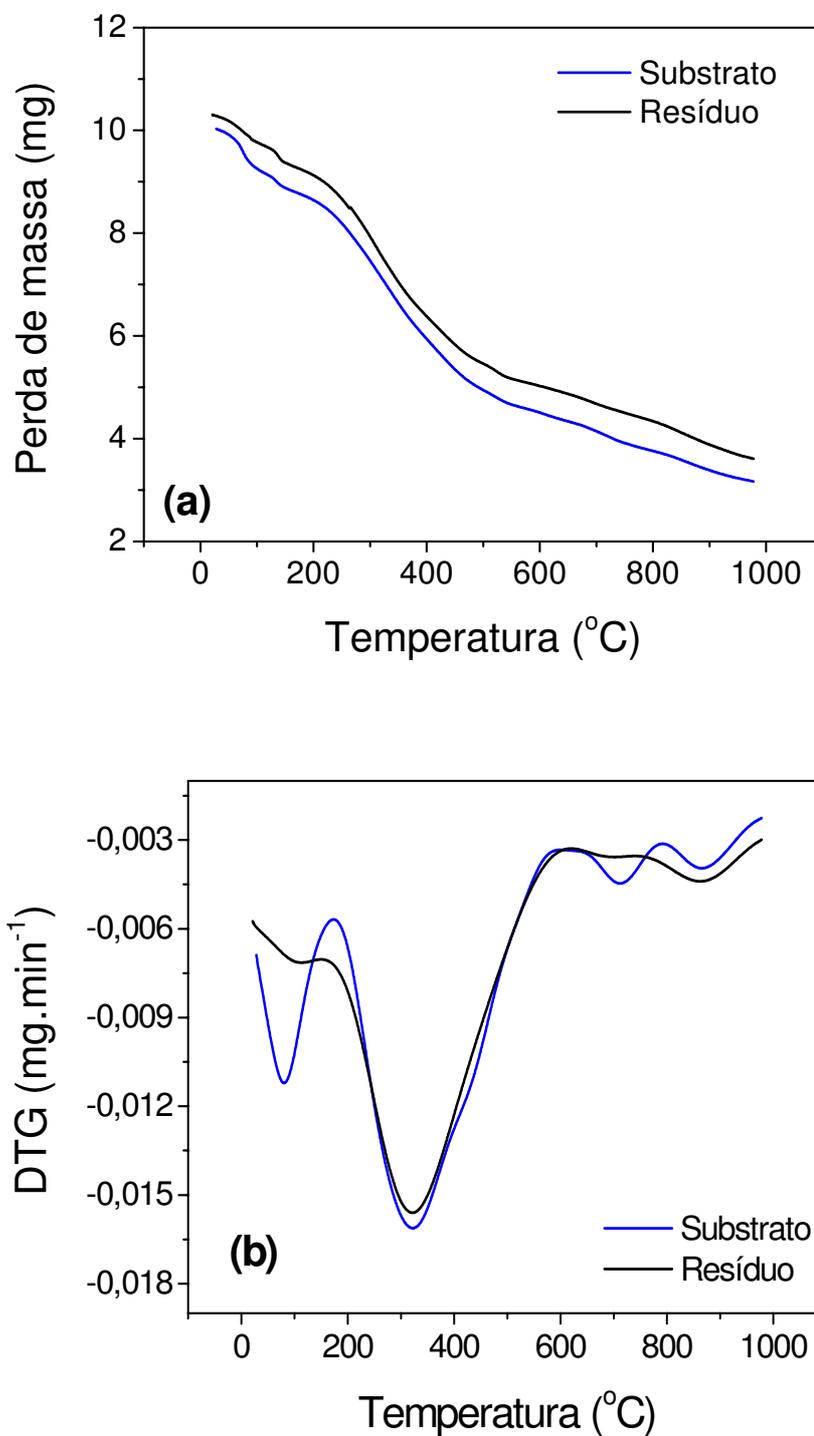


Figura 4.3: Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>1</sub>.

Verifica-se que o comportamento das curvas TG/DTG (Figura 4.3) do substrato antes do tratamento biológico apresentava quatro etapas de decomposição. Após o tratamento biológico aeróbio, observa-se apenas três etapas de decomposição no resíduo gerado. O desaparecimento de uma etapa de decomposição ocorreu provavelmente pelas modificações provocadas pelo processo de biodegradação da matéria orgânica presente no substrato pelos microrganismos que alteraram o comportamento térmico e a estrutura química dos compostos presentes, comprovada pelo deslocamento nas faixas de temperaturas de início e fim de cada etapa de decomposição térmica e na perda de massa (Moura *et al.*, 2005). A ocorrência de biodegradação da matéria orgânica do substrato foi observada pelo aumento na quantidade de produtos mineralizado presente no resíduo parcialmente bioestabilizado.

A primeira etapa de decomposição térmica no substrato antes do tratamento biológico ocorreu na faixa de temperatura de 62 a 97 °C. Nesta faixa de temperatura a massa perdida corresponde à presença de moléculas de água livre e de compostos voláteis de baixo peso molecular de origem do lodo, surfactante e óleo lubrificante. No resíduo parcialmente bioestabilizado verifica-se a diminuição da percentagem de matéria orgânica de baixo peso molecular que produziu um aumento na estabilidade térmica, provocando o deslocamento na faixa de temperatura de ocorrência da primeira etapa de decomposição comparada com amostra do substrato.

A segunda etapa de decomposição térmica do substrato ocorreu na faixa de temperatura de 249 a 450 °C. Nesta etapa, observa-se a maior percentagem de material biodegradável (Tabela 4.7). No resíduo parcialmente bioestabilizado, observa-se uma redução na perda de massa do que verificado no substrato, provocada pela biodegradação que resultou em deslocamento na faixa de temperatura e aumento na estabilidade dos compostos orgânicos presentes na amostra.

Na terceira e na quarta etapa de decomposição térmica do substrato, verifica-se pequenas perdas de massa, na faixa de temperatura de 688 a 743 °C e 832 a 917 °C, devido à presença de compostos inorgânicos (carbonatos). Com o tratamento biológico aplicado no substrato o resíduo parcialmente bioestabilizado apresentou apenas a terceira etapa (Tabela 4.7). O aumento na

percentagem de material mineralizado no resíduo parcialmente bioestabilizado foi ocasionado pela biodegradação da matéria orgânica.

Na Tabela 4.8 são apresentados os dados extraídos das curvas termogravimétricas do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado presente no reator R<sub>2</sub>.

**Tabela 4.8: Dados termogravimétrico do substrato e do resíduo presente no reator R<sub>2</sub>.**

Reator	Amostras	Parâmetros	Etapas				Produto mineralizado
			1º	2º	3º	4º	
R <sub>2</sub>	Substrato	T <sub>i</sub> <sup>*</sup> (°C)	103	259	658	815	>920
		T <sub>f</sub> <sup>**</sup> (°C)	145	432	713	920	-
		P <sub>m</sub> <sup>***</sup> (%)	10,67	40,48	5,70	8,24	34,91
	Resíduo	T <sub>i</sub> (°C)	59	264	688	-	>810
		T <sub>f</sub> (°C)	102	448	810	-	-
		P <sub>m</sub> (%)	9,36	33,26	14,30	-	43,08

\* T<sub>i</sub> : temperatura inicial; \*\* T<sub>f</sub> : temperatura final; \*\*\* P<sub>m</sub> : perda de massa.

Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas TG/DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado presente no reator R<sub>2</sub>. Analisando-se a curva TG/DTG do substrato, observa-se quatro etapas de decomposição térmica, enquanto o estudo térmico do resíduo parcialmente bioestabilizado apresentou apenas três etapas de decomposição.

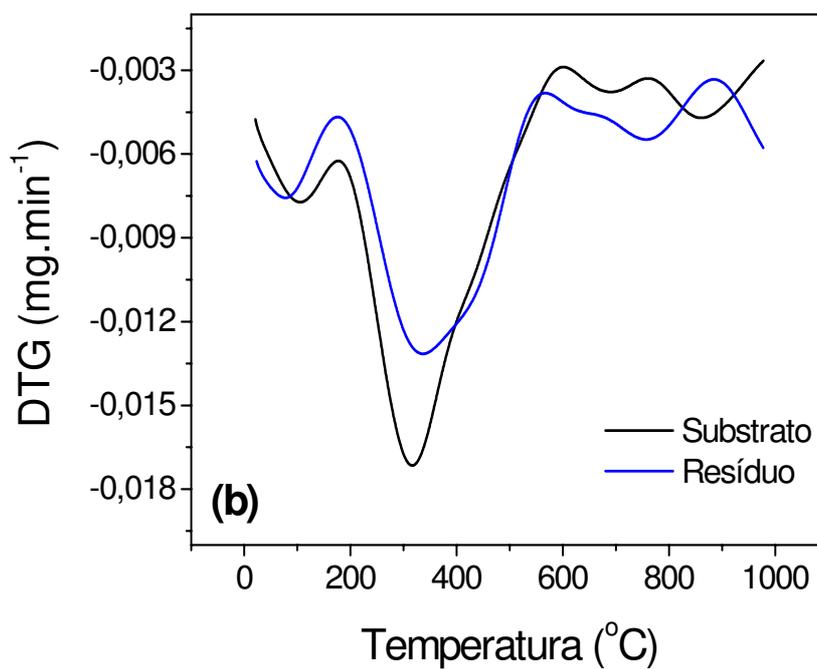
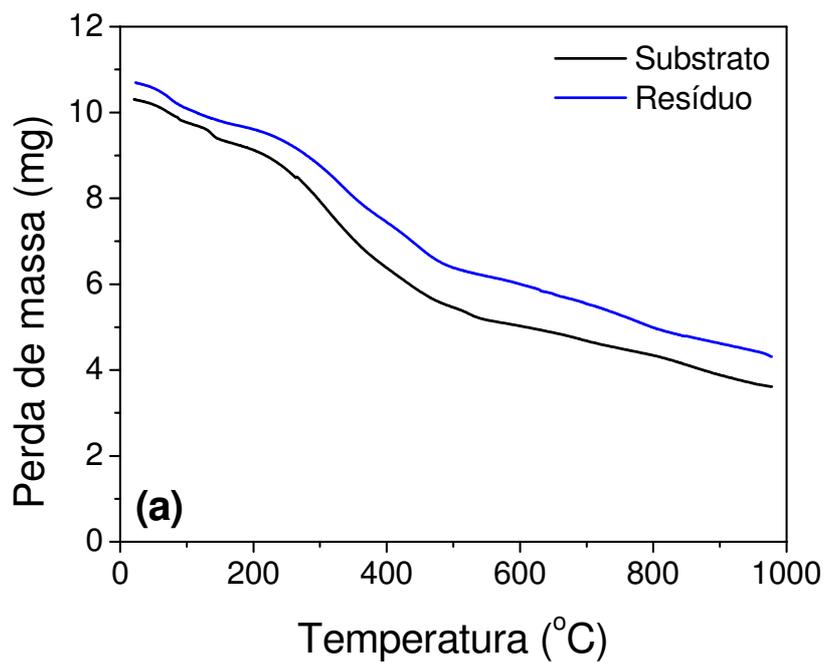


Figura 4.4: Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado presente no reator R<sub>2</sub>.

A primeira etapa de decomposição térmica no substrato ocorreu na faixa de temperatura de 103 a 145 °C. Já no resíduo verificou-se uma menor perda de massa, com deslocamento na faixa temperatura.

A segunda etapa de decomposição ocorreu no substrato na faixa de temperatura de 259 a 432 °C. A massa degradada nesta faixa de temperatura corresponde a decomposição da matéria orgânica de cadeias longas.

A perda de massa ocorrida no resíduo parcialmente bioestabilizado na segunda etapa foi menor do que o observado no substrato. Nesta etapa resultou no deslocamento na faixa de temperatura de 264 a 448 °C. A modificação ocorrida na temperatura é resultado das modificações sofridas nos compostos orgânicos presentes no substrato.

A terceira e a quarta etapas de decomposição térmica do substrato (Tabela 4.8) ocorreu na faixa de temperatura de 658 a 713 °C e 815 a 920 °C. No resíduo parcialmente bioestabilizado, observa-se a terceira etapa na faixa de temperatura de 688 a 810 °C.

A ocorrência de biodegradação da matéria orgânica no substrato pelos microrganismos foi confirmada pelo aumento na concentração de material mineralizado no resíduo parcialmente bioestabilizado após o tratamento, conforme observado na Tabela 4.8, e confirmado pela remoção da DQO e dos STV (Tabela 4.2).

Na Tabela 4.9 são apresentados os dados obtidos das curvas termogravimétricas do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado presente no reator R<sub>3</sub>.

**Tabela 4.9: Dados termogravimétricos do substrato e do resíduo presente no reator R<sub>3</sub>.**

Reator	Amostras	Parâmetros	Etapas				Produto mineralizado
			1°	2°	3°	4°	
R <sub>3</sub>		T <sub>i</sub> <sup>*</sup> (°C)	113	256	755	-	>913
		T <sub>f</sub> <sup>**</sup> (°C)	139	427	913	-	-
	<b>Substrato</b>	P <sub>m</sub> <sup>***</sup> (%)	7,18	42,86	14,37	-	35,77
		T <sub>i</sub> (°C)	64	268	725	-	>749
		T <sub>f</sub> (°C)	111	455	749	-	-
	<b>Resíduo</b>	P <sub>m</sub> (%)	9,95	38,67	12,67	-	38,71

\* T<sub>i</sub> : temperatura inicial; \*\* T<sub>f</sub> : temperatura final; \*\*\* P<sub>m</sub> : perda de massa.

Na Figura 4.5 são apresentados as curvas TG/DTG do substrato e do resíduo presente no reator R<sub>3</sub>.

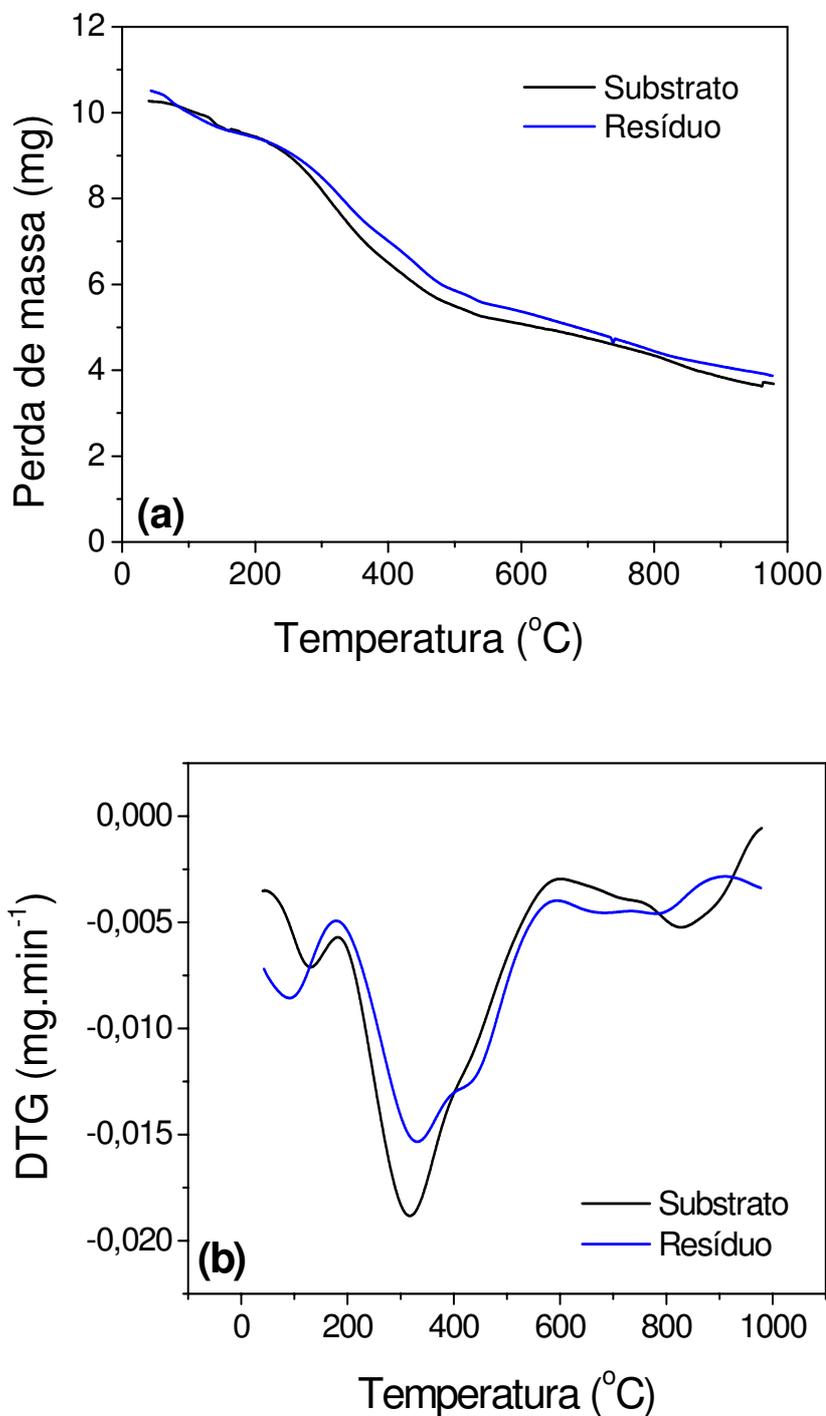


Figura 4.5: Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo presente no reator R<sub>3</sub>.

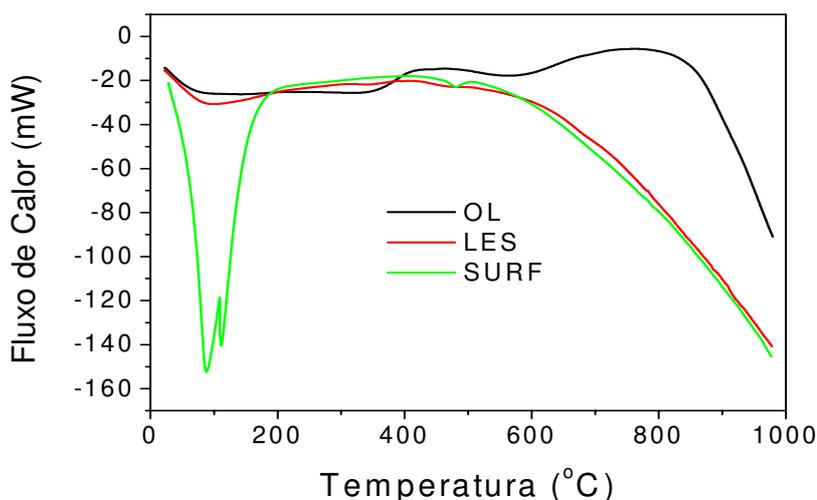
A curva TG/DTG da amostra do substrato, antes do tratamento biológico apresentou três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 113 a 139 °C. No resíduo parcialmente bioestabilizado a primeira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 64 a 111 °C. A perda de massa no resíduo foi maior do que o observado no substrato, provocado provavelmente por umidade presente na amostra.

A segunda etapa de decomposição térmica no substrato ocorreu na faixa de temperatura de 256 a 427 °C, resultando em maior perda de massa da amostra. No resíduo parcialmente bioestabilizado observou-se um deslocamento na faixa de temperatura (268-455 °C), que resultou em uma perda de massa menor do que o presenciado no substrato. Fato este provocado pela redução na matéria orgânica biodegradável.

O tratamento biológico aplicado ao substrato, produziu modificações na estrutura química e reduções da concentração da matéria orgânica. Essas modificações foram confirmadas pelo deslocamento ocorrido na temperatura final na segunda e terceira etapa de decomposição térmica do resíduo parcialmente bioestabilizado (Tabela 4.9). O tratamento biológico aplicado produziu uma redução na perda de massa durante a terceira etapa no resíduo presente no reator R<sub>3</sub>. Observou-se um pequeno aumento na quantidade de produto mineralizado produzido pela biodegradação da parte orgânica presente no substrato.

#### **4.1.2.3 Análise Calorimétrica das Amostras de Lodo de Esgoto Sanitário, Óleo Lubrificante e Surfactante.**

A Calorimetria Exploratória Diferencial foi utilizada com a finalidade de observar as transições físicas entalpias ocorridas no processo de degradação térmica na amostra de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante. Na Figura 4.6 encontra-se as curvas DSC que mostram o comportamento calorimétrico das amostras do lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante sob atmosfera de nitrogênio.



**Figura 4.6: Curvas DSC do óleo lubrificante (OL), lodo de esgoto sanitário (LES) e do surfactante (SURF).**

Pode-se verificar que na amostra do óleo lubrificante e lodo de esgoto sanitário analisados se verificou transições não significativas nas amostras, enquanto que a amostra do surfactante apresentou dois picos endotérmicos na faixa de temperatura de 20 a 200 °C, correspondendo a evaporação de água e decomposição de matéria orgânica de baixo peso molecular.

Verificou-se que a entalpia envolvida em todo o processo nas amostras de lodo de esgoto sanitário, óleo lubrificante e surfactante foram de 9351, 8921 e 8208 J.g<sup>-1</sup> respectivamente. A utilização de uma atmosfera inerte não proporcionou a observação de reações de decomposição e oxidação nas amostras.

Santos (2004), estudou o comportamento calorimétrico em amostra de óleo lubrificante virgem utilizando atmosfera de ar e nitrogênio. Ele obteve resultados diferentes para ambas atmosferas utilizadas. Utilizando-se atmosfera de ar obteve dois picos com intensidade expressiva, indicando uma decomposição oxidativa. Enquanto em atmosfera de nitrogênio, não se verificou transição nas amostras analisadas. Em atmosfera de ar verificou-se que os óleos lubrificantes reagiram com o oxigênio presente na atmosfera de ar usada, provocando reações químicas com os constituintes destes óleos, ocasionando a formação de novos compostos com peso molecular superior.

#### 4.1.2.4 Análise Calorimétrica das Amostras dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado

Na Figura 4.7 são apresentados as curvas DSC dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

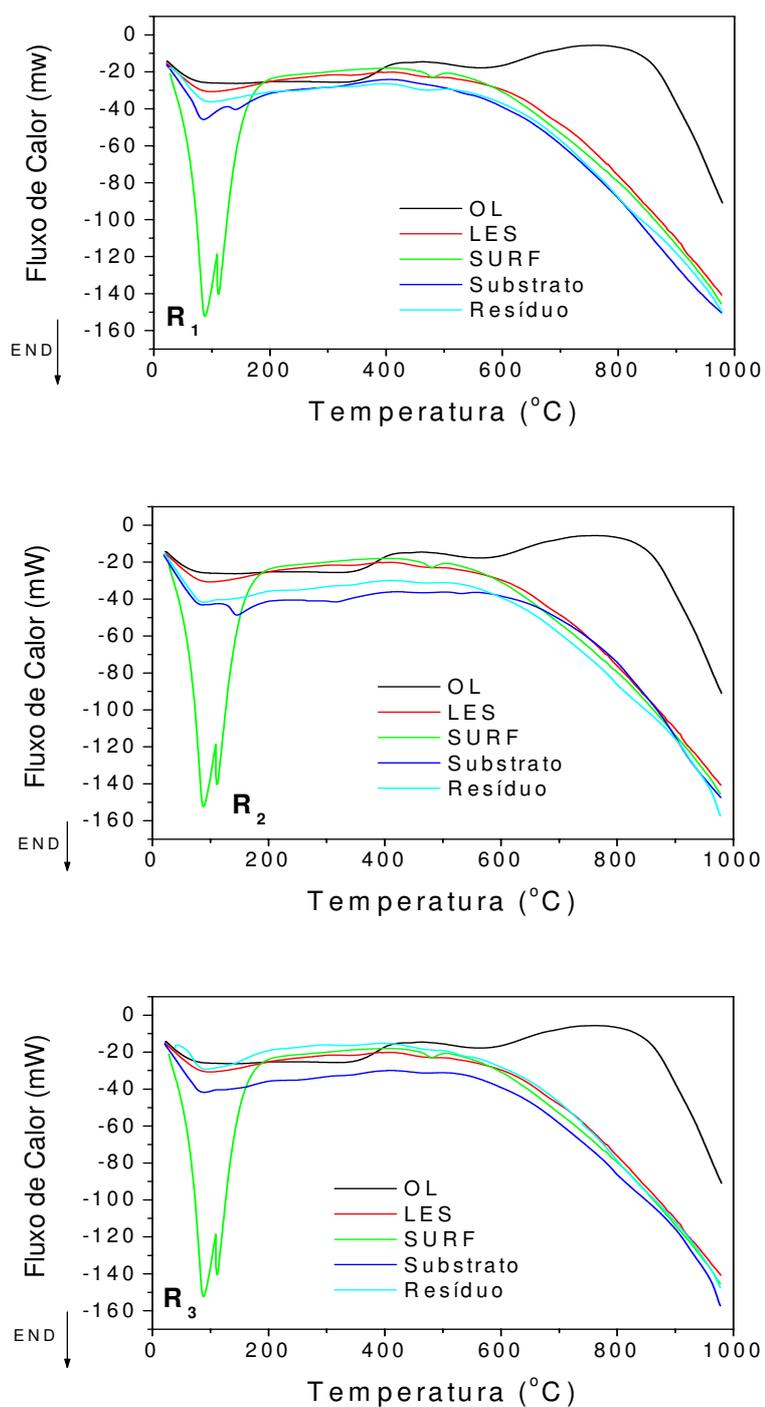


Figura 4.7: Curvas DSC dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

Os substratos como os resíduos apresentaram os mesmos perfis das curvas de DSC. A utilização de uma atmosfera inerte ( $N_2$ ) fez com que não ocorresse surgimento de picos significativos nas amostras analisadas.

Pode-se verificar em todas amostras dos substratos antes do tratamento biológico a presença de picos endotérmicos na faixa de temperatura de 20 a 200 °C, que corresponde a evaporação de água e decomposição de matéria orgânica de baixo peso molecular.

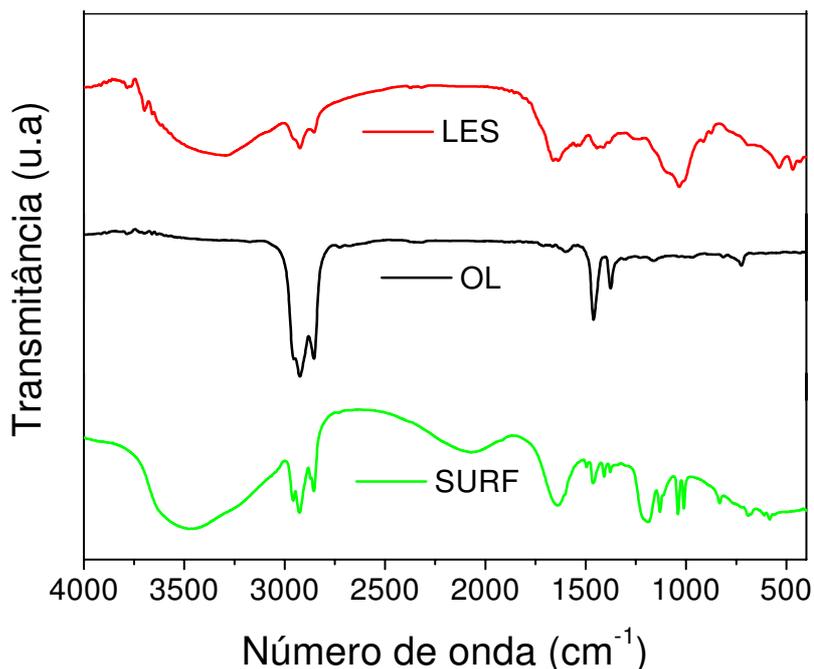
A entalpia nos substratos e nos resíduos foram de 8543 e 8786  $J.g^{-1}$ ; 7714 e 8872  $J.g^{-1}$  e de 10688 e 10799  $J.g^{-1}$  respectivamente. Observou-se um pequeno aumento na entalpia total nos resíduos em relação aos substratos antes do tratamento, ocasionado pelo aumento na resistência térmica dos compostos químicos presente no resíduo parcialmente bioestabilizado.

#### **4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho**

##### **4.1.3.1 Análise Espectrométrica de Absorção na Região do Infravermelho da Amostra do Lodo de Esgoto, Óleo Lubrificante, Surfactante e dos Substratos e Resíduos Presentes nos Reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$**

A análise espectroscopia na região do infravermelho foi realizada nas amostras do lodo de esgoto, óleo lubrificante, surfactante e dos substratos e resíduos presente nos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .

Na Figura 4.8 são apresentados os espectros de infravermelho da amostra de lodo de esgoto, óleo lubrificante e surfactante.



**Figura 4.8: Espectro na região do infravermelho da amostra de lodo de esgoto, óleo lubrificante e surfactante.**

Analisando-se o espectro do óleo lubrificante, verifica-se a presença de vibrações simétricas e assimétricas de C-H fortes no número de onda de  $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $2858\text{ cm}^{-1}$ , característicos dos alcanos. Observa-se um pico vibracional no número de onda de  $1464\text{ cm}^{-1}$  com intensidade média correspondente a deformação simétrica de C-H do grupo metila, e outro de intensidade moderada no comprimento de onda de  $1378\text{ cm}^{-1}$  correspondendo à deformação assimétrica de C-H do grupo metileno. O pico observado no número de onda de  $725\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial fora do plano de C-H do grupo metileno. Estas características observadas no espectro do óleo lubrificante levam a conclusão de que se trata de um hidrocarboneto derivado das parafinas de cadeia aberta e longa.

Gómez *et al.* (2004), em análises de espectroscopia de infravermelho de amostras de hidrocarbonetos de petróleo obtiveram vibrações semelhantes ao que foi obtido na amostra do óleo lubrificante, confirmando-se a presença de compostos alifáticos.

O espectro do infravermelho do lodo de esgoto apresentou várias vibrações com intensidades diferentes. As principais vibrações foram

correspondentes à vibração axial forte e larga de O-H, no número de onda de  $3291\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à presença de moléculas de água. Vibrações em  $2926\text{ cm}^{-1}$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$  correspondendo a vibrações axial simétrica e assimétrica de C-H de intensidade moderada, também observada na amostra de óleo lubrificante, confirmando a presença de compostos alifáticos. Também foram observadas vibrações de deformação axial de C=O, no número de onda de  $1651\text{ cm}^{-1}$  e vibrações correspondentes a N-H em  $1422\text{ cm}^{-1}$ , devido à presença de compostos nitrogenados, como observado na análise química e na análise elementar (Tabela 4.1 e 4.2). Outro pico de intensidade forte presente no espectro do lodo de esgoto sanitário, corresponde à vibração de C-O no número de onda de  $1028\text{ cm}^{-1}$ . A principal vibração observada no espectro do infravermelho do lodo de esgoto está ligada a vários grupamentos orgânicos tais como ácidos carboxílicos, amidas, fenóis, alcanos entre outros.

O espectro do surfactante apresentou uma vibração forte e larga de O-H no número de onda de  $3458\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à presença de moléculas de água na amostra. Vibração forte em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e uma vibração moderada em  $2856\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibrações simétrica e assimétrica de C-H, característicos do grupamento metila, confirmando a presença de material orgânico. Observou-se deformação axial assimétrica do grupamento S=(O)<sub>2</sub> em  $1460$  a  $1374\text{ cm}^{-1}$  e simétrica em  $1199$  a  $1012\text{ cm}^{-1}$ . As vibrações apresentadas no espectro confirma a presença de enxofre contida na amostra e observado na análise elementar (Tabela 4.4).

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros de infravermelho do óleo lubrificante (OL), surfactante (SURF), lodo de esgoto sanitário (LES), dos substratos e resíduos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

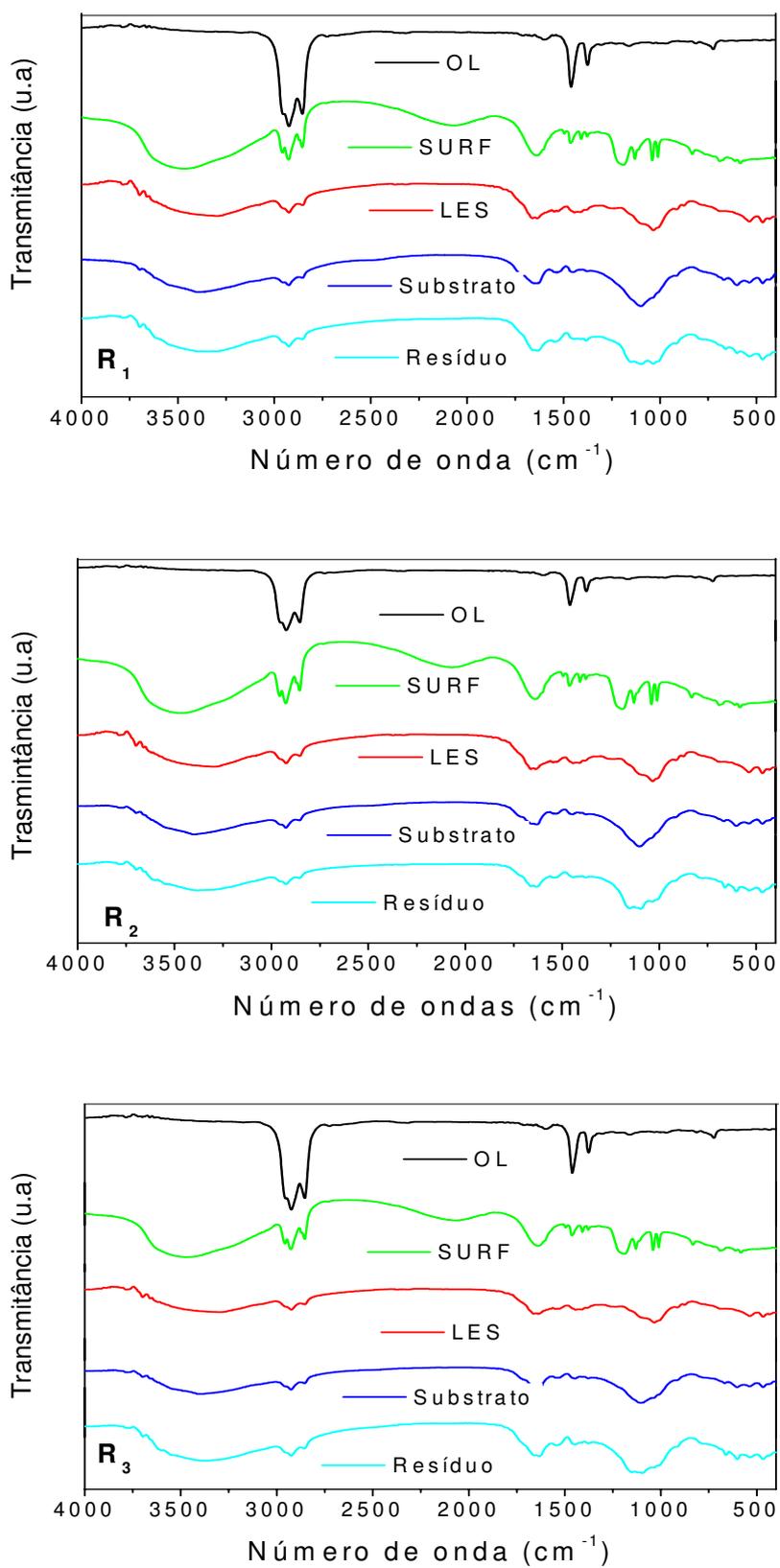


Figura 4.9: Espectro na região do infravermelho da amostras de OL, SURF, LES e dos substratos e resíduos presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

Analisando-se os espectros de infravermelho dos substratos e dos resíduos presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>, verificou-se a presença de vibrações de absorção do grupo O-H e N-H em torno de 3500 a 3300 cm<sup>-1</sup> e absorção do grupo N-O entre 1550 a 1350 cm<sup>-1</sup>. A banda de N-H é confirmado pela análise química e elementar realizada nos substratos (Tabela 4.2 e 4.5). Foi observada também forte absorção do grupo C-O entre 1300 e 1000 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à presença de funções orgânicas como álcoois, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos e anidridos, observado no espectro do lodo de esgoto. A presença do óleo lubrificante na amostra dos substratos é observado pela absorção do grupamento C-H simétrico e assimétrico entre 1470-1360 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à presença de hidrocarbonetos de cadeias abertas.

Verifica-se nos espectros de infravermelho dos substratos e nos resíduos presente nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> semelhanças nos picos de absorção. O tratamento biológico aplicado não alterou os picos de absorção nos espectros dos resíduos parcialmente bioestabilizado comparados com os obtidos nos substratos.

## 4.2 SEGUNDA ETAPA

A segunda etapa da pesquisa consistiu em reutilizar o lodo de esgoto presente nos reatores durante a primeira etapa, sendo apenas adicionado às mesmas concentrações de óleo lubrificante e surfactante. O período de monitoração foi o mesmo aplicado na primeira etapa (65 dias), tendo sido realizados análises físicas e químicas, elementar, térmica (TG/DTG/DSC) e infravermelho nos substratos e resíduos gerados durante o tratamento biológico em todos reatores.

### 4.2.1 Análise Físico–Química

#### 4.2.1.1 Análises Físico–Química dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Bioestabilizado

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados das análises de pH, umidade, ST, STF, STV, COT, DQO e nitrogênio total dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

**Tabela 4.10: Parâmetros físico e química dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Parâmetros	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>		R <sub>3</sub>	
	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo
pH	7,20	7,96	7,56	7,70	7,04	7,71
Umidade (%)	98,55	99,68	98,44	99,92	97,88	99,14
ST (%)	1,45	0,51	1,56	0,32	2,22	0,87
STF (ST%)	58,42	88,59	35,89	86,18	27,83	35,84
STV (ST%)	41,58	11,41	64,11	13,82	72,17	64,16
COT (ST%)	23,10	6,33	35,62	7,68	40,09	35,64
DQO (g/L)	20,60	3,89	34,40	1,28	40,04	16,60
Nitrogênio total (mg/L)	114,80	11,20	92,40	16,80	95,20	22,40

O pH dos substratos e dos resíduos gerado durante o tratamento biológico variou entre 7,0 e 8,0. A variação no pH foi promovida pelo aumento na mineralização da matéria orgânica. Observou-se altos teores de umidades em todas as amostras. A concentração de sólidos totais contido nos substratos antes do tratamento biológico foi menor do que o observado na primeira etapa (Tabela 4.4) causada pela biodegradação da matéria orgânica do lodo de esgoto.

O tratamento biológico aplicado aos substratos durante a segunda etapa do trabalho resultou na diminuição das concentrações de STV, COT, DQO e nitrogênio total.

A remoção dos STV durante a segunda etapa foram maiores nos substratos presente nos reatores  $R_1$  e  $R_2$ . O desempenho durante a segunda etapa foi melhor do que os obtidos durante a primeira etapa. As eficiências obtidas no substrato do reator  $R_1$  e  $R_2$  foram de 72,56% e 78,44% respectivamente. Essa performance observada principalmente na remoção da matéria orgânica dos substratos presente nos reatores  $R_1$  e  $R_2$  foi proporcionado pela adaptação dos microrganismos (MOURA *et al.*, 2004). O substrato presente no reator  $R_3$  não apresentou o mesmo desempenho na remoção dos STV observado na primeira etapa (Tabela 4.4), provocada pela redução na atividade microbiana.

A remoção da matéria orgânica durante a segunda etapa foi maiores em todos os substratos. A remoção da matéria orgânica (DQO) foi de 81,12%, 96,28% e 58,54% respectivamente. Os resultados obtidos foram melhores do que o verificado na primeira etapa ocasionada pelo melhor desenvolvimento da atividade microbiana e no controle operacional.

Observa-se que no substrato presente no reator  $R_3$  a remoção da matéria orgânica foi menor do que os obtidos nos substratos presentes nos reatores  $R_1$  e  $R_2$ , provocado provavelmente pela inibição da atividade microbiana produzida pela presença do óleo lubrificante e surfactante. Vieira *et al.* (2004), alcançaram remoções de matéria orgânica semelhantes aos obtidos neste trabalho utilizando-se de processo anaeróbio. Porém o tempo de monitoração foi bastante superior ao aplicado no presente trabalho.

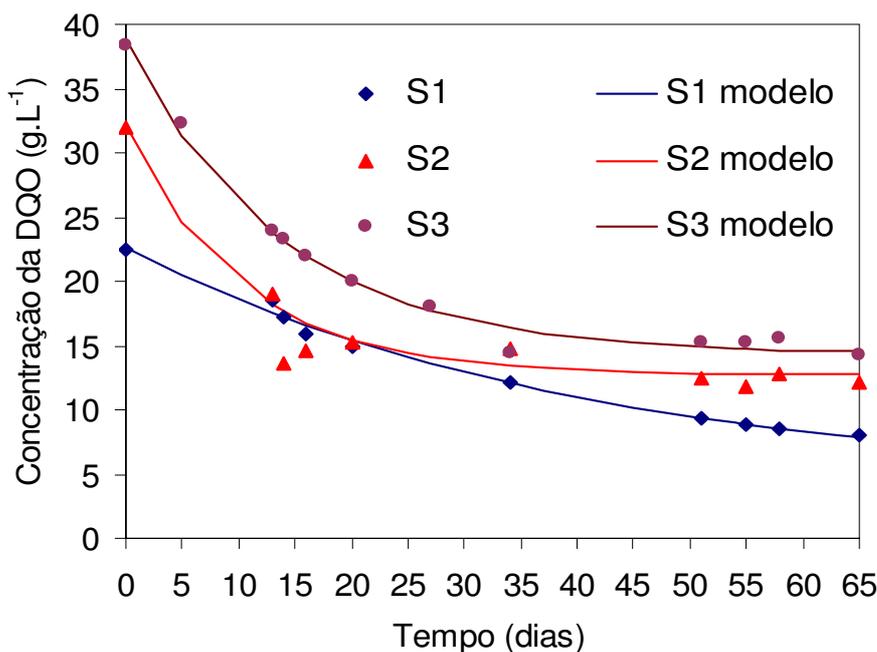
Também ocorreram reduções na concentração de nitrogênio total em todos os substratos. As remoções observadas são maiores aos obtidos

durante a primeira etapa (Tabela 4.2), provocada pelo desenvolvimento de bactérias nitrificantes. As eficiências obtidas foram de 90,24%, 81,82% e 76,47% respectivamente nos substratos presentes nos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .

#### 4.2.1.2 Parâmetros Cinéticos

A quantidade de matéria orgânica consumida nos substratos durante a segunda etapa, foi relacionada aos respectivos intervalos de tempo de monitoração, empregando-se o modelo cinético de primeira ordem.

Na Figura 4.10 é apresentado o decaimento da matéria orgânica (DQO) e o ajuste cinético de primeira ordem aplicado. Na Tabela 4.10 encontra-se os dados do ajuste cinéticos.



**Figura 4.10: Decaimento da matéria orgânica (DQO) dos substratos presentes nos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .**

Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo cinético de primeira ordem, sendo obtidos coeficientes de relação ( $R^2$ ) com valores superiores a 0,98.

Observa-se que as curvas de decaimento da matéria orgânica dos substratos presentes nos reatores  $R_2$  e  $R_3$  apresentam o mesmo comportamento.

Os dados obtidos através do ajuste cinético de primeira ordem aplicado aos dados da DQO durante a segunda etapa do trabalho apresentou desempenho melhor do que o obtido na primeira etapa. (Tabela 4.3). Observado pela maior remoção de matéria orgânica durante os primeiros 30 dias de monitoração do sistema. As eficiências obtidas foram de 60,59; 57,36 e 57,62% respectivamente nos substratos dos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>. A reutilização do lodo de esgoto reduziu o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) obtido cineticamente, comparados com os da primeira etapa (Tabela 4.3). O tempo de meia vida foi de 2,66 dias, 7,1 dias e 9,5 dias respectivamente nos substratos dos reatores de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

**Tabela 4.11: Parâmetros cinéticos dos três diferentes tipos de substratos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Substrato	Concentração de OL (g.kg <sup>-1</sup> de lodo)	A <sub>1</sub> g de MO	k <sub>1</sub> dias <sup>-1</sup>	t <sub>(1/2)</sub> dias	y <sub>0</sub> g MO	R <sup>2</sup>
R <sub>1</sub>	8,80	12,48	0,26	2,66	8,10	0,99
R <sub>2</sub>	17,60	19,50	0,098	7,10	12,70	0,98
R <sub>3</sub>	26,40	26,40	0,073	9,50	14,30	0,99

$$* y = A_1 * (e^{-kt}) + y_0$$

A soma dos parâmetros A<sub>1</sub> e y<sub>0</sub>, que estimam a quantidade de material orgânico contidos nos substratos antes do tratamento biológico no tempo infinito, se aproximaram bastante da quantidade total medida experimentalmente no início do experimento.

#### **4.2.1.3 Análise Elementar dos Substratos e dos Resíduos Parcialmente Biodegradável Presentes nos Reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados da análise elementar realizada nos substratos e nos resíduos presentes nos reatores em estudo.

Os dados da análise elementar realizada em todos os substratos confirmaram a presença de nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H) e enxofre (S). A percentagem de N e S presente nas amostras foram inferiores ao apresentado na primeira etapa (Tabela 4.6), provocado pela não adição de lodo de esgoto que apresenta grande quantidade de N e S (Tabela 4.4).

**Tabela 4.12: Análise elementar dos substratos e dos resíduos presentes nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Elementos	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>		R <sub>3</sub>	
	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo	Substrato	Resíduo
N (%)	1,85	1,78	1,79	1,59	1,88	1,29
C (%)	34,85	26,84	41,82	36,68	51,47	49,61
H (%)	5,81	4,26	6,78	5,55	7,99	7,95
S(%)	2,21	0,00	2,18	0,00	2,23	0,00

O tratamento biológico aeróbio aplicado produziu redução no percentual de N, C, H e S observados nos resíduos. Nos resíduos obtidos após o tratamento biológico em todos os reatores, verificou-se o desaparecimento de enxofre (S), provavelmente causada por reações químicas provocada pela quebra de compostos orgânicos através da biodegradação que proporcionou a liberação do enxofre na forma de gás, ou pela modificações funcional do sistema experimental que proporcionou o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato.

## 4.2.2 Análise Térmica

A análise térmica foi usada para auxiliar no entendimento do comportamento do processo de biodegradação da matéria orgânica dos substratos contidos nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> durante a segunda etapa.

### 4.2.2.1 Análise Termogravimétrica dos Substratos e dos Resíduos Contidos nos Reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

Na Tabela 4.13 são apresentados os dados termogravimétricos (TG) do substrato antes do tratamento biológico e do resíduo parcialmente bioestabilizado depois do tratamento biológico. Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas TG/DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado.

**Tabela 4.13: Dados Termogravimétricos do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>1</sub>.**

Reator	Amostras	Parâmetros	Etapas			
			1º	2º	3º	Produto mineralizado
R <sub>1</sub>	Substrato	T <sub>i</sub> <sup>*</sup> (°C)	129	262	769	>977
		T <sub>f</sub> <sup>**</sup> (°C)	141	416	923	-
		P <sub>m</sub> <sup>***</sup> (%)	5,88	44,48	13,13	36,51
	Resíduo	T <sub>i</sub> (°C)	88	269	749	>933
		T <sub>f</sub> (°C)	101	474	837	-
		P <sub>m</sub> (%)	4,40	35,77	16,78	43,05

\* T<sub>i</sub> : temperatura inicial; \*\* T<sub>f</sub> : temperatura final; \*\*\* P<sub>m</sub> : perda de massa.

Analisando-se as curvas TG/DTG (Figura 4.11) do substrato antes do tratamento biológico e do resíduo parcialmente estabilizado no reator R<sub>1</sub>, observa-se a ocorrência de três etapas de decomposição térmica. A reutilização do resíduo presente no reator R<sub>1</sub> durante a primeira fase do experimento, proporcionou uma redução na quantidade de etapas de decomposição térmica (Figura 4.3), provocado pela diminuição na estabilidade térmica dos compostos químicos.

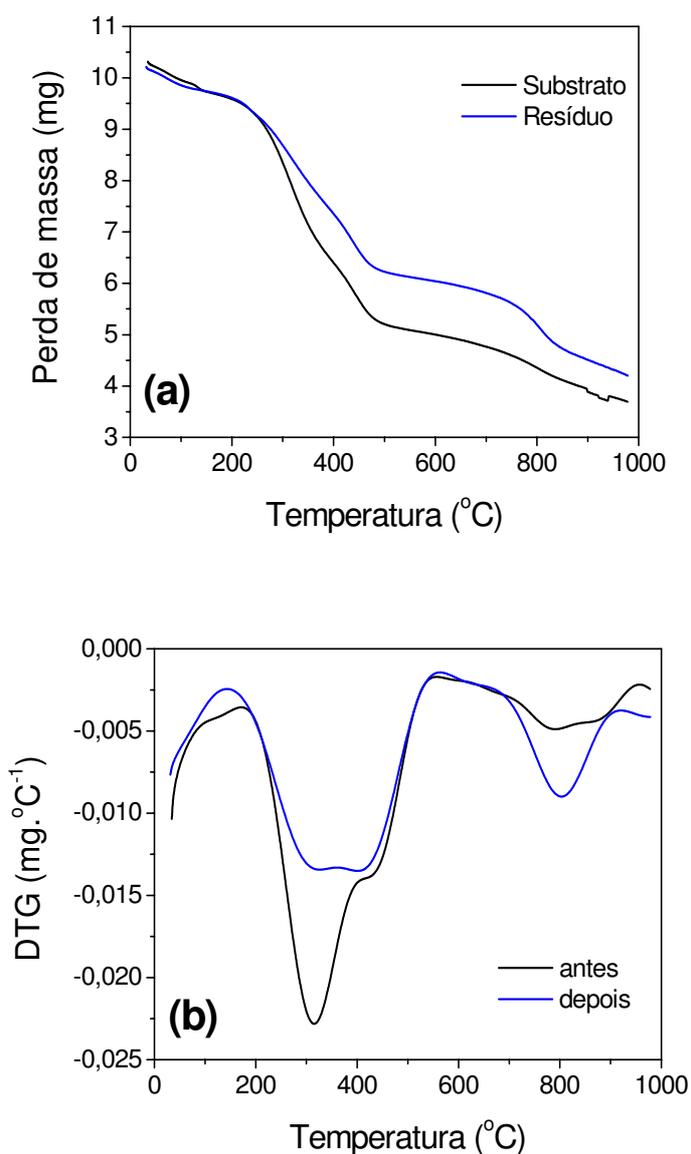


Figura 4.11: Curva (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo presente no reator R<sub>1</sub>.

Analisando-se os dados obtidos da curva TG da amostra do substrato, verifica-se que as etapas de decomposição térmica ocorreram na faixa de temperatura de 129 a 141 °C, 262 a 416 °C e 769 a 923 °C.

A massa perdida na primeira etapa corresponde à volatilização de material orgânico de baixo peso molecular. A quantidade de massa volatilizada foi menor do que o observado durante a primeira etapa do trabalho (Tabela 4.7), ocorrido provavelmente pela diminuição de umidade na amostra. Na segunda etapa de decomposição térmica a massa perdida é de composto orgânico de alto peso molecular. A amostra do substrato analisado apresentou um alto percentual desse composto. Observa-se que a perda de massa durante a segunda etapa foi maior do que ocorrido na primeira fase do trabalho (Tabela 4.7). Provocada pela maior presença de compostos orgânicos de maior peso molecular do óleo lubrificante.

A massa oxidada na terceira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 769-923 °C. Era formada por compostos inorgânicos presente no lodo de esgoto tais como óxido de alumínio, óxido de cálcio, óxido de cílio, óxido de ferro, outros, (Tabela 4.6).

Os dados térmicos do resíduo parcialmente bioestabilizado apresenta uma redução na perda de massa na primeira e segunda etapa de decomposição térmica, provocada pela redução de carbono orgânico biodegradado pelos microrganismos. A biodegradação da matéria orgânica é confirmada pelas reduções observadas na DQO (Tabela 4.10) e na redução de carbono (Tabela 4.12). O aumento na perda de massa na terceira etapa foi provocado pela diminuição da resistência térmica dos compostos inorgânicos a decomposição. O aumento na quantidade de produtos mineralizado foi resultante da biodegradação da parte orgânica presente no substrato.

Na Tabela 4.14 são apresentados os dados das curvas TG obtida do substrato e do resíduo parcialmente estabilizado no reator R<sub>2</sub>.

O comportamento térmico do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>2</sub> apresenta semelhança aos obtidos nas amostras do reator R<sub>1</sub>. Verifica-se a ocorrência de três etapas de decomposição térmica, tanto no substrato antes do tratamento biológico como no resíduo parcialmente bioestabilizado.

**Tabela 4.14: Dados termogravimétricas do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator R<sub>2</sub>.**

Reator	Amostras	Parâmetros	Etapas			
			1º	2º	3º	Produto mineralizado
R <sub>2</sub>	Substrato	T <sub>i</sub> <sup>*</sup> (°C)	47	268	787	978
		T <sub>f</sub> <sup>**</sup> (°C)	98	404	837	-
		P <sub>m</sub> <sup>***</sup> (%)	5,77	51,72	12,39	30,12
	Resíduo	T <sub>i</sub> (°C)	58,43	255	737	909
		T <sub>f</sub> (°C)	100	452	832	-
		P <sub>m</sub> (%)	5,29	48,15	10,66	35,64

\* T<sub>i</sub> : temperatura inicial; \*\* T<sub>f</sub> : temperatura final; \*\*\* P<sub>m</sub> : perda de massa.

A segunda etapa de decomposição térmica em ambas as amostras apresentam a maior perda de massa, provocada pela degradação da matéria orgânica na faixa de temperatura de 268 a 404 °C no substrato e de 255 a 452 °C no resíduo parcialmente bioestabilizado. A diferença na perda de massa observada entre o substrato e o material bioestabilizado durante a segunda etapa foi provavelmente resultante da diminuição de matéria orgânica pelo processo de biodegradação, comprovado pelos dados da DQO (Tabela 4.10).

Na Figura 4.12 encontra-se as curvas TG/DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator R<sub>2</sub>.

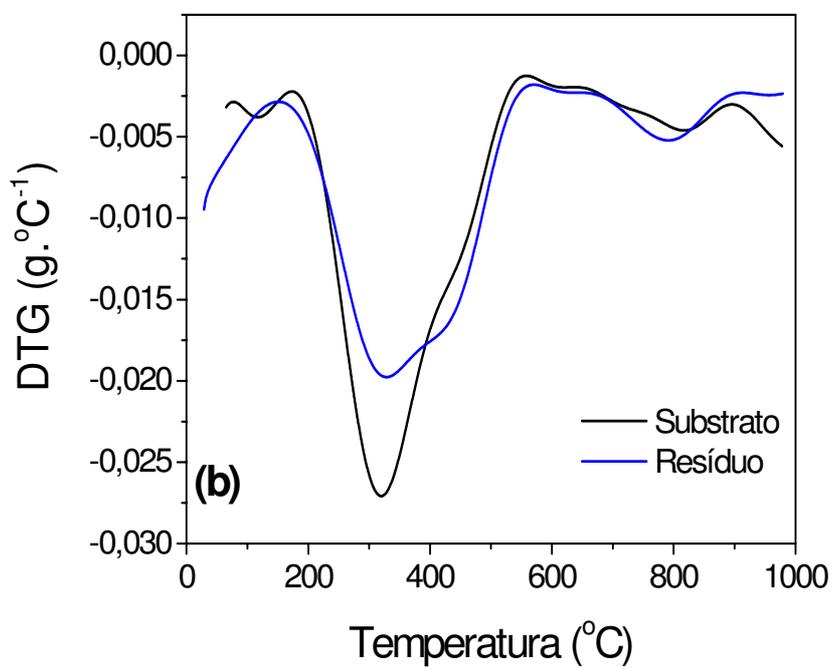
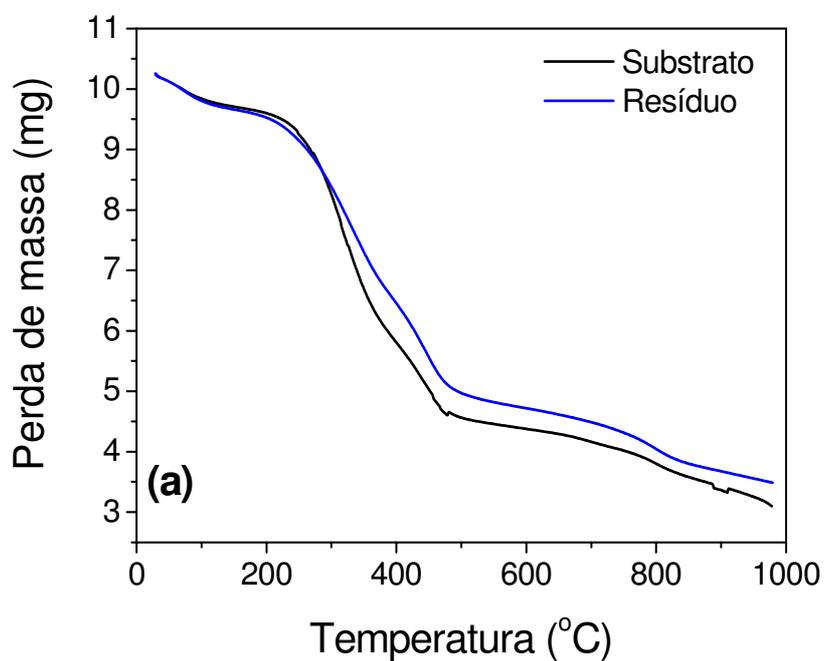


Figura 4.12: Curvas (a) TG, (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>2</sub>.

Na Tabela 4.15 são apresentados os dados termogravimétricos do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>3</sub>.

A decomposição térmica do substrato e do resíduo bioestabilizado no reator R<sub>3</sub> apresentou a mesma tendência observadas nas amostras dos reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>.

**Tabela 4.15: Dados termogravimétrico do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado do reator R<sub>3</sub>.**

Reator	Amostras	Parâmetros	Etapas			
			1°	2°	3°	Produto mineralizado
R <sub>3</sub>	Substrato	T <sub>i</sub> <sup>*</sup> (°C)	65	273	736	>938
		T <sub>f</sub> <sup>**</sup> (°C)	119	410	845	-
		P <sub>m</sub> <sup>***</sup> (%)	4,03	63,37	9,28	23,52
	Resíduo	T <sub>i</sub> (°C)	59	275	754	>888
		T <sub>f</sub> (°C)	93	406	832	-
		P <sub>m</sub> (%)	3,02	60,82	8,13	28,03

\* T<sub>i</sub> : temperatura inicial; \*\* T<sub>f</sub> : temperatura final; \*\*\* P<sub>m</sub> : perda de massa.

Na Figura 4.13 são apresentados as curvas TG/DTG do substrato antes do tratamento biológico e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator R<sub>3</sub>.

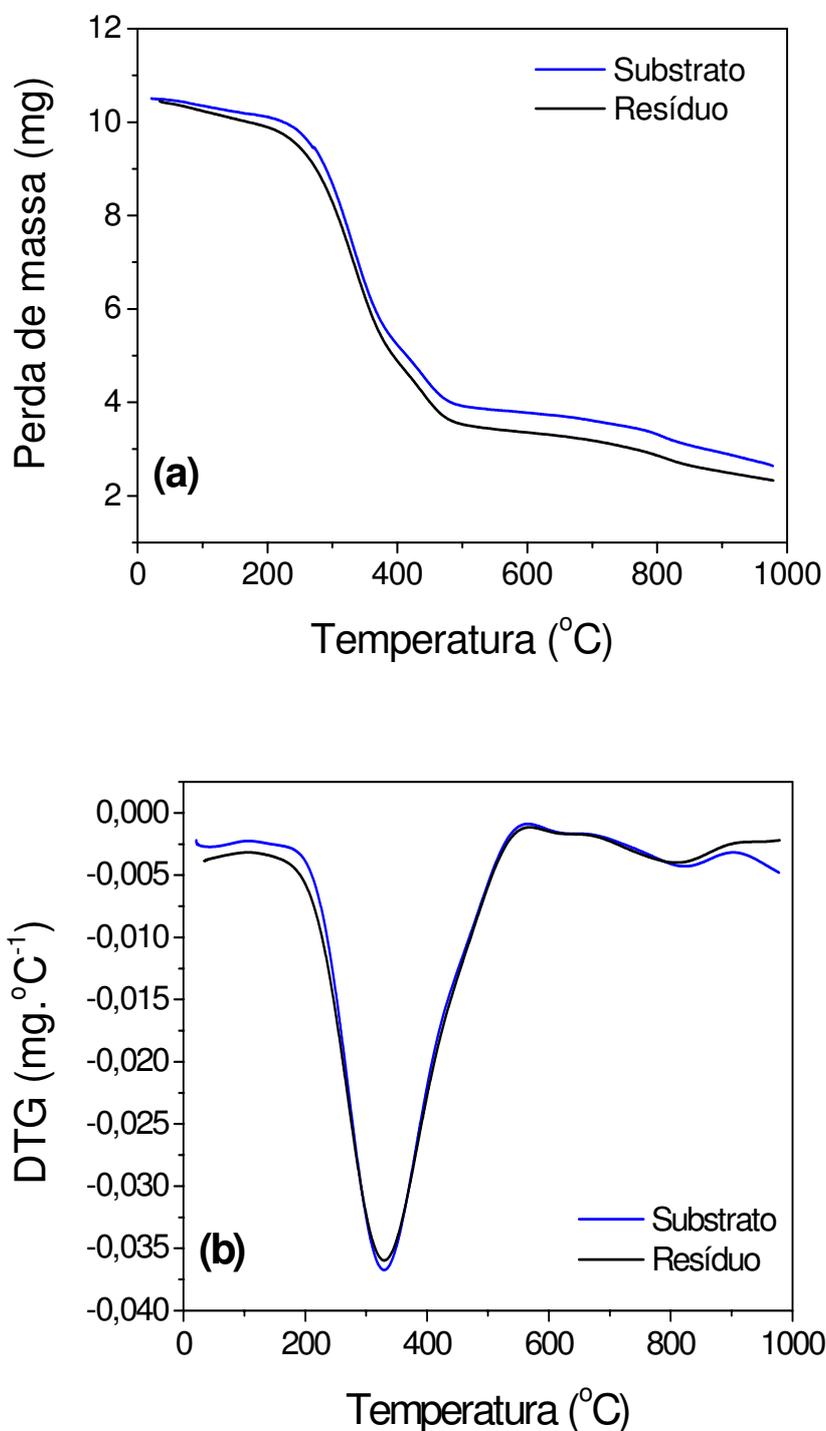


Figura 4.13: Curvas (a) TG e (b) DTG do substrato e do resíduo parcialmente bioestabilizado no reator R<sub>3</sub>.

Com base na Figura 4.13, verifica-se a ocorrência de três etapas de decomposição térmica tanto no substrato como no resíduo parcialmente bioestabilizado. as etapas de decomposição térmicas no substrato ocorreu nas faixas de temperatura de 65 a 119 °C, 273 a 410 °C e 736 a 845 °C.

A segunda etapa de decomposição térmica do substrato presente no reator R<sub>3</sub> apresentou um perda de massa maior do que o observado durante a primeira fase do experimento (Tabela 4.9). A reutilização do resíduo bioestabilizado durante a primeira fase do trabalho juntamente com adição do óleo lubrificante e do surfactante na segunda fase do trabalho contribuíram no aumento do percentagem de compostos orgânicos de alto peso molecular.

#### **4.2.2.2 Análise Calorimétrica das Amostras dos Substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.**

Na Figura 4.14 são apresentados as curvas DSC dos substratos e dos resíduos parcialmente bioestabilizado nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>.

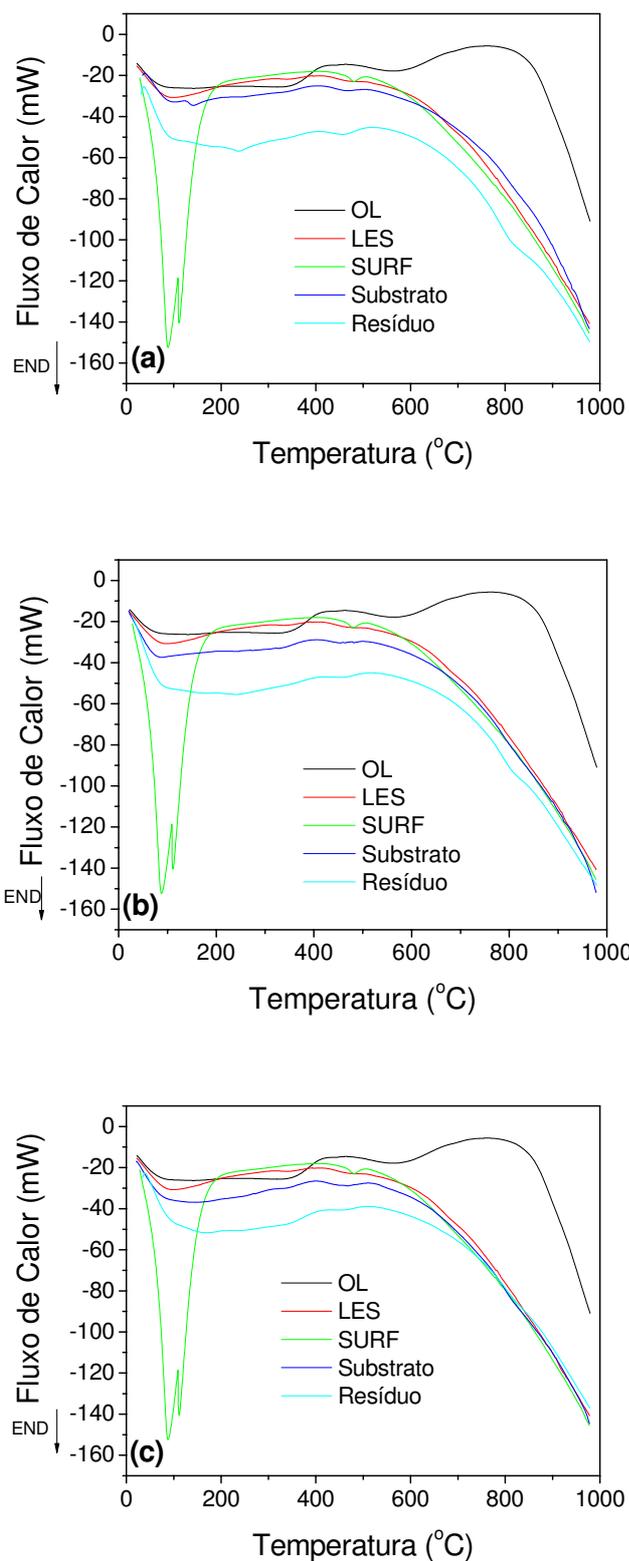


Figura 4.14: Curvas DSC dos Substratos e dos resíduos presentes nos reatores (a) R<sub>1</sub>, (b) R<sub>2</sub> e (c) R<sub>3</sub>.

Pode-se observar nas curvas DSC um comportamento semelhante entre os substratos e os resíduos parcialmente bioestabilizado em todos os reatores. Ocorreram pequenos picos não significativos nas amostras analisadas utilizando atmosfera inerte de nitrogênio.

Verifica-se nos substratos de todos os reatores o não surgimento do pico endotérmico característico do surfactante observado na primeira etapa do trabalho (Figura 4.6). O não surgimento deste pico nos substratos durante a segunda fase do trabalho foi provocado pela redução de umidade na amostra, como observado na redução na perda de massa na primeira etapa de decomposição térmica que corresponde a presença de água principalmente em todos os substratos (Tabela 4.13 a 4.15).

Com base nos perfis das curvas DSC dos substratos e dos resíduos parcialmente estabilizado, pode-se verificar uma diminuição no fluxo de calor entre eles, provocada pela diminuição na resistência térmica produzida pela biodegradação da matéria orgânica e transformações químicas ocorrida nos compostos presente. A variação de energia entre os substratos e os resíduos parcialmente estabilizados foram respectivamente de 9954 para 6741 J.g<sup>-1</sup> no reator R<sub>1</sub>, de 9290 para 5310 J.g<sup>-1</sup> no reator R<sub>2</sub>, e de 8661 para 6329 J.g<sup>-1</sup> no reator R<sub>3</sub>.

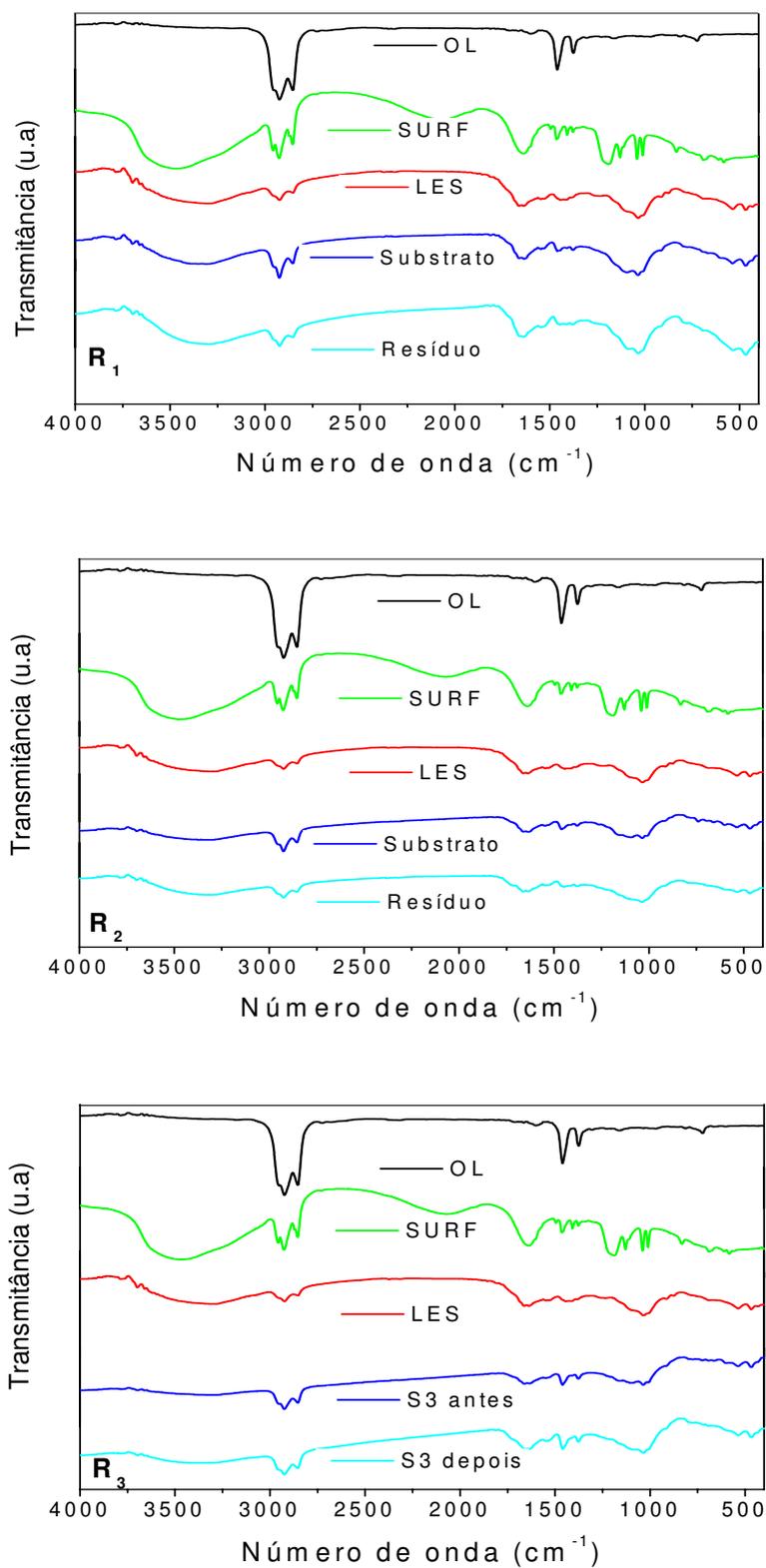
Observou-se ainda que na curva DSC dos substratos e dos resíduos parcialmente estabilizados durante a primeira etapa ocorreu o aumento na resistência térmica, enquanto que na segunda etapa o efeito produzido pelo processo de biodegradação foi de diminuir a resistência térmica, provocado provavelmente pela mudanças na estrutura química dos compostos presente na amostra pelo processo de biodegradação que resultou em maior eficiência do sistema.

### **4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho**

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar as modificações ou formação de compostos durante o processo de biodegradação dos substratos presente nos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .

#### **4.2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Substratos e Resíduos Parcialmente Bioestabilizado nos Reatores $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ .**

Na Figura 4.15 encontra-se os espectros na região do infravermelho da amostra do lodo de esgoto, óleo lubrificante, surfactante, e dos substrato e resíduo parcialmente bioestabilizado dos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .



**Figura 4.15: Espectro do infravermelho do lodo de esgoto, óleo lubrificante, surfactante e dos substratos e resíduos parcialmente bioestabilizados nos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$ .**

Como visto na primeira etapa da pesquisa, o espectro do óleo lubrificante apresentou picos de vibrações de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , nos números de ondas de 2922 e 2858  $\text{cm}^{-1}$  e entre o número de onda de 1464 e 1378  $\text{cm}^{-1}$ , que é característico dos compostos parafínicos.

O espectro do lodo de esgoto apresenta vibrações de OH no número de onda de 3291  $\text{cm}^{-1}$  que indica a presença de moléculas de água na amostra, além de picos entre o número de onda de 1900 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , que são característicos dos compostos tais como ácido carboxílico, cetona e aldeídos.

O espectro do surfactante apresentou vibração de OH entre 3200  $\text{cm}^{-1}$  confirmado a presença de água na amostra, e vibrações no número de ondas de 1460 a 1374  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1199 a 1012  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a vibrações de compostos sulfurados.

Os espectros dos substratos antes do tratamento biológico presente nos reatores  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  apresentaram picos vibracionais de OH no número de ondas de 3400 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  que correspondente a presença de moléculas de água na amostra. Também observa-se vibrações de COO no número de onda de 1300 a 1080  $\text{cm}^{-1}$ , que é característicos dos compostos como cetona e aldeídos, confirmado a presença de matéria orgânica do lodo nos substratos. Verifica-se ainda vibrações de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  entre 2990 a 2820  $\text{cm}^{-1}$  e 1376  $\text{cm}^{-1}$ , característicos dos compostos alifáticos que determinar a presença de matéria orgânica do óleo lubrificante. Devido os fortes picos de OH, pode ter encobertos os picos relacionado a presença de compostos sulfurados e nitrogenados no substrato.

Após o tratamento biológico, os espectros dos resíduos parcialmente bioestabilizado apresentaram pequenos deslocamentos nos números de ondas comparados com os observados nos substratos. Os pequenos deslocamentos no número de onda foi proporcionado pela biodegradação dos compostos orgânicos contidos nas amostras. Os principais deslocamentos ocorreram nas bandas de  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{COO})$  e  $\nu(\text{C-H})$ .

# CAPITULO V

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

### 5.1 CONCLUSÕES

- ✓ O processo de biodegradação aplicado a mistura de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante resultou em remoção da DQO, STV, nitrogênio total. A adição de diferentes concentrações de óleo lubrificante juntamente com surfactante não influenciou o processo de biodegradação da matéria orgânica.
- ✓ A reutilização do resíduo gerado nos reatores durante a primeira etapa, resultou em maior eficiência na remoção da matéria orgânica.
- ✓ Os dados experimentais da DQO ajustou-se eficientemente ao modelo cinético de primeira ordem, apresentando valores de correlação superior a 0,96 na primeira etapa e de 0,98 na segunda etapa.
- ✓ Verificou-se que a reutilização do resíduo gerado nos reatores reduziu o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) obtida durante a primeira fase.
- ✓ Observou-se nos dados termogravimétricos, que o tratamento biológico aplicado produziu modificações nos compostos presentes nos substratos dos reatores em estudo durante a primeira e segunda fase. Na primeira fase observou-se um aumento na resistência de decomposição térmica no resíduo gerado em todos os reatores. Enquanto que na segunda fase ocorreu uma diminuição na resistência de decomposição térmica do resíduo gerado.
- ✓ De acordo com as curvas DSC, verificou-se que a biodegradação da matéria orgânica do substrato resultou no aumento da resistência térmica dos resíduos parcialmente bioestabilizado durante a primeira etapa. Enquanto na segunda etapa observou-se uma redução na resistência térmica do resíduo gerado.

- ✓ Através dos espectros no infravermelho, verificou-se que a biodegradação da matéria orgânica durante a primeira e segunda etapa não ocorreu surgimento de novos grupos funcionais. Ocorrendo apenas pequenos deslocamentos nos grupos vibracionais C-H, COO, C-N e O-H provocado pela biodegradação na matéria orgânica.

## 5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Estudar o processo de biodegradação anaeróbia da mistura de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante.
- ✓ Estudar o desenvolvimento microbiana durante o processo de biodegradação da mistura de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante;
- ✓ Estudar a influencia da adição de nutrientes (fósforo e nitrogênio) no aumento da taxa de biodegradação da matéria orgânica da mistura de lodo de esgoto e óleo lubrificante.

# CAPITULO VI

## 6 REFERÊNCIAS

---

ABED, R. M. M., KÖSTER, J. The direct role of aerobic heterotrophic bacteria associated with cyanobacteria in the degradation of oil compounds. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 55, p. 29-37, 2005.

ALEXANDER, R. R. ALEXANDER, M. Bioavailability of genotoxic compounds in soils. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 1589-1593, 1999.

AMBIENTEBRASIL. Óleo lubrificante usado. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.org.br>>. Acesso em 28 out. 2005.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of waterwaste. 19th ed. Washington**. American Public Health Association, American Water Works Associations, Water Environmental Federation, 1995. p. 1134.

API (American Petroleum Institute), 1999, *Fate of spilled oil in marine waters: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it?*. In: API Publication Number 4691, USA.

ATLAS, R. M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbiol**, v. 45, p 180-209, 1988.

BANAT, I. M. Biosurfactante. **Acta biotechnol**, v. 15, p. 251-258, 1995.

BASU, B. *et al.* Prediction of biodegradability of mineral base oils from chemical composition using artificial neural networks. **Tribology International**, v. 34, n<sup>o</sup> 4, p. 159-168, 1998.

BENETTI, B. L. **Avaliação do potencial de atenuação natural de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo em presença de etanol**. 1999.

70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

BREEDVELD, G. D., SPARREVIK, M. Nutrient-limited biodegradation of PAH in various soil strata at a creosote contaminated site. **Biodegradation**, v. 11, p. 391-399, 2000.

BOUCHEZ, M., BLANCHET, D., BARDIN, V., HAESELER, F., VANDECASTEELE, J.P. Efficiency of defined strains and of soil consortia in the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures. **Biodegradation** v. 10, p. 429-435, 1999.

BUSE, B., SINGH, M. P., KAPUR, G. S., NAZAKAT, A., SASTRY, M. I. S., JAIN, S. K., SRIVASTAVA, S. P., BHATNAGAR, A. K. Prediction of biodegradability of mineral base oils from chemical composition using artificial neural networks. **Tribology International**, v. 31, No. 4, p. 159-168, 1998.

CEMPRE. Óleo lubrificante usado – Mercado para rerrefino. Disponível em <[http://www.cempre.org.br/fichas\\_tecnicas\\_oleo.php](http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_oleo.php)>. Acesso em 24 out. 2004.

CERNIGLIA, C. E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Curr. Opin. Biotechnol**, v. 4, p. 331-338, 1986.

CERNIGLIA, C.E. Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Advances in Applied Microbiology**, v. 20, p. 31-71, 1992.

CHEN, M., HONG, C.S., BUSH, B., *et al.* Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls by bacteria from Hudson river sediments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 16, p. 95-105. 2000.

CHIANG, C. Y., SALANITRO, J. P., CHAI, E. Y., COLTHART, J. D., KLEIN, C. L. Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer: data analysis and computer modeling. **Ground Water**, v. 27, p. 19-26, 1989.

CONAMA. Revisão da resolução CONAMA nº09/1993 – rerrefino de óleo lubrificante usado. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos>>. Acesso em 25 mar. 2005.

CURY, J. C. **Atividade microbiana e diversidades metabólica e genética em solo de mangue contaminado com petróleo**. 2002. 95f. Dissertação (Mestrado em agronomia). Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, 2002.

FADIL, K., CHAHLAOUI, A., OUAHBI, A., ZAID, A., BORJA, R. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 51, p. 37-41, 2003.

FIORINZA, S.; RIFAI, H. Review of MTBE Biodegradation and Bioremediation. **Bioremediation Journal**, v. 7, p. 1-35. 2003.

FIRME, L. P. **Cinética de degradação microbiológica de torta de filtro no solo na presença de cádmio e níquel**. 2005. 86f. Dissertação (Mestrado em agronomia) – Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

FLORES, G. P.; ARGÜELLO, G. B.; GALEANA, C. L.; MESTA-HOWARD, A. M. A microbial consortium isolated from a crude oil sample that uses asphaltenes as a carbon and energy source. **Biodegradation**, v. 15, p. 145-151, 2004.

GILLER, K. E.; WITTER, E.; MCGHRATH, S. P.; Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. **Soil Biology e Biochemistry**, v. 30, p. 1389-1414, 1998.

GÓES, R. C. S. **Toxicologia Industrial: Um Guia Prático para a Prevenção e Primeiros Socorros**. 1. ed. Rio de Janeiro: Revinter, 1997.

GÓMEZ, R. S.; PANDIYAN, T.; AGUILAR, V. E. I.; PABELLO, V. L.; BAZUA, C. D. spectroscopic determination of poly-aromatic compounds in petroleum contaminated soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 158, p.137–151, 2004.

GÜLENSOY, N. ; ALVAREZ, J. J. Diversity and correlation of specific aromatic hydrocarbon biodegradation capabilities. **Biodegradation**, v. 10, p. 331-340, 1999.

HAUS, F.; BOISSEL, O.; JUNTER, A. G. Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 54, p. 189-192, 2004.

IBGE. “**Pesquisa nacional de saneamento básico 2000**”. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 15 janeiro de 2006.

HSU, M. S. Molecular basis of lubrication. **Tribology International**, v. 37, p. 553-559, 2004.

HUESEMANN, M. H.; HAUSMANN, T. S.; FORTMAN, J. T. Microbial Factors Rather Than Bioavailability Limit the Rate and Extent of PAH Biodegradation in Aged Crude Oil Contaminated Model Soils. **Bioremediation Journal**, v. 6, p. 321-336. 2002.

LANG, S. Biological amphiphiles (microbial surfactants). **Colloid & Interface Science**, v. 7, p. 12-20. 2002.

LEE, L. E., STASSEN, J., MCDONALD, A., CULSHAW, C., VENOSA, A. D., LEE, K. Snails as biomonitors of oil-spill and bioremediation strategies. **Bioremediation Journal**, v. 6, No. 4, p. 373-389, 2002.

MAILA, M. P., CLOETE, T. E. The use of biological activities to monitor the removal of fuel contaminantes – perspective for monitoring hydrocarbon contamination: a review. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 55, p. 1-5, 2005.

MALTA, T. S **Aplicação de lodos de ETEs na agricultura: Estudo de caso Município de Rio das Ostras – RJ**. 2001. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Saúde Pública) – ENSP, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.

MESQUITA, A. C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. 2004. 171f. Tese (Doutorado em

Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MOURA, F. E., PRASAD, S., LEITE, V. D. Degradação aeróbia de óleo lubrificante conjuntamente com lodo de esgoto sanitário. **IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, Cd rom, p. 1-8, 2004.

MOURA, F. E., PRASAD, S., LEITE, V. D., MORAIS, C. R. S., SANTANA, K. R. Estudo da decomposição térmica da mistura de lodo e óleo lubrificante em reator aeróbio. **Revista Petroquímica**, Ano XXIX, nº 278, p. 56-60, 2005.

MOURA, F. E., PRASAD, S., LEITE, V. D., MORAIS, C. R. S., SOUZA, A. G. Comportamento calorimétrico da mistura de lodo de esgoto sanitário e óleo lubrificante no processo de biodegradação. **V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, v. 5, p. 1-8, 2006.

MURYGINA, V., ARINBASAROV, M., KALYUZHNYI, S. Bioremediation of oil polluted aquatic systems and soils with novel preparation Rhoder. **Biodegradation**, v. 11, p. 385-389, 2000.

NITSCHKE, M., PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, No. 5, p. 772-776, 2002.

PATMAIK, P. Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and wastes. Boca Raton, Florida: CRC Lewis Publishers, 1996. 584p.

POLLARD, S.J.T., HRUDEY, S.E., FEDORAK, P.M. Bioremediation of petroleum and creosote contaminated soils: a review of constraints”, **Waste Management & research**, v. 12, pp. 173-194. 1994.

REDDY, K.R.; KHALEEL, R.; OVERCASH, M.R. Carbon transformations in the land areas receiving organic wastes in relation to nonpoint source pollution: a conceptual model. **Journal of Environmental Quality**, v. 3, n. 9, p. 434-442, 1980.

SALMINEN, J.M.; TUONI, P. M.; SUORTTI, A.M.; JORGENSEN, K.S. Potential for aerobic and anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons in boreal subsurface. **Biodegradation**, v. 15, p. 29-39, 2004.

SAIKIA, N. J.; SENGUPTA, P.; GOGOI, P. K.; BORTHAKUR, P. C. Thermogravimetric combustion kinetics of petroleum effluent treatment plant sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 79, p. 653–662, 2005.

SANTOS, J. C. O. **Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos**. 2005. 162f. Tese (Doutorado em Química) – CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

SHARMA, S. L.; PANT, A. Biodegradation and conversion of alkanes and crude oil by a marine *Rhodococcus* sp. **Biodegradation**, v. 11, p. 289-294, 2000.

SHIM, H.; HNANG, B.; LEE, S.; KONG, S. Kinetics of BTEX biodegradation by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* under hypoxic conditions. **Biodegradation**, v. 16, p. 319-327, 2005.

SHIU, W. X., BOBRA, M., MAIJANEN, A., SUNTIO, L., MACKAY, D. The water solubility of crude oils and petroleum products. **Oil and Chemical Pollution**, v. 7, p. 57-84, 1990.

SILVA, M. A. B. **Sistema de classificação fuzzy para áreas contaminadas**. 2005. 239p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Livro técnicos e científicos, p. 436, 1982.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, No. 3, p. 441-446, 2004.

UNICAMP, 2001, *O Petróleo*. Disponível em <[http:// www.dep.fem.unicamp.br/](http://www.dep.fem.unicamp.br/)>. Acesso em 10/05/2004.

URURAHY, A. F. P. , PEREIRA, J. N., MARINS, M. D. M. Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa. **Bol. téc. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v. 41, p. 125-132, jul./dez. 1998.

VAN HAANDEL, A. **O comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande, 1999. 488p.

VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; SÉRVULO, E. F. C. Tratamento biológico anaeróbico de compostos potencialmente tóxicos em água de produção. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Curitiba: 2004, CD.

VILAÇA, A. G.; SOUZA, C. S.; MIRANDA, R. C. M.; LOPES C. E.; PEREIRA, N. Seleção de bactérias degradadoras de petróleo e de seus derivados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15., 2004. Curitiba. CD-ROM.

VINCENT,A.J.; CRITCHLEY,R.F. A Review of sewage sludge treatment and disposal in Europe. In: BRUCE,A.(ED) SEWAGE SLUDGE STABILIZATION AND DISINFECTION. Chichester. p. 550-580. 1984.

WHO (World Health Organizations), 1982, *International Programme on Chemical Safety (IPCS)- Select Petroleum Products*. **Environmental Health Criteria**, vol. 20, Geneva. 1982.

YERUSHALMI, L. GUIOT, S. R. Biodegradation of Benzene in a Laboratory-Scale Biobarrier at Low Dissolved Oxygen Concentrations. **Bioremediation Journal**, v. 5, p. 63-77, 2001.

YERUSHALMI, L; ROCHELEAU, S.; CIMPOIA, R.; SARRAZIN, M.; SUNAHARA, G.; PEISAJOVICH, A., GERVAIS, L.; GUIOT, S. R. Enhanced Biodegradation of

Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Soil. **Bioremediation Journal**, v. 7, p. 37-51, 2003.

ZILIO, E. L., PINTO, U.B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiro. **Boletim Técnico PETROBRÁS**. v. 45, p. 21-25, 2002.

ZILLI, M.; DAFFONCHIO, D.; FELICE, R. D.; GIORDANI, M.; CONVERTI, A. Treatment of benzene-contaminated airstreams in laboratory-scale biofilters packed with raw and sieved sugarcane bagasse and with peat. **Biodegradation**, v. 15, p. 87-96, 2004.