

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL  
MESTRADO EM ENGENHARIA CÍVIL – SANEAMENTO AMBIENTAL

MÁRIO DE ALENCAR FREITAS NETO

REMOÇÃO DE NITRITO, NITRATO E AMÔNIA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS  
PETROLÍFERAS ATRAVÉS DE REATORES BIOLÓGICOS INOCULADOS COM  
*“Aspergillus niger”*

FORTALEZA  
2005

MÁRIO DE ALENCAR FREITAS NETO

REMOÇÃO DE NITRITO, NITRATO E AMÔNIA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS  
PETROLÍFERAS ATRAVÉS DE REATORES BIOLÓGICOS INOCULADOS COM  
*“Aspergillus niger”*

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella

FORTALEZA  
2005

MÁRIO DE ALENCAR FREITAS NETO

REMOÇÃO DE NITRITO, NITRATO E AMÔNIA DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS  
PETROLÍFERAS ATRAVÉS DE REATORES BIOLÓGICOS INOCULADOS COM  
“*Aspergillus niger*”

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará-UFC

---

Dr. Renato Carrhá Leitão  
Embrapa

---

Prof. Dr. Raimundo Oliveira de Souza  
Universidade Federal do Ceará-UFC

Dedico este trabalho àqueles que sempre  
me deram força e carinho:  
- Aos meus pais Mário Bolivar e Francisca  
Amélia;  
- As minhas irmãs Aline e Fernanda;  
-Ao meu avô Raimundo Sá;  
-E, em especial, a minha namorada Aline.

“o que importa não é o tamanho do sujeito na  
luta, e sim o tamanho da luta no sujeito”

Bear Bryant

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida(s).

À Prof. Dra. Sandra Tédde Santaella que foi professora, orientadora, companheira e amiga nos momentos cabíveis, a quem devo incessantes agradecimentos.

Ao Prof. Mestre Pedro Marwell pelas experiências e ensinamentos transmitidos.

Ao meu tio Dr. B. Sá pela atenção prestada nos momentos necessários.

Ao Prof. Dr. Everardo Albuquerque Menezes pelas análises microbiológicas.

Ao Prof. Dr. Raimundo Oliveira de Souza por aceitar participar da banca examinadora.

Ao Dr. Renato Carrhá Leitão por aceitar participar da banca examinadora e contribuições prestadas.

À FINEP/ CTPETRO/ RECUPETRO/ Reline, convênio FINEP/ CTPETRO/ CNPQ processo nº 22.01.0745.00 ref. 1307/01, que financiou a pesquisa.

Aos Coordenadores: da Rede RECUPETRO, Prof. Antonio Fernando Queiroz e da sub-rede RELINE, Prof. Mário Kato pela lisura, dedicação e empenho; que tanto contribuíram para a realização do trabalho.

À Petrobrás-LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste –CE, e em especial ao Eng. de Processamento Sênior Carlos José Holanda Gurgel, pelo apoio e confiança ao disponibilizar técnicos e instalações.

Ao CNPQ – pela concessão de bolsa de mestrado para a realização da pesquisa.

À amiga Engenheira Civil Carla Cristiane, companheira de todas as horas.

Ao companheiro, e amigo, Engenheiro Civil João Paulo pelos ensinamentos e colaboração na etapa experimental da pesquisa.

Aos colegas Franzé, Isabelle, Jaciara, Karine, Paulo, Karinne, Joelly, Othávio, Keila, Emília, Rose, Rosa, Hortência, Natália, pelo apoio no laboratório.

Ao Engenheiro Civil Eugênio pela tradução do resumo e ensinamento na iniciação dos procedimentos de análises.

À professora e doutoranda Glória Marinho cujo convívio e ajuda, ao longo do curso de mestrado, me proporcionou variados conhecimentos e tamanha experiência, a quem vou sempre agradecer.

Aos colegas de turma, pelo convívio, aprendizagem e trocas de ensinamentos.

À família Machado, em especial ao Maurício, Teresa, Thiago e Thainá, por todo o apoio nos momentos necessários.

Aos funcionários do DEHA.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização da pesquisa e elaboração deste trabalho.

## RESUMO

A proposta desta pesquisa foi avaliar a remoção de compostos nitrogenados presentes em águas residuárias de indústrias petrolíferas, empregando processo biológico com fungos. Foram montados e operados durante 156 dias, em escala de laboratório, dois reatores biológicos aeróbios com fungos (RBF), com biomassa imobilizada e fluxo contínuo ascendente. Os dois reatores eram constituídos de acrílico e apresentavam dimensões idênticas com 60 cm de altura, 10 cm de diâmetro e volume útil de 4,5 L, sendo que o primeiro reator (R1) teve como meio suporte manta agulhada de poliamida, e o segundo reator (R2) espuma de poliuretano. Inicialmente, os reatores contendo a água residuária a ser estudada foram inoculados com  $2 \times 10^6$  esporos/mL, de *Aspergillus niger* AN 400, e deixados em repouso, sem aeração por 24h para crescimento do micélio. Após esse período iniciou-se a aeração e a recirculação do efluente dos reatores que foi mantida por uma semana. Em seguida a recirculação foi suspensa, iniciou-se a alimentação dos reatores com a água residuária e os parâmetros de interesse passaram a ser monitorados. A pesquisa foi dividida em 4 fases, nas quais foram aplicados diferentes TDH e concentrações variadas de glicose (exceto fase I) como fonte primária de carbono. Na fase I os reatores foram operados durante 35 dias com TDH de 8h, sem adição de fonte primária de carbono. Foi observada, boa eficiência de remoção de nitrito, com valores médios de 82%, e 89%, para R1 e R2, respectivamente. Para Nitrato as remoções foram de 53% para o R1 e de 55% para o R2. Com relação à amônia, os valores médios das concentrações nos efluentes, foram: R1 igual a 10,31mgN-NH<sub>3</sub> /L, e R2 igual a 10,62 mgN-NH<sub>3</sub> /L, as quais foram superiores aos de entrada, com valor médio de 7,87 mgN-NH<sub>3</sub> /L. Na fase II os reatores foram operados durante 59 dias com TDH de 8h, com adição de 0,5g de glicose/L ao afluente. Os valores médios de remoção de amônia foram iguais a 57% e 51% para R1 e R2 respectivamente, de nitrito foram 82% para R1 e 84% para R2, e para nitrato os valores de remoção foram de 70% para R1 e 80% para R2. Na fase III o TDH foi reduzido para 4h, manteve-se a adição de 0,5g de glicose/L, ao afluente, sendo que os reatores operaram durante 38 dias. Foram observados valores de remoção de amônia de 54%, e 57% para R1 e R2, respectivamente e para nitrito, estes valores foram de 90%, e 76% para R1 e R2 e para nitrato os valores foram de 63% e 62% para R1 e R2. Na fase IV os reatores foram operados durante 24 dias, com TDH de 4h e adição de 1,0g de glicose/L ao afluente. A remoção de amônia foi de 48% e 53% para R1 e R2, nitrato 76% e 79% para R1 e R2. Em relação ao nitrito, o valor médio no efluente foi de 0,04 mgN-NO<sub>2</sub> /L para os dois reatores, sendo o dobro do valor do afluente 0,02 mgN-NO<sub>2</sub> /L. Nesta pesquisa os reatores R1 e R2, quando operados nas fases II e III, mostraram-se eficientes na remoção de nitrito, nitrato e amônia de efluentes de indústrias petrolíferas.

Palavras-chave: fungos, compostos nitrogenados, biomassa imobilizada, águas residuárias, refinarias de petróleo.



## ABSTRACT

The purpose of this research was to evaluate the removal of nitrogen compounds found in petroleum industry wastewater, by employing a biologic process with fungi. During 156 days, two aerobic biologic reactors with fungi (BRF), with immobilized biomass and continuous up flow were built and operated. Both reactors were made in acrylic and presented identical dimensions height 60 cm, 10 cm diameter and 4,5 L liquid volume. The first reactor (R1) had polyamide bed as support medium and the second one (R2) used polyurethane foam. Initially, the reactors containing the wastewater were inoculated with  $2 \times 10^6$  spores.mL<sup>-1</sup>, of *Aspergillus niger* AN 400. They remained in rest, with no aeration, for 24 h mycelium growth. After this period, the aeration and recirculation of the effluent started and here maintained for one week. The recirculation was then suspended and it was initiated the reactors feeding with wastewater and the parameters monitoring. The research was divided in four phases, with different HRT and different glucose concentrations (except phase I) as primary source of carbon. In phase I, the reactors were operated for 35 days with 8h HRT and with no addition of primary source of carbon. Good nitrite removal efficiencies were observed, with mean values of 82% and 89%, for R1 and R2, respectively. For nitrate, the mean values were 53% for R1 and 55% for R2. In relation to ammonia, the mean values in effluent concentration were: R1, 10,31 mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> and R2, 10,62 mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, which were higher than the affluent values, with a mean value of 7,87 mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. In phase II, the reactors were operated for 59 days with HRT of 8h and 0,5 g/L of glucose were added to the affluent. The mean values of ammonia removal were 57% for R1 and 51% for R2. Nitrite, values were 82% and 84% for R1 and R2 respectively, nitrate 70% for R1 and 80% for R2. In phase III, the HRT was reduced to 4h and the addition of glucose was sustained. In this phase, the reactors were operated for 38 days. The removal values observed for ammonia were 54% for R1 and 57% and R2. In relation to nitrite, these values were 90% and 76% for R1 and R2 respectively and for nitrate the values were 63% and 62% for R1 and R2. In phase IV, reactors were operated for 24 days, with HRT of 4h and addition of 1,0 g.L<sup>-1</sup> of glucose to the affluent. The removal values obtained for ammonia were 48% and 53% for R1 and R2, and for nitrate these values were 76% and 79% for R1 and R2. In relation to nitrite, the mean value of the effluent was 0,04 mg N-NO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> for both reactors, twice the value of the affluent (0,02 mg N-NO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>). In this research, it was observed an alternation between production and removal of ammonia and nitrite however the reactors when operated in phase II and III showed efficient in the removal of nitrite, nitrate and ammonia present in petroleum industry wastewater.

Keywords: fungi, nitrogen compounds, immobilized biomass, wastewater, petroleum refinery

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema da instalação experimental utilizada na pesquisa.....	40
FIGURA 2 - Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase I.....	46
FIGURA 3 - Variações de amônia do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase I.....	48
FIGURA 4 - Variações de nitrito do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase I.....	50
FIGURA 5 - Variações de nitrato do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase I.....	52
FIGURA 6 - Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase II.....	55
FIGURA 7 - Variações de amônia do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase II.....	56
FIGURA 8 - Variações de nitrito do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase II.....	58
FIGURA 9 - Variações de nitrato do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase II.....	60
FIGURA 10 - Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase III.....	62
FIGURA 11 - Variações de amônia do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase III.....	63
FIGURA 12 - Variações de nitrito do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase III.....	65
FIGURA 13 - Variações de nitrato do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase IV.....	67
FIGURA 14 - Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase IV.....	69
FIGURA 15 - Variações de amônia do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase IV.....	70
FIGURA 16 - Variações de nitrito do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase IV.....	72
FIGURA 17 - Variações de nitrato do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase IV.....	74
FIGURA 18 - Variações da remoção e/ou produção de Amônia Nitrito e Nitrato para o R1 nas fases I, II, III e IV.....	77
FIGURA 19 - Variações da remoção e/ou produção de Amônia Nitrito e Nitrato para o R2 nas fases I, II, III e IV.....	79

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição química da Solução de Visniach.....	43
TABELA 2 - Parâmetros monitorados e métodos analíticos de análise utilizados.....	43
TABELA 3 - Fases de operação dos reatores ao longo da pesquisa.....	45
TABELA 4 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase I.....	48
TABELA 5 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase I.....	50
TABELA 6 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase I.....	52
TABELA 7 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase II.....	56
TABELA 8 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase II.....	58
TABELA 9 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase II.....	59
TABELA 10 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase III.....	63
TABELA 11 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase III.....	65
TABELA 12 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase III.....	66
TABELA 13 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase IV.....	70
TABELA 14 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase IV.....	72
TABELA 15 - Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para afluente, e efluente de R1 e R2 na fase IV.....	74

## LISTA DE TABELAS

TABELA 16 - Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R1 em relação à Amônia nas fases I, II, III e IV.....	78
TABELA 17 - Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R1 em relação a Nitrito, nas fases I, II, III e IV.....	78
TABELA 18 - Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R1 em relação a Nitrato, nas fases I, II, III e IV.....	78
TABELA 19 - Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R2 em relação à Amônia, nas fases I, II, III e IV.....	80
TABELA 20 - Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R2 em relação a Nitrito, nas fases I, II, III e IV.....	80
TABELA 21 - Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R2 em relação a Nitrato, nas fases I, II, III e IV.....	81

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

FOTOGRAFIA 1 - Imagem da instalação experimental utilizada na pesquisa.....	41
FOTOGRAFIA 2 - Imagem aproximada do reator 1 sendo destacado o meio suporte (manta poliamida)...	42
FOTOGRAFIA 3 - Imagem aproximada do reator 2 sendo destacado o meio suporte (poliuretano).....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AGV - Ácidos graxos voláteis
- ASDC - Agar Sabouraud Dextrose Cloranfenicol
- DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
- DBO<sub>5</sub> - Demanda bioquímica de oxigênio aos 5 dias
- DQO - Demanda química de oxigênio
- EIP - Efluente de indústria petrolífera
- ETE - Estação de tratamento de esgoto
- FBF - Filtro biológico com fungos
- HXD - Hexadecano
- LABOSAN - Laboratório de saneamento
- LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste
- NPDES - National pollutant discharge elimination system
- NTK - Nitrogênio total (Kjeldahl)
- OD - Oxigênio dissolvido
- P.A - Puro para análise
- R1 - Reator um
- R2 - Reator dois
- RBF - Reator biológico com fungos
- RPM - Rotações por minuto
- SST - Sólidos suspensos totais
- ST - Sólidos totais
- TDH - Tempo de detenção hidráulico
- TCH - Taxas de carregamento hidráulico
- UASB - Upflow anaerobic sludge blanket
- UFC - Universidade Federal do Ceará
- USA - United States of America
- UTDI - Unidade de tratamento de despejo industrial

## LISTA DE SÍMBOLOS

N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio amoniacal  
N-NO<sub>2</sub> – Nitrogênio na forma de nitrito  
N-NO<sub>3</sub> – Nitrogênio na forma de nitrato  
pH - Potencial hidrogeniônico  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Íon amônio  
NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> - Nitrato de amônia  
NH<sub>3</sub> - Amônia  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - Nitrito  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrato  
ZnSO<sub>4</sub> - Sulfato de zinco  
MnCl<sub>2</sub> - Cloreto de manganês  
CaCl<sub>2</sub> - Cloreto de cálcio  
FeSO<sub>4</sub> - Sulfato ferroso  
HCL - Ácido clorídrico  
O<sub>2</sub> - Oxigênio  
C - Carbono  
N - Nitrogênio

## SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACTS.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE FOTOGRAFIAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	14
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Tratamento biológico de águas residuárias.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Sistemas de tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas.....</b>	<b>35</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
<b>4.1 Instalação experimental.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2 Meios suportes.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3 Cultivo e produção da espécie fúngica.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4 Parâmetros monitorados.....</b>	<b>43</b>
<b>4.5 Procedência da água residuária.....</b>	<b>44</b>
<b>4.6 Operação do sistema.....</b>	<b>44</b>
<b>4.7 Coleta de amostras para análise.....</b>	<b>45</b>
<b>4.8 Análise microbiológica dos meios suportes dos reatores.....</b>	<b>45</b>
<b>4.9 Tratamento estatístico dos resultados.....</b>	<b>45</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
<b>5.1 Fase I.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2 Análise microbiológica dos meios suportes utilizados nos reatores.....</b>	<b>53</b>
<b>5.3 Fase II.....</b>	<b>54</b>
<b>5.4 Fase III.....</b>	<b>62</b>
<b>5.5 Fase IV.....</b>	<b>68</b>
<b>5.6 Comparação das variações de remoção e/ou produção entre as fases I, II, III e IV.....</b>	<b>76</b>
<b>5.7 Resultado estatístico das variações de remoção e/ou produção entre R1 e R2.....</b>	<b>81</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>6.1 Conclusão Geral.....</b>	<b>84</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....</b>	<b>85</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A contribuição do desenvolvimento tecnológico para os processos industriais, é inquestionável, mas é também alarmante o aumento do número de poluentes que são gerados e que, fatalmente, são lançados no meio ambiente. Muitos poluentes são de difícil degradação, portanto, se acumulam no ambiente e vão interferir no funcionamento normal da biosfera (Maciel, 2003).

As buscas por fontes de energia alternativas ao petróleo estão progredindo, porém a demanda crescente na utilização dessa fonte de energia, levando a exploração de novas fronteiras, tem mantido as pesquisas de exploração e tratamento de efluentes gerados em desenvolvimento constante (Pritchard, 2000).

O petróleo provoca problemas de poluição em oceanos e áreas litorâneas que, além de serem os últimos receptores da poluição (efluentes), são também os locais onde ocorrem os grandes derrames de óleo (Prince, 1993).

De acordo com Melo (1997) o petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e com elevado conteúdo de energia, sendo que a biodegradação de petróleo, por populações naturais de microrganismos, representa um dos mecanismos primários pelo qual os compostos poluentes são eliminados do meio ambiente.

O petróleo é composto de simples molécula, como metano, a moléculas com alto peso molecular. A maioria dessas moléculas é composta de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), mas a maioria dos óleos e efluentes de indústrias petrolíferas, contém também enxofre orgânico e nitrogênio orgânico (Westermeyer, 2001).

Microrganismos estão associados à formação de petróleo, à recuperação de poços de perfuração e à sua decomposição e utilização (Tortora, 2000). Os fungos são, um importante grupo de organismos cuja significância para a humanidade só foi mostrada há pouco mais de um século. Estes são importantes como primeiro agente de decaimento nos ciclos do carbono, nitrogênio e outros nutrientes (Griffin, 1994).

Utilizou-se a espécie *Aspergillus niger* por ser um fungo de ampla ocorrência, que tem sido utilizado em vários trabalhos de tratamento biológico de águas residuárias industriais, com bastante sucesso (Alam, 2003; Fu e Viraghavan,

2002; Jimenez, 2003; Molla, 2002, Sampaio, 2001 ; Sá, 97 ; Santos, 2001 ; Giffoni, 2000 ; Medeiros, 2003 ; Facó, 2002 ; Rodrigues, 1999).

A capacidade de sintetizar diversos compostos gera ampla variedade de aplicações tecnológicas destes microrganismos, daí a sua utilização para os mais variados fins, inclusive para o tratamento de águas residuárias de indústrias petrolíferas. Os fungos apresentam metabolismo flexível, o que favorece a assimilação de diversos nutrientes, incluindo compostos nitrogenados. Essa flexibilidade é devida tanto à mudança no padrão do metabolismo interior dos fungos, regulado por uma variedade de enzimas, como pela alteração das vias metabólicas (Jennings, 1995).

Muzaini (1998) afirma que o tratamento biológico de efluentes de indústrias petrolíferas é tão indicado, quanto os tratamentos físico-químicos, sendo o tratamento biológico um bom agente na remoção de determinados compostos destes efluentes. Para águas residuárias de indústrias petrolíferas, nas quais compostos nitrogenados apresentam-se em concentrações variáveis, a utilização de um sistema de tratamento biológico com fungos pode ser uma boa opção.

Entre os constituintes do efluente de refinarias de petróleo, amônia e compostos orgânicos biodegradáveis (mensuráveis através da  $DBO_5$ ) são os parâmetros normalmente utilizados para regulamentação de valores máximos permitidos de despejo pela “National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) – USA” (Huddleston, 2000).

A disposição não controlada de efluentes contendo amônia pode causar sérios danos ao meio ambiente, como a eutrofização dos corpos hídricos. Além disso, a amônia livre dissolvida em água é um dos piores agentes degradadores da vida aquática (Carrera, 2004).

O nitrogênio faz parte da composição de aminoácidos, ácidos nucleicos, polissacarídeos, fosfolípidios, vitaminas e uma variedade de compostos e, geralmente, os fungos são capazes de sintetizar ou metabolizar essas formas de nitrogênio, sendo que esta síntese depende das reações de catabolismo e anabolismo (Griffin, 1994).

Normalmente as bactérias são as responsáveis pela desnitrificação de processos biológicos, porém alguns fungos como, por exemplo, os do gênero *Aspergillus*, também podem realizar a desnitrificação, transformando nitrato ou nitrito (Jennings, 1995).

Os fungos são responsáveis pela conversão de nitrogênio em amino-nitrogênio, sendo o nitrato a forma de nitrogênio mais abundante, no meio ambiente (Griffin, 1994). O nitrito é tóxico para alguns fungos, sendo que pode ser utilizado por fungos que têm habilidade para o consumo de nitrato (Griffin, 1994).

A amônia é bastante utilizada pelos fungos como fonte de nutriente, porém, quando em meio básico, é muito tóxica. A partir da acidificação do meio onde se encontra, com faixa de pH ótimo entre 4 e 6, o composto é convertido ao íon  $\text{NH}_4^+$  o que permite ao fungo o seu consumo. Esta forma de nitrogênio só não é metabolizada quando o meio é bastante ácido, sendo preferencialmente utilizada, em relação ao nitrato, quando em forma de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Griffin, 1994).

Nesta pesquisa foi determinado que o RBF possuiria biomassa imobilizada, pois segundo Campos (1999), as principais finalidades do meio suporte são: permitir o acúmulo de grande quantidade de biomassa aumentando conseqüentemente o tempo de retenção celular, melhorar o contato entre os constituintes do afluente e a biomassa contida no reator, atuar como barreira física evitando que sólidos sejam carregados para fora do reator e ajudar a promover escoamento uniforme dentro do sistema, o que poderia melhorar a eficiência dos reatores.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a eficiência de remoção de amônia, nitrito e nitrato, presentes em efluente líquido de indústria petrolífera, aplicando um sistema de tratamento biológico, em escala de laboratório, através de reatores aerados com biomassa imobilizada, fluxo ascendente e contínuo, tendo como inóculo a espécie fúngica *Aspergillus niger* AN 400.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a eficiência do sistema proposto em relação à remoção de amônia ( $\text{NH}_3$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ );
- Testar dois meios suportes para os RBF;
- Avaliar 2 TDHs como alternativa do tratamento;
- Avaliar a influência da glicose na eficiência do sistema.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Tratamento biológico de águas residuárias

Segundo van Haandel e Lettinga (1994) o mecanismo mais importante para que ocorra a remoção de matéria orgânica em sistemas de tratamento biológico é o metabolismo microbiano, sendo este caracterizado por duas fases: anabolismo, no qual o material é transformado e utilizado na síntese de material celular, e o catabolismo, no qual a matéria orgânica é utilizada como fonte de energia, ocorrendo a transformação desta em produtos estáveis.

Como as reações que acontecem no anabolismo requerem energia, esta fase somente ocorrerá se o catabolismo estiver acontecendo simultaneamente suprindo assim a necessidade energética dos microrganismos. Por outro lado, para que aconteça o catabolismo é necessário que haja a presença de microrganismos vivos, conseqüentemente se conclui que os processos, além de ocorrerem simultaneamente, são interdependentes (van Haandel e Marais, 2000).

Gupta et al. (2000) estudaram a degradação dos isômeros alfa, beta, e gama hexaclorociclohexano (HCH) pelas bactérias *Bacillus circulans* e *Bacillus brevis* isoladas de solo contaminado com HCH. Verificaram que a concentração dos isômeros alfa, beta e gama tiveram uma rápida diminuição em condições aeróbias, alcançando um percentual superior a 80% de degradação com 8 dias de incubação. O isômero  $\beta$ , o mais recalcitrante, nas concentrações de 1 $\mu$ g/mL e 5 $\mu$ g/mL foi analisado por um período de 28 dias, a cada intervalo de 7 dias, e observou-se que ambas as espécies foram capazes de degradá-lo, alcançando percentuais de 51,3 e 36,3% para *Bacillus circulans* e *Bacillus brevis*, respectivamente.

Segundo Kefal et al. (1999) dentre os parâmetros mais importantes a serem examinados, quando da reciclagem de águas residuárias, encontra-se o conteúdo de metais tóxicos. Estes autores estudaram a remoção de cádmio (metal de alta prioridade ambiental devido à sua toxicidade) de soluções aquosas diluídas. Os principais parâmetros com influência no processo de tratamento foram: tempo de contato, pH da solução, temperatura, concentração do metal tóxico e da biomassa. Utilizando biomassa morta de AK61 *Actinomyces* à concentração de 0,5g/L (peso seco), para concentração de cádmio de 5mg/L, a remoção do metal aproximou-se de

100% para ampla faixa de pH testada, e subsequente flotação sob condições ótimas recuperou quase 100% do metal nas partículas de biomassa.

Sani et al. (1999) estudaram a descoloração de corantes com trifenilmetano e de efluente sintético de indústria têxtil, utilizando bacilo aeróbio Gram-positivo *Kurthia* sp. , obtendo descoloração de até 98% e remoções de DQO em torno de 88%. Este microrganismo conseguiu descolorir corantes com trifenilmetano num período muito curto comparado com outros microrganismos já testados até então.

Carta et al. (1999) realizaram estudo no qual analisaram um filtro biológico aeróbio para tratamento de água residuária sintética de laticínios. O reator foi coberto para evitar crescimento de algas verdes. A água residuária sintética era constituída basicamente de mistura de água e leite, com pH em torno de 11, 3.500 mgDQO/L e a temperatura do sistema foi controlada e mantida em aproximadamente 30°C. O reator era seguido de clarificador. Foram testados três tempos de detenção: 10, 8 e 6 dias. Operou-se o reator do maior para o menor tempo de detenção. Deste trabalho concluiu-se que: aumentando-se a vazão, a qualidade do efluente melhorou; ao final dos testes, a taxa de remoção de compostos causadores de DQO variou entre 92% e 98%; o pH do sistema estabilizou-se em aproximadamente 8,5; as concentrações de amônia, nitrito e nitrato no efluente eram relativamente baixas sendo respectivamente 0,6mg/L, 0,08mg/L e 1,2mg/L; a concentração de sólidos suspensos no efluente mostrou-se baixa, 7mg/L, mostrando boas características de sedimentação. Os sólidos gerados no tratamento eram ricos em nutrientes: 3,6g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 6,0g de N e 0,8g de K<sub>2</sub>O, para cada 100g de lodo, podendo ser tratados e utilizados como fertilizantes; a performance ótima do reator foi atingida após aproximadamente 20 dias de adaptação e, nitrificação e desnitrificação ocorriam simultaneamente sob as condições aeróbias apresentadas.

Vieira, M. J. ; Melo, L. F. (1999) realizaram um experimento para verificar a formação de biofilmes, em sistemas de tratamento sujeitos a escoamento turbulento e baixas concentrações de substrato no afluente a ser tratado. Neste estudo foram analisados o consumo de substrato, e as atividades de biofilmes formados por *Pseudomonas fluorescens*, sob as condições já expostas. Um modelo de reação de difusão de 1ª ordem foi aplicado aos resultados do biofilme formado, para fluxo permanente e para fluxo intermitente. O microrganismo utilizado, para formação do biofilme, teve seu crescimento em meio aeróbio, a 27°C, o pH era mantido em 7,0 e foi utilizada glicose como fonte limitante de substrato. A formação do biofilme foi

monitorada através de medidas da resistência de transferência de calor dos sedimentos biológicos, que era transformada em unidade de massa. O coeficiente de transferência de massa foi determinado para cada biofilme, durante sua formação. Os autores aplicaram, esta metodologia, baseados no fato de que a película biológica provoca uma resistência adicional à transferência de calor e massa, que é alterada de acordo com a estrutura ou a quantidade de biofilme acumulado.

Ainda segundo os autores, o coeficiente de transferência de massa no biofilme foi estudado usando cloreto de lítio, uma substância inerte, que não pode ser consumida por bactérias. Foi utilizada uma prova em branco, sendo uma membrana limpa, sem biofilme e ainda variados estágios de formação de biofilme, para biofilmes formados sob diferentes velocidades de escoamento. Basicamente, a resistência à transferência de massa, oferecida pelo biofilme, é igual à diferença entre a resistência de transferência de massa total no sistema com o biofilme formado pela membrana, e a sem biofilme formado. Foi concluído que para fluxo contínuo, a razão de consumo de substrato diminui com o aumento da velocidade, o que demonstrou que alterações nas condições hidrodinâmicas, em fluxo turbulento, têm um efeito significativo no comportamento do biofilme. A fração do biofilme penetrado, pelo substrato, depende tanto da velocidade do fluido em contato, ao contrário do biofilme formado à baixas velocidades e as películas formadas à altas velocidades são completamente penetradas pelo substrato. Este fato é associado com a estrutura do biofilme, em termos de densidade de biomassa, e a compacidade da matriz, devida à tensão exercida, no biofilme, pelo fluxo que o está atravessando.

Leitão, R. C. (2004) estudou a performance de reatores UASB no tratamento de esgoto sanitário. Os parâmetros operacionais foram TDH, DQO, TRL e carga orgânica. O experimento era composto de 11 reatores UASB, em escala piloto, com volume útil de 120L cada. Estes 11 UASBs foram divididos em 3 unidades. A unidade 1 possuía 5 reatores que foram operados com mesmo TDH de 6 horas e diferentes valores de entrada de DQO, variando de 92 a 816 mg/L. A unidade 2, com 4 reatores, foi operada com o mesmo valor de entrada de DQO igual a 800mg/L, mas com diferentes valores de TDH variando de 1 a 6 horas. Na unidade 3 os TDH foram idênticos aos da segunda unidade, porém os valores de DQO de entrada foram monitorados para apresentarem o mesmo valor da carga orgânica nos 4 reatores, aproximadamente 3.300 mg DQO/m<sup>3</sup>.dia. Os reatores foram inoculados com lodo proveniente de um UASB que trata esgoto sanitário a cinco anos, e têm TDH de seis

horas. A pesquisa foi, ainda, dividida em duas fases. Na primeira, chamada estado estacionário, as 3 unidades de reatores foram monitoradas segundo a eficiência de remoção de DQO, a variação das características do afluente e a estabilização do pH. A remoção de DQO máxima foi alcançada com TDHs superiores a 4h e DQO de entrada superior a 300mgDQO/L. Os UABSs operados com TDH inferior a 2h e DQO de entrada inferior a 200mgDQO/L não conseguiram estabilização. Na segunda fase, após a fase de estado estacionário, os reatores foram submetidos a condições severas de operação, com choques de cargas orgânicas e hidráulicas. Foi avaliada a eficiência de remoção de DQO, variação das características do afluente, pH e tempo de recuperação do reator. Os reatores que possuíam TDHs entre 2 e 6h e DQOs de entrada variando de 800 a 9400mgDQO/m<sup>3</sup>.d foram eficientes quando submetidos aos choques. Os resultados mostraram que os UABSs são reatores resistentes a choques hidráulicos e orgânicos, porém faz-se necessário a utilização de um sistema posterior de tratamento, pois devido aos choques muito lodo foi carregado do sistema.

Hwang et al. (2003) estudaram a aplicabilidade de um reator biológico com fungos, em escala de bancada, tratando três tipos de águas residuárias sintéticas, sendo a primeira acrescida de amônia, a segunda acrescida de nitrito e a terceira acrescida de nitrato. O reator foi inoculado com *Aspergillus niger* NBG5, retirado de uma água de recirculação de um sistema intensivo de aqüicultura. O reator possuía fluxo contínuo, biomassa imobilizada, volume útil de 1L e era aerado, mantendo-se 70% de saturação de oxigênio dentro do reator. O experimento foi realizado com as temperaturas de 22°C, 25°C, 30°C e 35°C, e TDH de 8h. Após 50 horas o reator estava estabilizado, e como resultado foi verificada uma máxima eficiência na remoção de amônia de 98%, para um afluente sintético com concentração de 25mg/L de amônia, temperatura de 22°C e 2g/L de glicose, como fonte primária de carbono. Os autores concluíram que para temperaturas próximas a 22°C o nitrogênio é preferencialmente consumido e para temperaturas próximas a 35°C o carbono é preferencialmente consumido.

Giffoni (2000) estudou, em escala laboratorial, quatro reatores biológicos de leito fixo e fluxo ascendente, tendo a manta de poliamida como meio suporte, no tratamento de água residuária sintética de laticínios. O processo foi contínuo e os TDH testados foram 2,5h e 5 horas. Dois dos reatores foram inoculados com fungos e tiveram seus afluentes acidificados, com o intuito de minimizar a proliferação bacteriana. Outro foi misto com fungos e bactérias e no quarto reator buscou-se



condição anaeróbia. Os parâmetros utilizados para avaliar o desempenho dos reatores foram: sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, DQO, pH, nitrato, nitrito, fósforo total e amônia. Os melhores resultados foram conseguidos com os reatores inoculados com fungos, com eficiência de remoção de 68% para DQO e 62% para nitrogênio inorgânico no TDH de 2,5h. Para o TDH de 5h a remoção de DQO foi de 61%. O reator misto obteve aproximadamente 80% de remoção de nitrogênio inorgânico com 5h de detenção hidráulica. Nenhum dos reatores apresentou remoções consideráveis de fósforo total e sulfato.

Rosén et al. (1998) desenvolveram tratamento biológico para águas residuárias tóxicas provenientes da indústria farmacêutica. Foram testados diversos sistemas de tratamento biológico em escala laboratorial; durante as pesquisas observaram freqüentemente fungos nos sistemas de lodos ativados, surgindo a idéia de se testar tratamento por filtro biológico utilizando os fungos. Após os testes em escala de laboratório, três sistemas foram escolhidos para serem testados também em escala piloto: lodos ativados em dois estágios; lodos ativados modificados e filtros biológicos em série sendo 3 inoculados com fungos e 2 com bactérias. No estudo em planta piloto, os autores verificaram as observações feitas em laboratório. Os autores imaginaram processo de lodos ativados em dois estágios, onde no primeiro haveria lodo preparado para decompor compostos de fácil degradabilidade e no segundo, lodo adaptado a compostos de difícil degradação; os resultados práticos mostraram que as características do lodo no primeiro estágio não eram satisfatórias, sendo difícil manter o lodo no segundo estágio durante os períodos de alta remoção do primeiro estágio.

No processo de lodo ativado modificado o lodo apresentou boas características, permitindo manter alta concentração de lodo e obter bons níveis de remoção de DQO (dissolvida e total). No processo por biofilmes havia três filtros biológicos fúngicos seguidos de dois filtros com bactérias, todos em série; o biofilme fúngico cresceu rapidamente, aderindo-se ao meio suporte (blocos de polietileno) e, tanto a biomassa fúngica quanto a bacteriana, era de fácil separação do efluente final. Os dois últimos processos estudados apresentaram efluente com boa transparência, sendo obtidas reduções semelhantes de carga orgânica, ambas muito boas, na ordem de 90% de remoção de compostos causadores de DQO e de 95% de remoção de COT. Contudo a remoção de toxicidade foi muito melhor no sistema de filtros biológicos. Ao final do trabalho, os autores escolheram o sistema de filtros biológicos

como o mais adequado ao tratamento em escala real, apesar da desvantagem de durante o tratamento por filtros, o pH ter sido diminuído a 4,0, com adição de HCL, antes dos filtros fúngicos e elevado a 7,0, com a adição de NaOH, antes dos filtros bacterianos, pois tal sistema apresentou ser mais resistente que os de lodos ativados.

Utilizando águas residuárias de indústrias produtoras de óleo de oliva, Robles et al. (2000) avaliaram a eficiência de sete espécies fúngicas, do gênero *Penicillium*, isoladas em lagoas de disposição na redução de material orgânico e fenólico e na produção de biomassa. Após terem sido isolados, os microrganismos foram cultivados e inoculados, cerca de 1mL de uma suspensão de esporos, juntamente com uma solução salina estéril em frascos de 250mL contendo 50mL da água residuária, previamente filtrada em papel de filtro Whatman nº 41. Ao final de 20 dias a maioria das espécies produziu quantidades consideráveis de biomassa, tendo sido observada a formação de uma película na superfície do líquido. Os melhores resultados sempre foram obtidos pela espécie chamada P4, tendo sido observadas remoções de DQO e compostos fenólicos de 39% e 46%, respectivamente. Esta redução do conteúdo fenólico só foi observada a partir do 16º dia, quando os açúcares haviam sido consumidos e uma grande quantidade de biomassa estava formada.

Rodrigues (1999) realizou trabalho onde verificou a eficiência de tratamento de água residuária sintética de laticínios por decomposição fúngica. Para tanto, a autora dividiu o trabalho em duas etapas. Na primeira utilizou reatores em batelada, inoculados com diferentes fungos: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* e *Drechslera monóceras*; nesta fase concluiu que a espécie melhor adaptada à água residuária em questão foi a *Drechslera monóceras*, apresentando remoções de compostos causadores de DQO na ordem de 81% em dois dias de detenção. Na segunda etapa, fez uso de filtro biológico aeróbio de fluxo ascendente, em escala laboratorial, o qual foi inoculado com a espécie escolhida na etapa anterior. O reator tinha forma cilíndrica e volume útil aproximado de 0,6L. Neste trabalho, foi estudado o comportamento do reator em quatro tempos de detenção hidráulica (31h, 21h, 11h e 5h), sendo que em cada TDH houve 6 coletas de afluente e efluente ao sistema de tratamento para análises. Foram obtidas boas remoções de compostos causadores de DQO, com eficiências médias de aproximadamente: 86%, 91%, 98% e 88%, respectivamente para os TDH de 31h, 21h, 11h e 5h. Não houve, em geral, boas

remoções de nutrientes, sendo muitas vezes detectadas concentrações efluentes maiores que as afluentes.

Gharsallah et al. (1999) estudaram, em laboratório, o efeito de um sistema combinado, aeróbio-anaeróbio, na biodegradação de águas residuárias de indústrias produtora de óleo de oliva. O sistema proposto consistiu de um pré-tratamento aeróbio utilizando a espécie fúngica *Phanerochaete chrysosporium* seguido do processo de digestão anaeróbia. Segundo Robles et al. (2000), a associação de compostos fenólicos com lipídeos complexos neste tipo de água residuária, além de ser muito estável, provoca inibição no consórcio de bactérias metanogênicas, sendo assim, o tratamento aeróbio com fungos tem a função não só de remover compostos orgânicos como também de compostos fenólicos.

De acordo ainda com Gharsallah et al. (1999) nesta pesquisa o tratamento aeróbio foi realizado em um frasco de 5L, no qual foi colocada a água residuária, sem diluição, juntamente com o inóculo fúngico. Após a 1ª semana, foi observada redução de 110gDQO/L para 51gDQO/L. Não foi constatada descoloração do efluente sugerindo que, apesar da degradação de compostos aromáticos de baixo peso molecular, o mesmo não ocorreu com compostos de alto peso molecular. Após o pré-tratamento aeróbio, iniciou-se o tratamento anaeróbio em um filtro, aclimatado anteriormente durante 4 meses e preenchido com anéis de PVC como meio suporte. Nesta fase, a DQO foi reduzida para 15g/L, em torno de 70% de remoção. Tendo sido observado que mesmo com cargas orgânicas mais baixas esta remoção não melhorou, provavelmente devido aos compostos aromáticos de alto peso molecular remanescentes do pré-tratamento.

Fountoulakis, M. S. ; Dokianakis, S. N. ; Kornaros, M. E. (2002) realizaram pesquisa para remoção de fenóis, de águas residuárias geradas nas indústrias de beneficiamento de oliva (OMW), utilizando fungos de podridão branca *Pleurotus ostreatus*. OMW era coletado de uma indústria que processava a oliva, e apresentava valores de 105.373 mgDQO/L, 47.780 mgDBO<sub>5</sub>/L, pH 5,4, 750 mgNTK/L, e fenóis com concentração de 10,2mg/L. OMW era tratado por um reator anaeróbio, e a pesquisa visava aplicar um sistema de tratamento aeróbio como unidade de pré-tratamento, já que as atividades das bactérias metanogênicas, do reator anaeróbio, estavam sendo afetadas pela presença de fenóis no OMW. No experimento 3 tipos de simulações foram aplicados. A primeira foi realizada esterilizando-se o afluente a 120°C e a 1atm, e diluindo com 50% de água. A segunda esterilizando a 100°C e

também diluindo a 50%, e a terceira esterilizando também a 100°C, porém sem diluição. Todas as culturas foram mantidas a pH 6,0. Para cada situação foram utilizados 40 frascos de Erlenmeyer, de 250mL, sendo 20 inoculados com micélios do fungo e 20 como prova em branco. Cada experimento durou 20d, e a temperatura era mantida a 29°C. Os resultados dos experimentos mostraram a capacidade do *Pleurotus ostreatus* de sobreviver e crescer neste tipo de OMW. Os resultados, mostraram ainda, que *Pleurotus ostreatus* removeu fenóis para as 3 simulações estudadas. A degradação de fenóis apresentou valores de 78,3% para o afluente da primeira simulação, e valores de 66,7% e 64,7%, para o afluente utilizado na segunda e terceira simulação, respectivamente. A mais importante conclusão que os autores chegaram foi que o tratamento aeróbio de OMW, utilizando *Pleurotus ostreatus* como unidade de pré-tratamento de um reator anaeróbio, pode melhorar a qualidade do efluente final do sistema.

D'Annibale et al. (2001) estudaram a biodegradação dos compostos recalcitrantes presentes no efluente de indústrias produtoras de óleo de oliva, utilizando o fungo *Lentínula edodes*, causador da podridão branca. A espécie previamente cultivada foi imobilizada em cubos de 1,2cm de esponja poliuretano e assim incubada a 28°C por um período de 5 dias, sob agitação. O efluente bruto foi modificado, tendo sido para isso centrifugado, enriquecido com sacarose, extrato de levedura e em seguida filtrado. O tratamento foi desenvolvido em bateladas sucessivas, em frascos erlenmeyer por um período de 8 dias, perfazendo um total de três ciclos. Em cada frasco foi utilizado 300ml do efluente modificado, mantido sob rotação a fim de promover condições aeróbias. A temperatura permaneceu em 30°C e os cubos de esponjas com o fungo foram parcialmente imersos no meio líquido. As análises consistiram em avaliação da descoloração do efluente, remoção de carbono orgânico total e dos constituintes fenólicos, bem como verificação da despolimerização dos compostos, através da identificação de enzimas. Os resultados mostraram que o tratamento resultou em uma boa redução dos compostos fenólicos e aromáticos (83,5%, 88,5% e 78% nos três ciclos, respectivamente). Descloração máxima de 72% obtida no final do primeiro ciclo e de 75% obtida no segundo ciclo. Despolimerização dos compostos com alto peso molecular também foi obtida, principalmente no final do segundo ciclo, quando também foi constatada a presença das enzimas lacase e peroxidase. No terceiro ciclo, a descoloração diminuiu drasticamente, indicando que o tempo de vida do sistema deve ser de 25 dias. O

fenol foi uniformemente removido nos três ciclos, indicando que a remoção deste componente não se relaciona com a remoção de cor. Os autores concluíram que a espécie fúngica utilizada no processo foi eficiente na remoção dos constituintes tóxicos e na remoção de cor.

Swamy e Ramsay (2000) utilizaram as espécies fúngicas *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Bjerkandera sp.*, *Trametes hirsuta* e *Pleurotus ostreatus* em experimentos que visavam avaliar a habilidade de tais espécies na descoloração de seis tipos de corantes comerciais têxteis. Foram determinados o efeito do tamponamento e a agitação na descoloração, bem como a habilidade de tais espécies em descolorir os corantes individualmente, como também misturas dos corantes em repetidas adições. Com os resultados, os pesquisadores concluíram que a descoloração foi afetada pelo pH do meio, sendo o 2,2' DMS (2,2' dimetil éster de ácido succínico), o mais eficiente tampão dentre os utilizados. A espécie *P. versicolor* foi a mais eficiente na descoloração de misturas de corantes em adições sucessivas, enquanto as outras espécies tiveram seu crescimento inibido nesse meio. O *P. versicolor* mostrou maior potencial para descolorir efluentes contaminados por corantes.

Kim e Shoda (1999) estudaram simultaneamente a descoloração do melão e do corante antraquinona pela espécie fúngica *Geotrichum candidum*. A espécie foi cultivada em meio ágar dextrose fosfato por 6 dias a 30°C. O melão utilizado possuía aproximadamente 33% de sacarose, 6,5% de glicose, 7,5% de frutose e 0,57g/KG de nitrogênio Kjeldahl e foi diluído para 40 a 50g/L. Nesta diluição foram adicionados 20g/L de glicose, 0,5g/L de tartarato de antimônio, 1g/L de hidrogeno fosfato de potássio e 0,5g/L de sulfato de magnésio heptahidratado. Foram misturados a 120 rpm e a 30°C 5ml da suspensão de esporos, cerca de 10<sup>7</sup> unidades de colônia formadas, com 150ml de meio melão a fim de se verificar o processo de descoloração. O grau de descoloração do melão foi de 87% com 12 dias de incubação e a taxa máxima de descoloração do corante na cultura bruta foi obtida com 7 dias.

Kapdan et al. (2000) empregaram a espécie fúngica *Coriolo versicolor*, para descoloração do corante têxtil "Everzol Turquoise Blue G" (Ftalocianino), em um reator biológico de contato com rotação. Parâmetros de operação como: tipo de disco empregado como meio suporte, velocidade rotacional (10-40 rpm), concentração de glicose (5 – 10g/L) e concentração de corante (50-500mg/L) foram considerados. O

reator foi operado em batelada com TDH de 48h, temperatura de 28°C e pH entre 4,5 e 5,0. O sistema foi monitorado através das determinações de carbono orgânico total (COT), concentração de glicose e concentração de corante. A concentração de glicose teve forte efeito na descoloração do corante pelo fungo. *Coriolus versicolor* cultivado na concentração de 10g/L de glicose resultou em melhor crescimento fúngico e em maior eficiência de descoloração, quando comparada com a eficiência obtida com a adição de 5g/L. O estudo revelou que uma diminuição na concentração de glicose para 2g/L causou crescimento insuficiente e perda da atividade fúngica, levando a um decréscimo na eficiência de remoção de cor. Com relação ao efeito da velocidade rotacional, encontrou-se melhor remoção entre 30 e 40 rpm (75%), enquanto que entre 10 e 20rpm a remoção foi de apenas 35%. A velocidade rotacional também teve influência sobre a remoção de COT, cujas remoções foram de 65% e 80% para 20 e 40rpm, respectivamente. A concentração de corante entre 50 e 200mg/L, proporcionou percentual de descoloração da água de aproximadamente 80% e diminuiu para 33% com concentração de 500mg/L de corante.

Palma et al. (1999) estudaram o comportamento de um sistema de tratamento contínuo que promovesse a descoloração do corante Poly R-478, combinando o uso de fungos de podridão branca, espécie *Phanerochaete chrysosporium*, e bactérias anaeróbias. Os autores propõem a utilização deste sistema como um pré-tratamento ou pós-tratamento de um sistema de tratamento integrado. Os reatores utilizados para os experimentos consistiam de colunas com volume útil de 167mL. A composição do meio utilizado para alimentar o reator foi composta de 5,7g glicose /L, 20mg de tartarato de amônia /L, solução tampão de acetato de sódio, para manter o pH em torno de 4,5 e meio mineral BIII. Além deste caldo nutritivo os experimentos foram realizados em temperatura constante de 37°C e com taxa constante de aeração de 1,5 cm<sup>3</sup>/min. O reator operou com tempos de detenção hidráulica de 12, 24 e 36 horas, sendo adicionado 0,24g de glicose /L e 10<sup>-3</sup> g de amônio /L por hora, de forma estável durante 120 dias, tendo sido observada uma remoção de corante de 73% logo na fase inicial da pesquisa, mais precisamente entre o 20º e 35º dia.

Nagarathnamma et al. (1999) esclarecem em seu trabalho, que os métodos convencionais de branqueamento do papel utilizam compostos clorados e que o uso destes, possibilita que tais métodos sejam simples, baratos e eficientes. Porém, estes métodos geram efluente com altos níveis de cor e toxicidade além de apresentarem

níveis consideráveis de DQO. Apesar de na Escandinávia e América do Norte o branqueamento com cloro ter sido proibido por lei, na Índia tal método ainda é utilizado. Muitos métodos biológicos foram testados para o tratamento deste efluente. Os fungos da podridão branca, que degradam madeira, mostraram grande potencial para tratar tal tipo de efluente. O sistema enzimático destes fungos inclui grupo de enzimas extracelulares que catalisam tanto a degradação da lignina quanto muitos compostos aromáticos persistentes e compostos halogenados como benzenos, DDT, combustíveis pesados, dentre outros. O maior problema de se utilizar tais fungos em escala real é a necessidade de se adicionar níveis consideráveis de substrato de fácil degradação como glucose para que possa haver crescimento fúngico e atividade enzimática, o que encarece consideravelmente o tratamento. *Rhizopus oryzae*, mostrou-se capaz de remover cor, compostos clorados, toxicidade e DQO de tal efluente, com baixos níveis (<1mg/L) de substrato de fácil degradação (glucose); mesmo sem a adição de glucose houve 78% de remoção de cor.

Kim et al. (2000) estudaram a biodegradação em vários tipos de solo de três plásticos industriais: poly-3-hidroxi-butirato, poliéster alifático sintético e um polímero biodegradável constituído de amido, e examinaram as características dos fungos participantes nessa degradação. Nos experimentos, os plásticos foram utilizados em forma de filme. Os polímeros foram incubados em quatro diferentes tipos de solo: solo de floresta coberta de folhas, solo arenoso de margens de rio, solo com lodo ativado de estação de tratamento de águas residuárias e solo cultivado. Os experimentos foram realizados a 28°C, 37°C e 60°C, por um período de 22 a 55 dias, durante os quais foram realizadas medidas de peso molecular dos polímeros, através da lavagem e pesagem destes a fim de avaliar o grau de degradabilidade. As espécies fúngicas foram isoladas através dessas soluções de lavagem e em sua maioria pertenciam aos gêneros *Penicillium*. A espécie *Aspergillus fumigatus* também foi amplamente encontrada. Com os resultados, os pesquisadores concluíram que a melhor biodegradação ocorreu no solo com lodo ativado, tendo sido obtida degradação de 98,9% do poly-3-hidroxi-butirato a 37°C. As espécies *Penicillium simplicissimum* e *Paecilomyces farinosus* degradaram relativamente bem o poly-3-hidroxi-butirato, enquanto a espécie *Aspergillus fumigatus* foi menos eficiente que o esperado (somente 64,5% em 28d, a 27°C). O *Penicillium simplicissimum* também degradou bem o poliéster alifático sintético (em média 67,7%) e o *Aspergillus fumigatus* foi mais eficiente na degradação do polímero constituído de amido

(degradação média de 51,5%). A atividade fúngica, segundo os autores, foi afetada em extensão pela composição do meio, temperatura e pelo período de incubação.

Knapp et al. (1999) estudaram a utilização de fungos da podridão branca para tratar efluente da indústria química contendo um diazo altamente colorido (nitrated stilbene sulfonic acid). Os fungos foram cultivados em meio com extrato de malte por 7 dias a 27°C. Depois desse período o meio foi assepticamente removido e substituído por um meio limitado de nitrogênio, contendo o efluente apropriadamente diluído. A descoloração do efluente foi avaliada por monitoramento da absorbância a 390nm. As amostras de efluente foram diluídas em tampão de fosfato de sódio para ficarem com essa absorbância. Doze espécies fúngicas testadas reduziram a coloração do efluente em mais de 80% com 14 a 18 dias de incubação. Entretanto, com 3 a 4 dias se alcançou redução de cor em torno de 60% a 70%. Os autores avaliaram que a descoloração foi um processo degradativo, visto que pouca cor ficou absorvida no micélio fúngico. Porém a habilidade de reduzirem a coloração com mínima produção de pigmento vermelho, ficaram restritas a quatro espécies; *Phanerochaete chrysosporium*, *Coriolus versicolor*, *Piptoporus betulinus* e *Pleurotus ostreatus*. Os resultados obtidos com estas quatro espécies, mostraram que *Phanerochaete chrysosporium* e *Coriolus versicolor* reduziram o pH do meio tampão de 7,8 para 4 a 4,4; *Pleurotus ostreatus* reduziu para 5,5 a 6 e *Piptoporus betulinus* reduziu para 2 a 2,2. O manganês conhecido por ser capaz de regular a atividade de enzimas lignolíticas, produzidas pelos fungos, foi adicionada ao meio em concentrações de 5, 10, 20 e 40 mg/L a fim de se verificar qual influência teria no processo de remoção de cor pelos fungos. Concluíram que nenhuma das quatro espécies testadas reduziu a cor devida à presença deste elemento químico. O estudo permitiu concluir que os fungos da podridão branca são promissores no processo de descoloração de águas residuárias concentradas da indústria química.

Zhang et al. (1999) estudaram a descoloração do efluente do processo de branqueamento do algodão empregando fungos de podridão branca onde a atividade de descolorir foi ideal na temperatura de 27°C, concentração de glicose de 5g/L, pH em torno de 5,0, mas a descoloração também foi muito boa a pH 4,0, e período de 3 a 4 dias de incubação. Os resultados mostraram remoção de 70% de cor, porém, apenas uma pequena parte da DQO foi removida. O estudo também mostrou que foi necessária glicose como fonte de carbono para manter a atividade da enzima



manganês-peroxidase no processo de descoloração, entretanto a adição de  $\text{NH}_4^+$  inibe este processo.

Garcia et al. (2000) estudaram a remoção de fenóis de águas residuárias geradas nas indústrias de beneficiamento de oliva (OMW), utilizando *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* e *Geotrichum candidum*. OMW era coletado de uma indústria que processava a oliva, e apresentava valores de 82.000 mgDQO/L, 33.000 mgCOT/L, pH 4,7, 15.000 mgSST/L, nitrogênio amoniacal com valor de 40mg/L e fenóis com concentração de 1.200mg/L. Para crescimento dos fungos foi adicionado, ao afluente, 6g  $\text{NH}_4(\text{NO}_3)/\text{L}$  e 4g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{L}$ . No experimento foi utilizado um fermentador automatizado, fabricado pela indústria Braun-Biotech modelo 5.1, que monitorava uma variedade de parâmetros. O pH, em geral, não foi controlado, era apenas verificado o valor, que variou de 4,5 a 6,5, que é um pH ótimo para desenvolvimento dos fungos. Apenas quando utilizando *Geotrichum candidum*, o pH foi controlado no início do experimento. A concentração de oxigênio era constantemente monitorada sendo que, em todos os experimentos, o OD não foi fator limitante para crescimento dos fungos. O fermentador foi agitado a 500 rpm, e a temperatura era mantida em 26°C. Utilizando *Phanerochaete chrysosporium*, durante 144h, 92% de fenóis foram removidos e a DQO foi removida em aproximadamente 75%. Para o *Aspergillus niger*, cujo experimento durou 115h, a remoção de fenóis foi de 76%, e DQO de 73%. Para o *Aspergillus terreus*, monitorado por 112h, as remoções foram de 64% e 63% para fenóis e DQO respectivamente. Os resultados obtidos com *Geotrichum candidum*, monitorado por 222h, foram remoção de apenas 2% de fenóis e remoção de 45% de DQO. Os resultados obtidos, durante a pesquisa, levaram os autores às seguintes conclusões: *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* removem fenóis de OMW, em meio aeróbio. *Geotrichum candidum* conseguiu diminuir a carga orgânica do OMW, porém não foi capaz de remover fenóis. Comparando os diferentes microrganismos utilizados, na remoção de fenóis, a seguinte seqüência os autores indicaram: *Phanerochaete chrysosporium* > *Aspergillus niger* > *Aspergillus terreus*.

Sampaio et al. (2004) realizaram um estudo sobre a biodegradação de água residuária da indústria de beneficiamento de castanha de caju através de um sistema em escala laboratorial, constituído por um reator UASB seguido por um Reator Biológico com Fungos (RBF), de fluxo ascendente, leito fixo, inoculado com *Aspergillus niger* e *Cladosporium herbarum*. Este sistema contínuo foi alimentado

com água residuária de uma indústria de beneficiamento de castanha de caju, com o objetivo de verificar seu desempenho, através de vários ciclos de tempo de detenção hidráulica, na remoção de demanda química de oxigênio (DQO), nitrato, amônia e ortofosfato. Durante a fase de fluxo contínuo, o pH afluente ao sistema esteve entre 7,0 e 8,0, sendo que o efluente do reator UASB possuía pH ligeiramente superior ao afluente. O afluente ao RBF, por ser acidificado possuía pH próximo de 5 e o efluente saía com pH ligeiramente superior a 8,0. A temperatura ambiente esteve sempre entre 28° e 30°C. Os seguintes os ciclos de TDH (UASB-RBF) (12-4h), (12-2h), (12-1h), (10-4h), (10-2h), (10-1h) e (8-4h), foram aplicados. No reator com fungos houve tanto o consumo como síntese de nitrato, o consumo ficou em torno de 66%, e observou-se que a diminuição do TDH de 4h para 2h, teve pouca influência sobre a eficiência de remoção. Os TDH de 1h do ciclo (12-1h) e de 4h do ciclo (8-4h) foram os tempos nos quais observou-se a ocorrência de síntese de nitrato de 87% e 45%, respectivamente. Neste estudo, nos TDH em que ocorreram produções de nitrato, no caso 1h e 4h dos ciclos (12-1h) e (8-4h), a remoção de amônia foi baixa, com valores de 12% e 17%, respectivamente. Foi ressaltado que estes percentuais de remoção de amônia (12% e 17%) foram menores que a melhor remoção de amônia alcançada pelo RBF (22%). O RBF foi pouco eficiente na remoção de amônia, em todos os TDH testados, com exceção do TDH de 4h do ciclo (12-4h), onde houve aumento de amônia. A maior remoção encontrada foi de aproximadamente 22% para o TDH de 1h do ciclo (10-1h). Foi salientado que neste tempo, as concentrações de nitrato afluente e efluente manteve constante. Os autores tiveram várias conclusões, e em relação à remoção de amônia e nitrato, pelo reator inoculado com fungos, concluíram que ficou difícil afirmar a eficiência dos RBF na remoção, dos nutrientes citados, no pós-tratamento de um UASB, tratando água residuária da indústria de beneficiamento do caju.

Price, M. S. ; Classen, J. J. ; Payane, G. A. (2001) fizeram uma pesquisa para verificar a absorção de cobre e zinco, por *Aspergillus niger*, do efluente final de um sistema de tratamento composto de tanques aeróbios e anóxicos, seqüenciais e alternados, utilizados para remoção de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação, tratando a água residuária gerada pelas atividades de suínos, criados em confinamento. Esses metais podem se acumular, a níveis tóxicos, em algumas áreas, da Carolina do Norte (EUA), utilizadas pela agricultura, devida à disposição no solo de efluente tratado da suinocultura. No experimento foram realizados ensaios em

shaker, utilizando o efluente tratado da suinocultura e o *Aspergillus niger*, em uma mesa agitadora a 150rpm, com temperatura de 28°C, durante 24h. Após o fim do período de incubação, a biomassa formada foi removida por filtração, e o líquido foi centrifugado a 10.000 x g por 30 minutos, para remoção de matérias orgânicas remanescentes. Os micélios retidos nos filtros foram lavados com solução estéril 0,05% Tween-20 para remoção de microrganismos que poderiam ficar aderidos às paredes das células dos fungos. O sobrenadante, grânulos, água de filtragem e biomassa dos fungos, foram analisados para verificação das concentrações de zinco e cobre. Os autores verificaram que o *Aspergillus niger* teve ótimo crescimento na presença de zinco e cobre, sendo que foram obtidas remoções médias de 70% para zinco e de 91% para cobre, o que demonstrou que o *Aspergillus niger* são capazes de remover tanto cobre, como zinco, deste tipo de efluente tratado da suinocultura. Os autores justificaram esta remoção devida às próprias atividades metabólicas internas dos fungos de absorção de metais.

Sepúlveda, T. L. V. ; Rotas, M. G. ; Torres, E. F. (2003) verificaram a biodegradação e a mineralização do hexadecano (HXD), utilizando fermentadores em estado líquido (SmF) e sólido (SSF), inoculados com *Aspergillus niger* ATCC 9642. A composição média do fermentador era de 3gNaNO<sub>3</sub>/L, 1gKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/L, 0,15gMgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O/L e 0,5gKCL/L. Uma solução mineral constituída de 0,1gFeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O/L, 0,015gCuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O/L, 0,161gZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O/L e 0,008gMnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O/L, foi adicionada a uma razão de 2ml de solução por litro. Depois de esterilizado a 120°C, por 15 minutos, o pH foi ajustado para 5,0. Para SSF, a concentração da solução mineral utilizada foi 3 vezes maior que a utilizada para SmF. No SmF foram aplicadas concentrações de hexadecanol de 20, 40, 60 e 80g/L, e para SSF, concentrações de 45, 90,135 e 180g/L, foram aplicadas.

Pó de espuma de poliuretano, com tamanho menor que 4mm, foi utilizado como meio suporte inerte. Após 31 dias de incubação foram realizadas medidas da taxa de produção de biomassa, consumo de HXD e carbono orgânico total, nos quais os resultados obtidos através da diferença entre os valores iniciais, e os valores medidos após 31 dias. A produção de CO<sub>2</sub>, e o consumo de O<sub>2</sub>, eram medidos a cada 12h para SSF e a cada 48h para SmF. O crescimento do *Aspergillus niger*, e a relação Biomassa/HXD, foram considerados maiores no SSF do que no SmF, para todas as concentrações de HXD testadas. A concentração máxima de biomassa no SSS (55g/L) foi obtida com uma concentração inicial de HXD de 90g/L, sendo 48

vezes maior que a concentração máxima de biomassa verificada para SmF, com uma concentração inicial de HXD de 60g/L. A razão entre biomassa/HXD foi 4 vezes maior no SSF do que no SmF.

O consumo máximo de HXD foi obtido quando foram aplicadas baixas concentrações de HXD, foram aplicados a SSF. HXD não foi completamente consumido (62%), para uma concentração de 20g HXD/L, no SmF. No SSF, o consumo de HXD a 45, 90, 135 e 180 g HXD/L, foi de 100%, 94%, 65% e 39%, respectivamente. No SmF, o consumo verificado de HXD a 40, 60 e 80 gHXD/L, foi de 55%, 50% e 37% respectivamente. Os autores justificaram os resultados devido a ausência de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, sendo que suas presenças poderiam acelerar a degradação de hidrocarbonetos. O quociente de respiração (RQ), que é igual ao CO<sub>2</sub> produzido dividido pelo O<sub>2</sub> consumido, foi maior durante os 6 primeiros dias de incubação, do que durante os dias restantes, para todas as concentrações de HXD estudadas no SmF, sendo esse decréscimo, após os 6 primeiros dias, devido ao consumo de HXD como fonte de energia e carbono pelo *Aspergillus niger*. Para SSF, um perfil semelhante de RQ foi observado no início da incubação. Porém, após o dia 20 de operação, o RQ apresentou pequeno aumento, o que poderia ser explicado pela diferença de concentração de HXD adicionados (90 a 180g/L), maiores que as adicionadas para o SmF. Os resultados de Rq mostraram que a produção de CO<sub>2</sub>, por mol de O<sub>2</sub> consumido, foi maior no SmF do que no SSF. Foi concluído que a biodegradação de HXD, por *Aspergillus niger*, foi maior no SSF, do que no SmF. A degradação incompleta de HXD, em concentrações superiores a 45g/L no SSF, podem ser devidas às limitações de nutrientes (outros, não o HXD). Análise do RQ mostrara que reações de catabolismo são favorecidas no SmF, enquanto que as de anabolismo podem ser favorecidas no SSF. Os autores sugeriram que novos estudos devam ser realizados para determinar como o oxigênio, outros nutrientes e vias metabólicas influenciam na biodegradação de HXD, por fungos.

### **3.2 Sistemas de tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas**

Huddleston et al. (2000) avaliaram a aplicação de sistemas de terras úmidas constituídas com *Typha latifolia*, no tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas, para remoção de DBO e amônia. O sistema foi construído em duplicata,

sendo ambos produzidos com tubos de plástico, com dimensões de 48cm de diâmetro, 41cm de altura, totalizando um volume de 40.000cm<sup>3</sup>. Os sistemas foram monitorados durante 3 meses, sendo que foi dado um período de adaptação de 2 a 3 semanas. O TDH aplicado, aos sistemas, foi de 48h. No primeiro sistema, a concentração média de amônia do afluente teve valor de 4,16mg/L (variando de 2,2 a 8,4mg/L), e a concentração média do efluente tratado foi de 0,25mg/L (variando de 0,04 a 1,02mg/L), resultando em uma eficiência média de remoção de 94%. No segundo sistema, a concentração média de amônia do afluente teve valor de 4,53mg/L (variando de 2,2 a 8,6mg/L), e a concentração média do efluente tratado foi de 0,23mg/L (variando de 0,03 a 1,07mg/L), tendo como resultado uma eficiência média de remoção de 95%. Os autores concluíram que o sistema proposto pode ser utilizado no tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas, já que foram obtidos valores médios de 95% e 80% de eficiência de remoção de amônia e DBO respectivamente.

Ávila et al. (2004) aplicaram tratamento biológico a águas residuárias de indústrias petrolíferas utilizando um reator anaeróbio, em escala de bancada. O reator possuía volume útil de 1,3L, a temperatura era monitorada em 30° C, era agitado a 250 rpm, e o pH era mantido em 8,3 (± 0,2). O reator foi inoculado com 0,13L de lodo metanogênico dando uma concentração de biomassa de 1,75gSSV/L. O TDH aplicado, ao reator, foi de 2d e foi operado durante 90 dias. O reator foi operado sob condições heterotróficas, mantendo-se uma relação de C/N igual a 1,75. As concentrações de amônia, no efluente da indústria petrolífera, eram muito baixas, e o valor de sua eficiência de remoção, pelo reator, foi de 100%. Com relação ao nitrato o valor médio da concentração do afluente do sistema era de 209,4 mg/L.d, sendo que o sistema apresentou uma eficiência média de remoção de 99% (±0,1). Os resultados deste trabalho demonstraram que o reator estudado pode ser aplicado no tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas.

Furtado et al. (1998) realizaram um estudo para verificar o efeito de variados TDH na eficiência da remoção de amônia de um efluente de refinaria de petróleo, usando partículas de carvão ativado, como meio suporte do biofilme, em um reator biológico aerado, em escala de bancada. O reator possuía volume útil de 5L, era mantida uma concentração de 5mg/L de oxigênio dissolvido, o pH era mantido entre 7,5 e 8,5, e a temperatura oscilava entre 28 e 30°C. O fluxo do reator era contínuo e ascendente, com o meio suporte ocupando 4% do volume útil do reator.

As partículas de carvão possuíam tamanho médio de 2mm e densidade de 1.350 Kg/m<sup>3</sup>. O reator foi inoculado com 200mL de um lodo aclimatado de um outro sistema de tratamento de efluente de indústria petrolífera. Após partida de 7 dias foram aplicados os TDHs de 6, 8 e 10 horas, durante 45 dias, 15 dias para cada TDH. Para o TDH de 6, 8 e 10h as eficiências máximas de remoção de amônia foram 76%, 79% e 82%, respectivamente, sendo que os autores concluíram que com TDH de 10h, a partir do quinto dia de operação, o sistema já apresenta 82% de eficiência de remoção de amônia, o que resulta em um efluente tratado que atende aos valores máximos de emissão, em relação à amônia, estabelecidos nas legislações vigentes.

Chih-Ju, J. G. ; Guo-Chiang, H. (2003) estudaram um reator biológico, em escala piloto com meio suporte imobilizado constituído de espuma de poliuretano, inoculado com bactérias, no tratamento de efluente de indústria petrolífera. Para crescimento dos microrganismos foi oferecido nitrogênio na forma de amônia e nitrato, e ainda fósforo na forma de ortofosfato. Foi mantida uma taxa de 2,0mg OD/L e a temperatura foi mantida na faixa de 15° a 39°C. O efluente da indústria petrolífera apresentava valor de pH variando na faixa de 7,3 a 8,9, valores de demanda química de oxigênio (DQO) entre 510 ± 401,9 e valores de fenóis entre 30 ± 6,2. Aplicando tempo de detenção hidráulico de 8h a taxa média de remoção de DQO ficou entre 85% e 90% e a remoção média de fenóis foi de 99%. Os autores concluíram que o reator estudado mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica e fenóis, o reator apresentou ainda estabilidade durante a pesquisa e a quantidade de lodo produzida foi inferior à produzida em sistema tradicionais de tratamento de efluentes industriais.

Hayat, S. et al. (2002) realizaram um estudo para avaliar a influência, na microbiologia do solo, devida a disposição controlada. Duas áreas, próximas, foram utilizadas na pesquisa. A primeira era irrigada com a água GW e a segunda com o efluente TW. As áreas foram monitoradas durante 12 anos, no período de 1987 a 1998. Foi verificada que a área que era irrigada com o efluente TW apresentava concentrações de metais pesados superiores àquela irrigada com a água GW, porém os valores de metais observados eram inferiores aos limites permitidos pelos órgãos ambientais da região. Os autores concluíram que após 12 anos de estudos, a aplicação da água TW no solo não alterou significativamente a fauna microbiológica presente, sendo que possivelmente as bactérias do gênero *Rhizolium spp* se

adaptaram e sofreram mudanças desenvolvendo vários níveis de resistência a metais pesados.

Sokol, W. (2003) estudou o tratamento de efluente de indústria petrolífera aplicando um reator biológico aerado, com biomassa imobilizada constituída de polipropileno de baixa densidade, sendo que o reator apresenta 3 fases (gasosa, líquida e sólida). A eficiência de remoção de DQO do sistema foi otimizada através da aplicação de diferentes razões entre o volume do reator ( $V_B$ ) e a velocidade de aeração ( $V_R$ ). O pH foi controlado na faixa de 6,5 a 7,0 e a temperatura foi mantida entre 28 e 30°C. O tempo de partida do reator foi de duas semanas. O autor, em sua pesquisa, concluiu que a taxa de remoção de DQO depende da relação  $(V_B)/(V_R)$  e que a mais elevada eficiência de remoção de DQO foi alcançada com uma relação  $(V_B)/(V_R)=0,5$ , sendo a remoção de 90%.

Teodosiu, C. C. et al (1999) avaliaram, em escala de laboratório, a possibilidade de aplicação de ultrafiltração com um pré-tratamento por osmose reversa, em uma dupla membrana, como forma de tratamento biológico a um efluente secundário de indústria petrolífera. As membranas foram fabricadas com mesmo material (poliéster e polivinil). Foram alcançadas remoções de 98% de sólidos suspensos totais e de 30% de DQO, sendo que os autores atribuíram, como agentes químicos do processo, ácido cítrico e o hidróxido de sódio. Foi concluído, pelos autores, que a ultrafiltração com pré-tratamento por osmose reversa no tratamento de efluente secundário de indústria petrolífera, apresentou resultados satisfatórios na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, facilitando suas reutilizações.

Chi-Kang, L. et al (2001) aplicaram, em escala de laboratório, um sistema de tratamento composto por um pré-tratamento com ozônio e um pós-tratamento com reator biológico inoculado com bactérias no tratamento de efluente de indústria petrolífera. O reator possuía biomassa desmobilizada, sendo o meio suporte partículas de carbono. O sistema funcionava através da aplicação por 30 minutos de ozônio a uma taxa de 100 a 200 mgO<sub>3</sub>/L e em seguida o efluente era aplicado no reator biológico com tempo de detenção hidráulico de 6h. A concentração de DQO no afluente do sistema era controlada, sendo que para uma concentração de 3,2Kg DQO/m<sup>3</sup> a remoção variou na faixa de 85 a 95%. Quando foi mantida uma concentração de 6,3Kg DQO/m<sup>3</sup> a remoção variou na faixa de 70 a 90%. Os autores concluíram que houve uma sucessão de espécies de bactérias no

biofilme do reator e que o sistema mostrou-se eficiente na remoção de matéria orgânica de efluente de indústria petrolífera.

Rajkumar, D. ; Palanivelu, K. (2004) estudaram a remoção de compostos fenólicos de efluentes de indústria petrolífera aplicando tratamento eletroquímico. Foi utilizada uma célula eletroquímica individualizada para o tratamento. O catodo e o anodo foram posicionados verticalmente e em paralelo um ao outro. A área total efetiva do anodo era de 27,7 cm<sup>2</sup> , sendo constituído de titânio. O catodo era fabricado em carbono. Os eletrodos eram imersos em um reator com volume útil de 0,5L, a temperatura era mantida em 30°C e a solução no reator era agitada magneticamente a 200rpm. As características médias do efluente eram pH = 9,2; 602mg DQO/L; Fenóis = 141mg/L e Sulfato = 212mg/L. os autores concluíram que os gastos energéticos e a eficiência na remoção de matéria orgânica e compostos recalcitrantes, para tratamento de efluente de indústria petrolífera, aplicando tratamento eletroquímico, eram mais elevados que os de sistemas convencionais de tratamento.



## 4 MATERIAS E MÉTODOS

Para a realização desta pesquisa, uma instalação experimental em escala de laboratório foi montada e operada durante 156 dias, no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Ceará – LABOSAN/UFC.

### 4.1 Instalação experimental

A instalação experimental constava de dois reatores aeróbios, R1 e R2, de leito fixo e fluxo contínuo ascendente, confeccionados em acrílico no formato cilíndrico que possuíam 60 cm de altura, 10 cm de diâmetro e volume útil de 4,5 L; com dois orifícios na base, para entrada do afluente e aeração, e um na parte superior para a saída do efluente tratado. O esquema da instalação experimental (figura 1) e foto da instalação experimental (fotografia 1) são apresentadas a seguir.

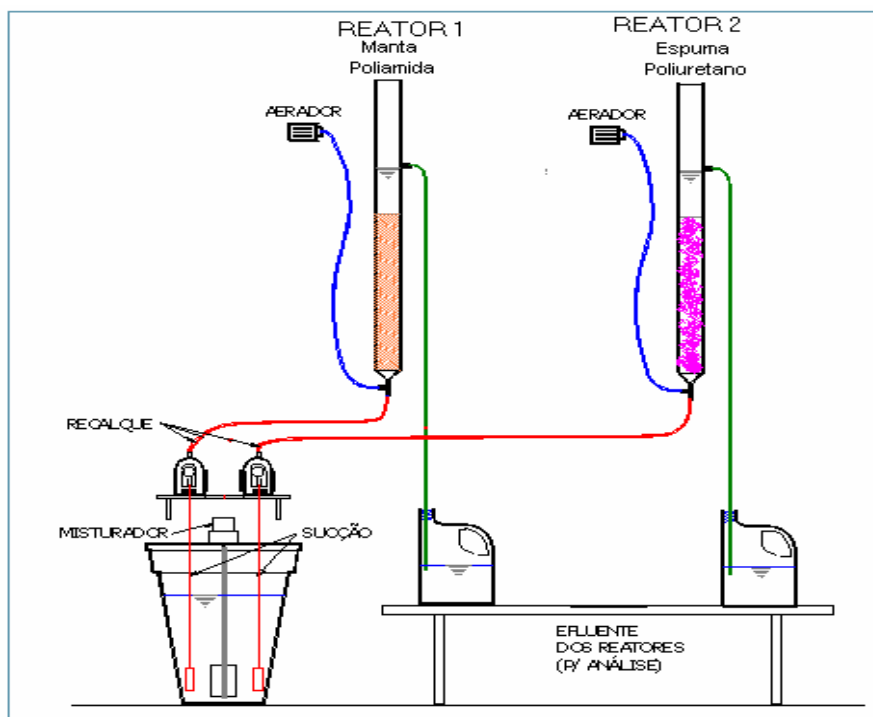


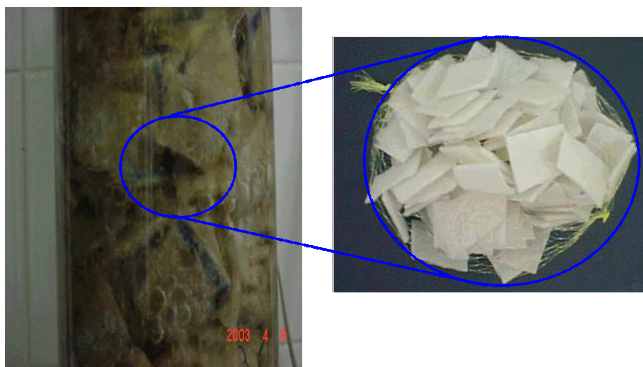
FIGURA - 1: Esquema da instalação experimental utilizada na pesquisa.



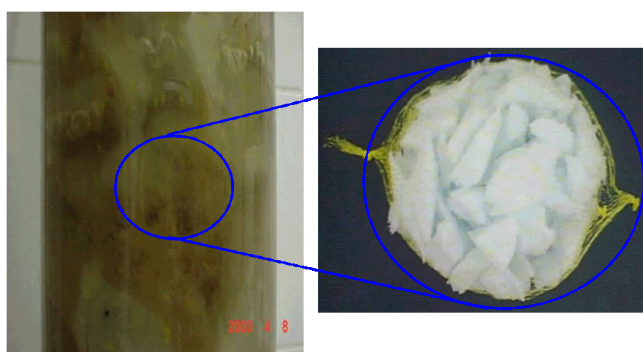
FOTOGRAFIA - 1: Imagem da instalação experimental utilizada na pesquisa.

## 4.2 Meios suportes

O reator 1 possuía como meio suporte manta agulhada de poliamida (fotografia 2) de 2mm de espessura e massa específica de  $0,023\text{g/cm}^3$ , cortada em quadrados de 4 x 4 cm; e o reator 2 espuma de poliuretano (fotografia 3) em flocos, sem especificação, adquirida no mercado local. Os meios suportes, de cada reator, foram agrupados em 5 sacos, confeccionados com rede de polietileno, e em seguida acondicionados nos reatores até que 80% das suas alturas fossem preenchidas.



FOTOGRAFIA - 2: Imagem aproximada do reator 1 sendo destacado o meio suporte (manta agulhada de poliamida).



FOTOGRAFIA - 3: Imagem aproximada do reator 2 sendo destacado o meio suporte (espuma de poliuretano).

### 4.3 Cultivo e produção da espécie fúngica

O *Aspergillus niger*, linhagem AN 400 foi cultivado em placas de Petri com meio de cultura Agar Sabouraud Dextrose Cloranfenicol – ASDC (Difco) acrescido de 1mL solução de Visniach por litro de meio de cultura, em estufa bacteriológica na temperatura de 30°C, por três dias. Na tabela 1 está apresentada a constituição da solução de Visniach. Os esporos de *Aspergillus niger* foram removidos das placas com 4mL solução de Tween 80 e transferidos para tubos de ensaio. Para contagem dos esporos foi preparada uma solução utilizando 50µL de suspensão de esporos, previamente agitados em agitador tipo Vórtex, mais 950µL de solução de Tween 80, perfazendo uma diluição de 1:20. Em seguida foram transferidos 20µL da solução preparada, para uma câmara de Neubauer, onde se procedeu à contagem dos esporos em microscópio óptico.

Para efeito de cálculo do número de esporos foi empregada a equação:

$$\text{esporos/mL} = \text{esporos contados} \times \text{diluição} \times 2,5 \times 10^5$$

Como resultado, foi obtida uma concentração de  $2 \times 10^6$  esporos/mL.

TABELA - 1: Composição química da Solução de Visniach

Produto químico	Concentração (g/L)
EDTA – etileno diamino tetracético	10,0
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	4,4
MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	1,0
CoCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> No <sub>24</sub> . 4H <sub>2</sub> O	0,2
CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	1,5
FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	1,0

#### 4.4 Parâmetros monitorados

Os parâmetros do afluente e efluente monitorados ao longo da pesquisa foram: amônia, nitrito, nitrato e pH, segundo os métodos descritos em APHA (1995), e apresentados na tabela 2.

TABELA - 2: Parâmetros monitorados e métodos analíticos de análise aplicados

PARÂMETROS	MÉTODOS	UNIDADE
pH	Standard Methods, Eletrométrico	-----
Amônia	Standard Methods, Nesslerização	mg(N-NH <sub>3</sub> )/L
Nitrito	Standard Methods, Colorimétrico	mg(N-NO <sub>2</sub> )/L
Nitrato	Rodier, Salicilato de Sódio	mg(N-NO <sub>3</sub> )/L

#### 4.5 Procedência da água residuária

A água residuária, que foi utilizada no estudo, era gerada na cadeia de processamento da LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste, refinaria de petróleo da Petrobrás localizada em Fortaleza.

O líquido era coletado mecanicamente, através de bombas centrífugas, de um tanque de passagem a montante da Unidade de Tratamento de Despejo Industrial (UTDI), e após a retirada do óleo sobrenadante por ponte raspadora.

A coleta era realizada 1 ou 2 vezes por semana, em tambores de plástico, de acordo com os volumes necessários para operação dos reatores.

#### 4.6 Operação do sistema

Inicialmente os reatores contendo a água residuária a ser estudada foram inoculados com suspensão de esporos de *Aspergillus niger* AN 400 com concentração de  $2 \times 10^6$  esporos/mL, e deixados em repouso, sem aeração por 24h para crescimento do micélio. Após esse período iniciou-se a aeração e a recirculação do efluente dos reatores que foi mantida por uma semana. Em seguida a recirculação foi suspensa, iniciou-se a alimentação dos reatores com a água residuária e os parâmetros de interesse passaram a ser monitorados.

Após coleta e transporte até o LABOSAN, a água residuária era despejada manualmente em um reservatório de armazenamento, acidificado até pH 4,0 com HCl (P.A.) para evitar a contaminação por bactérias e fornecer ao *Aspergillus niger* condição ótima para seu metabolismo. No reservatório de armazenamento, a água residuária era homogeneizada mecanicamente e recalçada para o interior dos reatores através de 2 bombas de diafragma, uma para cada reator, a uma vazão que era calculada e controlada de acordo com o TDH aplicado. Os reatores foram operados durante 156 dias, divididos em 4 fases, como apresentado na tabela 3. Inicialmente os reatores foram operados com TDH de 8 h. Após o 35<sup>o</sup> dia, adicionou-se glicose como fonte primária de carbono, segundo concentrações apresentadas na tabela 3. Após o 94<sup>o</sup> dia diminuiu-se o TDH para 4 h para verificação do efeito deste parâmetro na performance dos reatores. A partir do 132<sup>o</sup> dia aumentou-se a concentração de glicose para melhoria da eficiência do sistema.

TABELA - 3: Fases de operação dos reatores ao longo da pesquisa.

Fase	I	II	III	IV
TDH (horas)	8		4	
Glicose ao afluyente(g/L)	0,0	0,5	0,5	1,0
Duração (dias)	36	60	38	24

#### **4.7 Coleta de amostras para análise**

Para realização das análises físico-químicas, inicialmente uma amostra de 2L do afluyente era coletada do reservatório de armazenamento. Após TDH aplicado, de acordo com o estabelecido para cada fase de operação, 1L de efluente de cada reator era coletado em garrafas individuais. Em seguida as análises para determinação dos parâmetros estabelecidos, eram realizadas.

#### **4.8 Análise microbiológica dos meios suportes dos reatores**

Após a fase I amostras dos meios suportes de R1 e R2 foram coletadas e levadas ao Laboratório de Microbiologia do Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas da Faculdade de Farmácia da UFC para análise qualitativa dos microrganismos presentes.

#### **4.9 Tratamento estatístico dos resultados**

Utilizou-se o programa GraphPad Prism 4 para tratamento estatístico dos dados, aplicando-se o teste de Mann-Whitney.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Fase I

Na fase I os reatores foram operados durante 36 dias, com TDH de 8h, sem adição de glicose ao afluente.

#### 5.1.1 pH

Nesta fase foram realizadas 16 determinações de pH e as variações estão apresentadas na figura 2.

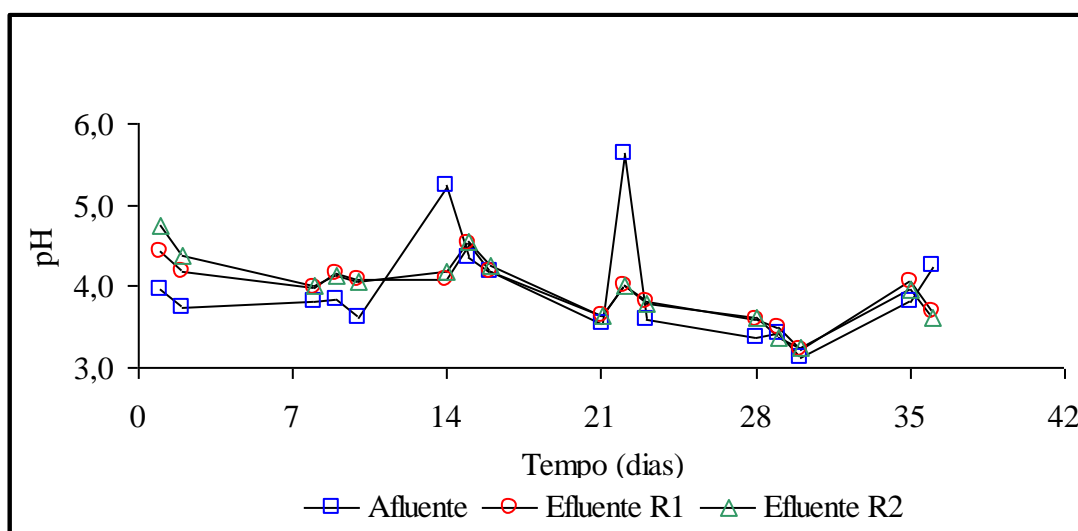


FIGURA 2: Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase I.

Os valores médios de pH foram 3,97 (máx.:5,63; min.:3,12; desvio padrão 0,66; coef. variação 8,92% ), 3,94 (máx.:4,53; min.:3,23; desvio padrão 0,35; coef. variação 8,86%) e 3,97 (máx.:4,74; min.:3,24; desvio padrão 0,41; coef. variação 10,34%) para afluente e efluente de R1 e R2, respectivamente, sendo que estatisticamente, para um nível de significância de 95%, os valores de pH afluente e efluentes não foram diferentes. O intervalo de confiança do efluente de R1 foi de 3,76 a 4,13 e de R2 variou na faixa de 3,76 a 4,20.

De acordo com Griffin (1994), o fungo pode mudar o pH do meio de cultura durante seu crescimento. Com o resultado das análises estatísticas de pH, atividades fúngicas nos reatores não poderiam ser comprovadas.

Santaella et al. (1999), em sua pesquisa, observou elevação do pH, tratando água residuária de indústria de beneficiamento de castanha de caju, através de filtro biológico inoculado com fungos (FBF). Sampaio (2001), tratando o mesmo tipo de efluente (da indústria do beneficiamento de castanha de caju), em um sistema combinado UASB-FBF, observou também aumento do pH efluente do FBF.

Rodrigues (1999) e Giffoni (2000), também verificaram aumento de pH efluente, utilizando espécies fúngicas no tratamento de água residuária sintética de laticínio.

Segundo Jennings (1995), essa elevação de pH nos efluentes, mostra a versatilidade dos fungos em se adaptarem aos mais diversos ambientes. Outra condição para alteração do pH poderia estar associada às características particulares de muitas espécies fúngicas que produzem substâncias de caráter tampão e as liberam para controlar o pH do meio em valores adequados às suas necessidades (Santos, 2001).

Nos dias 14, 15, 16, 22 e 36 o pH afluente apresentou valores superiores a 4,0, favorecendo a presença de bactérias nos reatores, que foi confirmada através de análise microbiológica. O descontrole do pH afluente e suas conseqüências (presença de bactérias) também ocorreram com Sampaio (2001), Santos (2001), Giffoni (2000) e Medeiros (2003).

Segundo Griffin (1994), a tolerância, para alguns fungos, a pH na faixa de 2 a 9 é possível, sendo o pH ótimo, para desenvolvimento, de 4 a 6. Em tratamento biológico o pH da água residuária a ser tratada deve ser rigorosamente controlado pois segundo Carrera (2004), o pH é um parâmetro muito importante no controle e explicação do processo nitrificante, porém, segundo Griffin (1994) e Jennings (1995) devido à capacidade de modificar o meio este controle não é atingido quando fungos são empregados como inóculo.

### 5.1.2 Amônia

Na tabela 4 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase I.



TABELA - 4: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase I.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NH <sub>3</sub> /L	7,87	10,31	10,62
Concentração máxima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	12,43	14,57	15,43
Concentração mínima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	1,14	2,14	1,71
Número de análises	UD	11	11	11
Desvio padrão	mgN-NH <sub>3</sub> /L	3,85	4,13	4,38

Na figura 3 estão apresentadas as variações das concentrações de amônia para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase I.

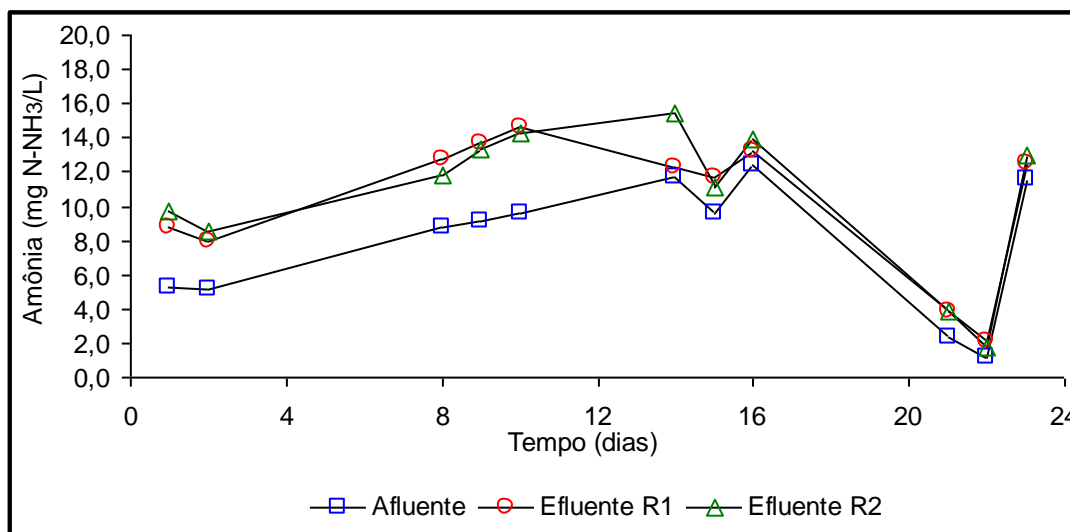


FIGURA - 3: Variações de amônia no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase I.

Como pode ser observado na figura 3, durante esta fase da pesquisa, as concentrações de amônia dos efluentes dos reatores foram superiores ao afluente, o que denotou produção deste composto nos reatores.

Foi observada produção média de 43%, de amônia, para R1 e R2, na fase I e algumas hipóteses surgiram para explicar os resultados. Uma explicação seria baseada em Jennings (1995), pois segundo o autor algumas espécies de *Aspergillus* podem produzir amônia a partir da conversão de nitrato a nitrito e em seguida a amônia. No entanto, as concentrações de nitrato e nitrito afluente não justificariam esta produção. Outra possibilidade poderia ser a liberação de amônia no meio após atividade enzimática de quebra de compostos orgânicos nitrogenados presentes no

afluente, porém, não foram realizadas determinações de nitrogênio total (NTK) para comprovação desta hipótese.

Pesquisa realizada por Santos (2001), empregando um sistema composto por UASB seguido de filtro biológico com fungos (FBF) no tratamento de águas residuárias da indústria da castanha do caju, verificou no FBF a alternância entre produção e remoção de amônia com valores médios de produção de 17% (8h+1h), 28,3% (4h+4h) e 50,6% (4h+1h). Segundo a autora, as oscilações de consumo e produção do nutriente podem ter sido geradas por mudanças fisiológicas dos fungos ou ainda por estabelecimento de novas populações microbianas. Ao final de sua pesquisa, foi realizada a análise microbiológica do meio suporte do FBF e a presença de bactérias nitrificantes foi positiva.

Sá (1997), realizou pesquisa com objetivo de tratar águas residuárias de laticínios utilizando um reator aeróbio de fluxo contínuo, inoculado com fungos. Os resultados também mostraram uma alternância entre consumo e produção de amônia nos reatores. A autora explicou que durante fases de crescimento das espécies fúngicas existe também retorno de amônia das células para o exterior, refletindo a permeabilidade da célula a este composto. Afirmou ainda que enzimas, aminoácidos e outros compostos de nitrogênios solúveis também são liberados, denotando, desta forma, a dificuldade existente em se definir etapas metabólicas no ecossistema criado no reator.

Em outros estudos, realizados por Medeiros (2003) e Sampaio (2001), empregando reatores (filtros) biológicos com fungos no tratamento de águas residuárias da indústria de castanha do caju e ainda Rodrigues (1999) e Giffoni (2000), empregando também reatores (filtros) biológicos com fungos no tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios, os autores verificaram a produção de amônia nos RBF (FBF), e após análise microbiológica dos meios suportes, foram detectadas presenças de bactérias nitrificantes. A explicação, pelos autores, para a produção de amônia nos reatores foi atribuída à capacidade nitrificante das bactérias presentes.

Desta forma, a explicação mais plausível para produção de amônia nos reatores foi baseada nos resultados da análise microbiológica realizada, nos meios suportes dos reatores, ao final desta fase da pesquisa, sendo detectadas presenças de bactérias nitrificantes.

### 5.1.3 Nitrito

Na tabela 5 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase I.

TABELA - 5: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase I.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,18	0,03	0,01
Concentração máxima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	1,05	0,15	0,06
Concentração mínima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,00	0,00	0,00
Número de análises	UD	16	16	16
Desvio padrão	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,35	0,05	0,02

Na figura 4 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrito para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase I.

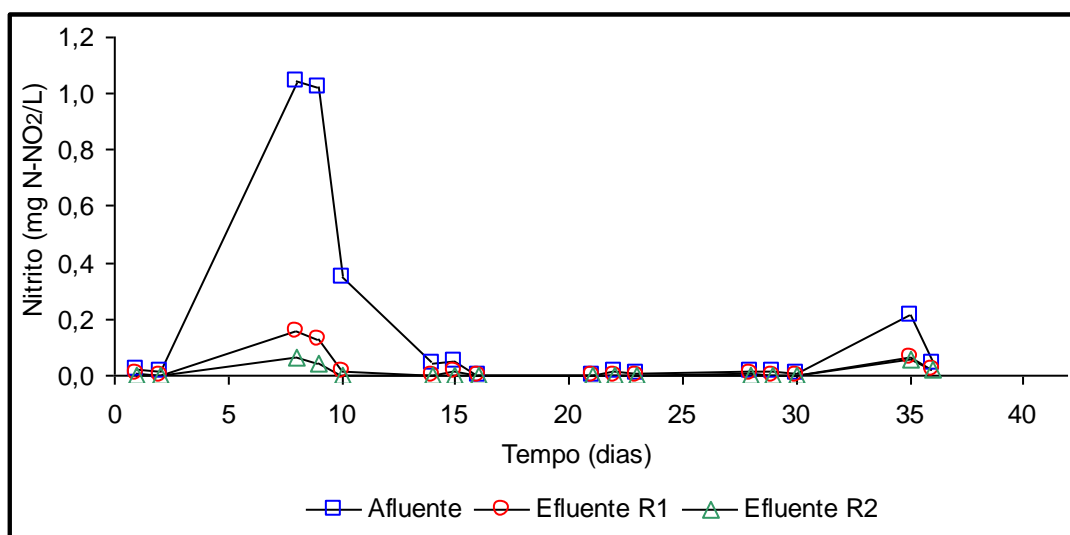


FIGURA - 4: Variações de nitrito no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase I.

Foi observada ótima eficiência de remoção de nitrito, sendo que o afluente normalmente apresentava baixas concentrações de N-NO<sub>2</sub> /L e quando estas concentrações aumentavam (dias 8, 9 e 10 de operação), devido às alterações no

processo de refinamento do petróleo, os reatores mostraram boa resposta, mantendo altos índices de eficiência de remoção.

Com as análises dos resultados de remoção de nitrito e verificando que também houve consumo de nitrato nesta fase da pesquisa, os fungos presentes nos reatores poderiam ter sido os agentes metabolizadores de nitrito, pois segundo Griffin (1994) o nitrito é tóxico para alguns fungos, porém pode ser utilizado por fungos que têm habilidade para consumo de nitrato. Até o 23º dia de operação ocorreu produção de amônia e consumo de nitrito e nitrato, nos reatores, logo uma hipótese é que o  $\text{NO}_2$  esteja se transformando em  $\text{NH}_3$ , pelos fungos, visto que as bactérias fazem o contrário, levam  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}_3$ .

A explicação para as atividades verificadas, em relação a produção de amônia e consumo tanto de nitrito quanto de nitrato nos reatores, podem ser baseadas na pesquisa realizada por Sá (1997) que observou, no RBF operado com TDH 2h, produção de amônia e consumo de nitrato e nitrito. Segundo a autora alguns fungos levam nitrato a amônia tendo o nitrito como composto intermediário.

As remoções médias de nitrito observadas (82% e 89% para R1 e R2 respectivamente) podem ser comparadas com outros trabalhos, como o realizado por Rodrigues (1999), que observou remoção média de 93%, de nitrito, nos RBF utilizados na pesquisa e Sá (1997) que obteve remoção média de 93,7%.

#### 5.1.4 Nitrato

Pequenas, e pouco variadas, concentrações de nitrato afluente foram verificadas nesta fase da pesquisa (na tabela 6 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase I).

TABELA - 6: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase I.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,38	0,18	0,17
Concentração máxima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,77	0,32	0,28
Concentração mínima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,16	0,07	0,07
Número de análises	UD	16	16	16
Desvio padrão	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,15	0,08	0,07

Na figura 5 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrato para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase I.

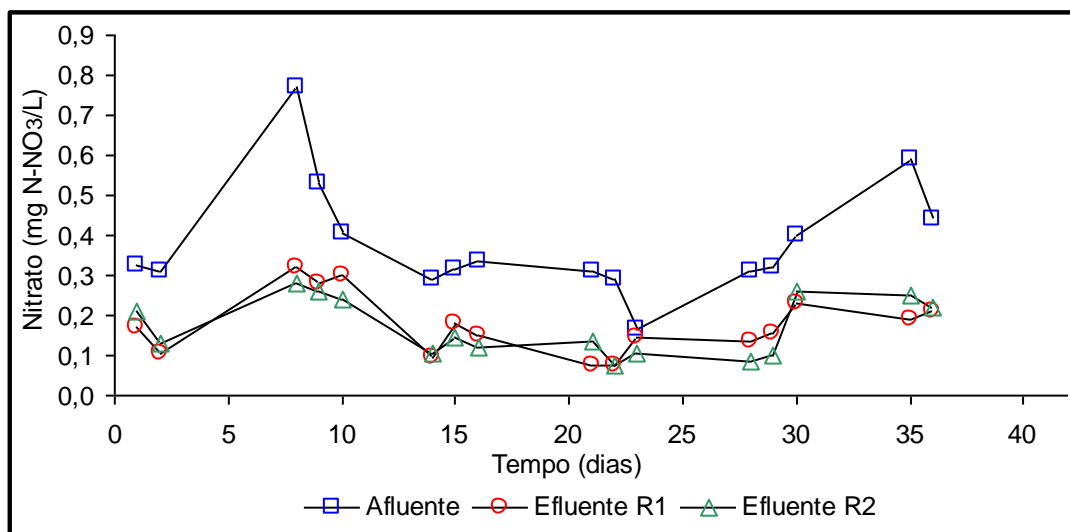


FIGURA - 5: Variações de nitrato no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase I.

O consumo de nitrato nesta fase, com valores médios de 53% e 55% para o R1 e R2 respectivamente, possivelmente foi realizado pelos fungos visto que até o 23º dia de operação ocorreu produção de amônia e consumo de nitrito, nos reatores, logo a hipótese é que o nitrato esteja se transformando em NO<sub>2</sub> e em seguida em NH<sub>3</sub>, reafirmando o que já foi exposto no item 5.1.3.

Algumas pesquisas realizadas podem ser comparadas como a de Santaella et al. (1999) aplicando tratamento biológico à água residuária da indústria da castanha de caju, obteve remoção de 70% no reator contendo fungos. O valor atingido pelos autores é superior aos observados nesta pesquisa.

Na pesquisa realizada por Sá (1997) foram verificadas remoções máximas, nos FBF, de 50% e 37,5%, para TDH de 31h e 21h respectivamente, tendo sido observada a ocorrência de síntese de nitrato em algumas fases da pesquisa.

Considerando que os TDH aplicados no trabalho realizado por Sá (1997), chegaram a ser 4 vezes superiores aos que foram praticados na fase atual da pesquisa, os resultados de remoção de nitrato obtidos com R1 e R2 foram satisfatórios.

#### 5.1.5 Resultado geral fase I

A produção de amônia verificada em R1 e R2 poderiam denotar instabilidade dos reatores, sendo que foram provavelmente provocadas pelas atividades metabólicas das bactérias que se instalaram nos reatores. Os valores de pH, e as concentrações de amônia, observados nos efluentes de R1 e R2 não obedeceram às condições de lançamento de efluentes impostas pelo art. 21 da resolução 20/1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

### 5.2 Análise microbiológica dos meios suportes utilizados nos reatores

A análise qualitativa das amostras dos meios suportes utilizados nos reatores R1 e R2, identificou a presença da espécie fúngica *Aspergillus fumigatus*, e das espécies de bactérias *Klebsiella oxytoca* e *Klebsiella pneumoniae*. Vale ressaltar que não foi observada a presença de *Aspergillus niger* inoculado antes do início da fase I da pesquisa.

Sampaio (2001), Santos (2001), verificaram em suas pesquisas, o também desaparecimento dos *A. niger* inoculados nos FBF e a contaminação por bactérias e fungos da espécie *Aspergillus flavus*. As autoras explicaram que fungos da espécie *A. flavus* por estarem presentes no ar, podem ter favorecido a contaminação do FBF, haja vista que o reator foi montado em local aberto. A não detecção do *A. niger*, explicaram as autoras, pode ter sido provocada pelo baixo pH afluente (2,8) ao qual foram submetidos os FBF, o que contribui para desaparecimento da espécie.

Ainda nas pesquisas realizadas por Sampaio (2001) e Santos (2001), as autoras afirmaram que a contaminação por bactérias mostrou que apenas o controle do pH afluente, através de sua diminuição entre 2,8 e 5,5 não foi suficiente para inibir o crescimento bacteriano, e esta foi a única conduta adotada em suas pesquisas. As autoras concluíram que, possivelmente, o uso de antibiótico tivesse evitado a contaminação ocorrida.

Giffoni (2000), Medeiros (2003), Sá (1997) e Rodrigues (1999), em seus estudos, também verificaram, após análise microbiológica dos meios suportes dos RBF (FBF), o desaparecimento da espécie fúngica inoculada e o surgimento de outra espécie de fungo e de bactérias.

A espécie *Aspergillus fumigatus* está presente no ar e os reatores R1 e R2 foram montados em ambiente aberto, o que poderia ter facilitado a contaminação.

A não detecção do *A. niger* pode ter sido causada, também, por uma sucessão entre espécies, visto que os reatores foram contaminados por *Aspergillus fumigatus* e sua presença na análise microbiológica demonstra sua resistência pois segundo Sá (1997) em ecossistemas criados em reatores, populações diferentes se sucedem e parte dos micélios antigos é reabsorvida ou eliminada.

Com os resultados verificados, foi realizada uma nova inoculação de *Aspergillus niger* AN 400, nos dois reatores, seguindo os procedimentos do item 4.6.

## **5.3 Fase II**

Na fase II, após inoculação de *A. niger*, os reatores foram operados durante 59 dias com TDH de 8 h, adição de 0,5g de glicose/L, ao afluente, como fonte primária de carbono.

### **5.3.1 pH**

Buscou-se, nesta fase, controle rigoroso do pH afluente, no entanto valores superiores a 4,0 ainda foram observados. Foram realizadas 24 determinações de pH e as variações são apresentadas na figura 6.

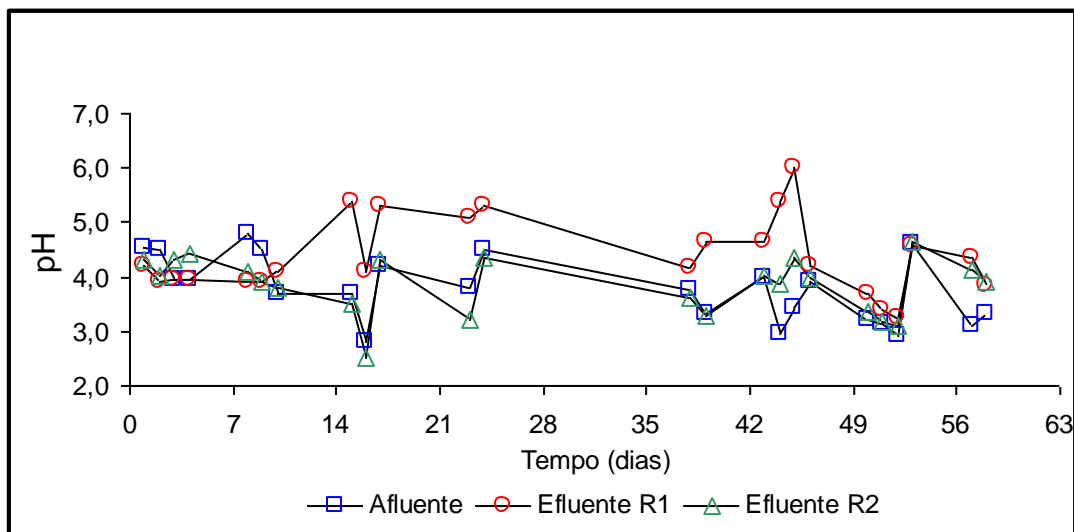


FIGURA - 6: Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase II.

Os valores médios de pH foram 3,77 (máx.:4,80; min.:2,80; desvio padrão 0,60; coef. variação 12,99%), 4,39 (máx.:5,99; min.:3,25; desvio padrão 0,70; coef. variação 15,99%) e 3,84 (máx.:4,65; min.:2,50; desvio padrão 0,52; coef. variação 13,58%) para afluente e efluente de R1 e R2, respectivamente. O intervalo de confiança do efluente de R1 foi de 4,10 a 4,68 e de R2 variou na faixa de 3,63 a 4,07.

Com nível de significância de 95%, o pH dos efluentes de R1 e R2, foram estatisticamente diferentes do pH afluente, o que poderia comprovar atividade fúngica nos reatores, conforme já explicado na fase I.

Giffoni (2000) utilizando FBF no tratamento de água residuária sintética de laticínios, operando um dos reatores com TDH de 2,5h observou que o pH afluente era ligeiramente inferior ao pH efluente o que para o autor significava pouca atividade biológica.

### 5.3.2 Amônia

Diferente ao ocorrido anteriormente (fase I), na fase II da pesquisa foi verificada remoção de amônia nos reatores (na tabela 7 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II).



TABELA - 7: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase II.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NH <sub>3</sub> /L	3,77	1,48	1,76
Concentração máxima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	5,30	3,67	4,64
Concentração mínima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	0,78	0,50	0,62
Número de análises	UD	25	25	25
Desvio padrão	mgN-NH <sub>3</sub> /L	1,25	0,77	0,96

Na figura 7 estão apresentadas as variações das concentrações de amônia para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II.

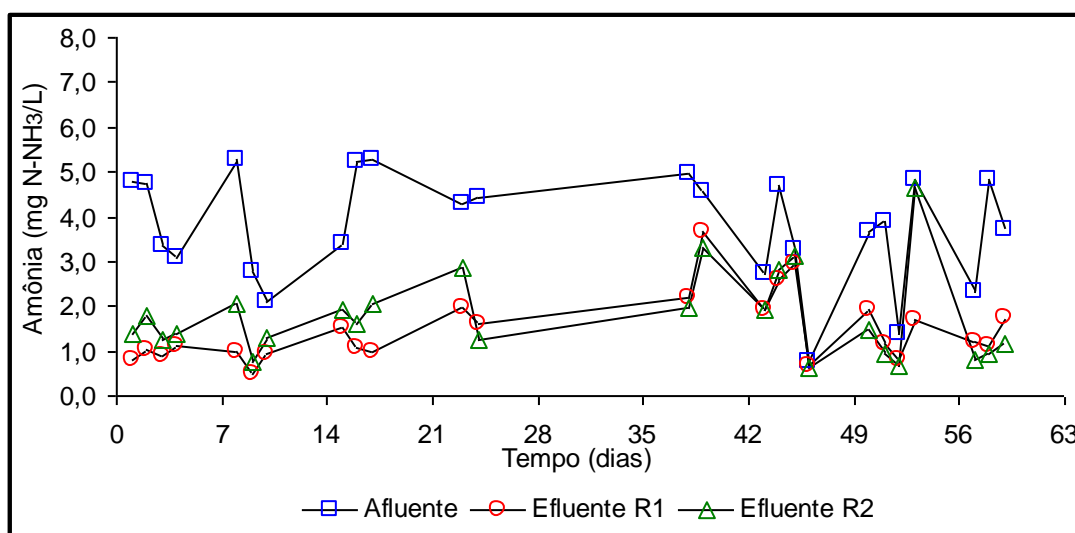


FIGURA - 7: Variações de amônia no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase II.

A concentração média de amônia afluente foi baixa, sendo que a eficiência média de remoção foi de 57% e 51%, pra R1 e R2 respectivamente.

Furtado (1998) utilizando reatores biológicos aerados, em escala de laboratório, com partículas de carvão ativadas como meio suporte, inoculados com bactérias do gênero *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*, para tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas, conseguiu remoção máxima de amônia de 82%, 61% e 43% para TDH de 10h, 8h e 6h respectivamente. A concentração de amônia afluente foi mantida em 24,7mg/L. Segundo Grady e Lim (1980) as bactérias do gênero *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* são as mais eficientes no processo de nitrificação.

Os resultados obtidos por Furtado (1998), com TDH de 8h, são parecidos com os resultados alcançados na fase II da pesquisa o que mostrou que fungos são capazes de consumir amônia (Griffin, 1994).

Ávila (2004), em escala de bancada, utilizou um reator anaeróbio, de fluxo contínuo com biomassa imobilizada, no tratamento de efluente de indústria petrolífera aplicando TDH de 48h obteve remoção de 100% de amônia, sendo que a concentração de amônia afluenta era de 2,0mg de amônia /L. O reator foi operado sob condições heterotróficas com relação C/N igual a 1,75. O TDH aplicado por Ávila (2004) é 6 vezes superior ao da fase II, desta pesquisa, o que poderia justificar as melhores remoções obtidas pelo autor.

No estudo realizado por Sampaio (2001), pequenas remoções de amônia foram observadas nos FBF, com valor máximo de 22%, para TDH de 1h, no ciclo (10h+1h).

Santos (2001) obteve valores de remoção de amônia de 7,4% (8h + 2h), 62,7% (4h+8h), 37,1% (4h+6h), 34,8% (4h+2h), nos FBF.

As remoções de amônia obtidas na fase II, comparadas com as de Sampaio (2001) e Santos (2001), tiveram valores superiores, com exceção ao ciclo (4h+8h), de Santos (2001), que teve valor pouco superior.

Com os resultados de remoção de amônia da fase II possivelmente as atividades fúngicas foram restabelecidas, a análise e discussão dos demais resultados obtidos na fase II poderão dar mais fundamentos para a suspeita.

### 5.3.3 Nitrito

Foi observada ótima eficiência de remoção de nitrito, sendo que o afluenta apresentou concentração média de nitrito superior a observada na fase anterior (na tabela 8 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluenta e efluente de R1 e R2, na fase II).

TABELA - 8: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase II.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>2</sub> /L	1,47	0,07	0,08
Concentração máxima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	7,51	0,42	0,67
Concentração mínima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,00	0,00	0,00
Número de análises	UD	25	25	25
Desvio padrão	mgN-NO <sub>2</sub> /L	2,28	0,09	0,14

Na figura 8 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrito para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II.

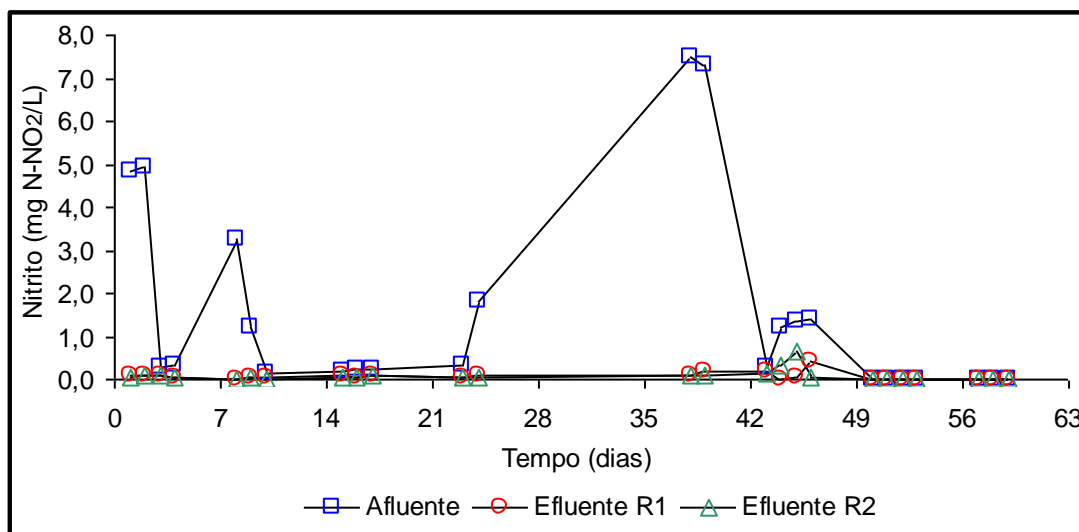


FIGURA - 8: Variações de nitrito no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase II.

Elevações súbitas, mais acentuadas que as verificadas na fase II, ocorreram na variação do composto (dias 38 e 39), provocadas novamente por alterações no processo de refinamento do petróleo. Os reatores mostraram boa resposta, mantendo altos índices de eficiência de remoção, o que demonstrou robustez dos reatores a choques de carga de nitrito.

Os reatores obtiveram remoções médias de nitrito de 82% e 84% para R1 e R2 respectivamente, os quais são próximos aos da fase I.

Santaella (1997) em seu estudo observou que a adição de glicose ao afluente favoreceu bastante a remoção de nitrito, atingindo valores de 100%.

Rodrigues (1999), obteve remoção média de 93%, de nitrito, nos RBF utilizados na pesquisa e Sá (1997) atingiu remoção média de 93,7%.

Nesta fase, como ocorrido na fase I, provavelmente os fungos foram os agentes metabolizadores de nitrito visto que também houve consumo de nitrato, pois como já foi exposto por Griffin (1994) o nitrito é tóxico para alguns fungos, porém pode ser utilizado por fungos que têm habilidade para consumo de nitrato.

#### 5.3.4 Nitrato

Houve um pequeno acréscimo nas concentrações de nitrato afluente, em relação à fase I e podem ser observadas, com auxílio da figura 9, picos de concentração (na tabela 9 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II).

TABELA - 9: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase II.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,57	0,10	0,07
Concentração máxima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	2,24	0,26	0,21
Concentração mínima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,06	0,00	0,00
Número de análises	UD	25	25	25
Desvio padrão	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,55	0,08	0,06

Na figura 9 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrato para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II.

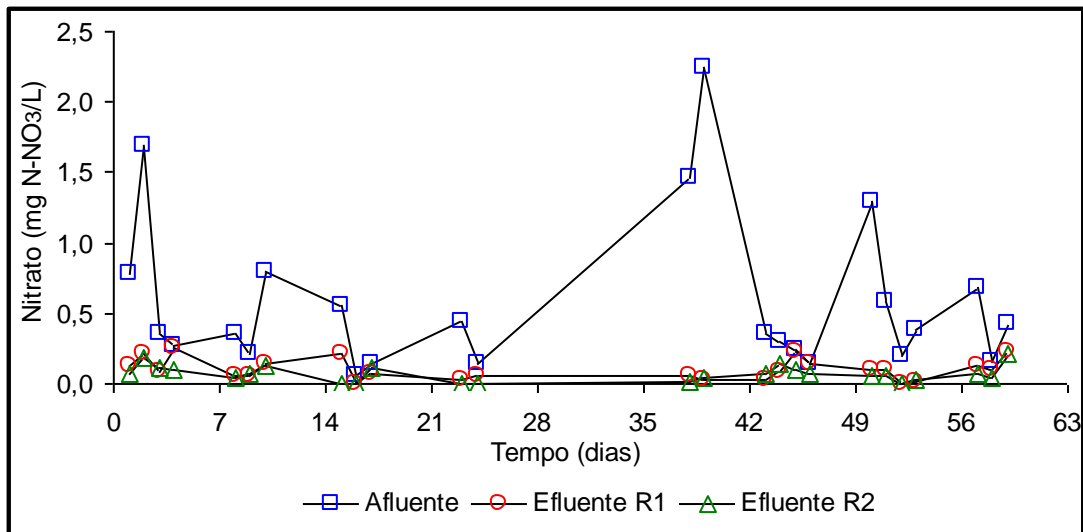


FIGURA - 9: Variações de nitrato no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase II.

Nesta fase a remoção de nitrato apresentou melhora se comparada à fase anterior, com valores de 70% e 80% para R1 e R2 respectivamente.

Giffoni (2000) observou valores de remoção de 79% e 87% para TDH 2,5h e 5h respectivamente. A melhora existente no TDH de 5h foi considerada normal pelo autor haja vista ter havido mais tempo para degradação da matéria orgânica e também, havia decorrido maior período desde o início da pesquisa, possibilitando maior equilíbrio ecológico entre as populações existentes neste reator.

A explicação de Giffoni (2000), de que o aumento do TDH melhora o consumo de nitrato, não poderia ser utilizada, nesta fase da pesquisa, para explicar o aumento nas remoções de nitrato, uma vez que o TDH das fases I e II são os mesmos. Como não houve continuidade da fase I para fase II (foi realizada nova inoculação de *A. niger* nos reatores) o tempo de utilização dos reatores era pequeno o que mais uma vez impossibilita a utilização dos argumentos (explanados no parágrafo anterior) afirmados por Giffoni (2000).

Provavelmente o consumo de nitrato, nesta fase da pesquisa foi realizado por fungos, em decorrência das pequenas concentrações de amônia afluente (média 3,77 mg/L), pois segundo Jennings (1995) quando da utilização de nitrato, os fungos o reduzem a nitrito e depois a amônia, para utilizá-la em seguida, e ainda segundo Griffin (1994) fungos capazes de consumir nitrato, também utilizam nitrito, mesmo este sendo tóxico.

Como foi verificada, também, a utilização de nitrito nesta fase, o elevado consumo de nitrato pode ser justificado por sua conversão, pelos fungos, a nitrito e

depois amônia, como uma manobra de compensação à ausência de elevadas concentrações de amônia afluyente.

Comparando os resultados com outras pesquisas realizadas, os valores obtidos na remoção de nitrato, principalmente para R2, são superiores, por exemplo: Santaella et al. (1999), obtivera remoção de 70% no reator contendo fungos ; Sá (1997) observou remoções máximas, nos FBF, de 50% e 37,5%, para TDH de 31h e 21h respectivamente, tendo sido observada a ocorrência de síntese de nitrato em algumas fases da pesquisa.

Já Ávila (2004) obteve, em sua pesquisa, remoção média de 99% de nitrato, com concentração de nitrato afluyente mantida em torno de 42,0 mg /L. O TDH, aplicado pelo autor nos reatores, foi de 48h sendo esta a possível justificativa da elevada remoção de nitrato em acordo com as afirmações de Giffoni (1994), que já foram apresentadas.

### 5.3.5 Resultado geral fase II

Na fase II tanto amônia quanto nitrito e nitrato foram consumidos nos reatores. As concentrações de amônia afluyente eram pequenas, contudo os reatores foram eficientes na remoção.

O acréscimo de glicose ao afluyente, na concentração de 0,5g/L, não melhorou significativamente a remoção de nitrito e nitrato, em relação a fase I, porém a remoção de amônia melhorou em relação a fase I contudo, esta melhora provavelmente não poderia ser atribuída somente à presença de glicose como fonte primária de carbono.

Os valores de pH observados nos efluentes de R1 e R2 não obedeceram às condições de lançamento de efluentes impostas pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA (pH entre 5 e 9), porém as concentrações de amônia, observados nos efluentes de R1 e R2, foram inferiores aos valores máximos admitidos pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA, que estabelece concentração máxima de amônia de 5,0 mg/L em efluentes de qualquer fonte poluidora.

## 5.4 Fase III

Nesta fase o TDH foi reduzido para 4h, manteve-se a adição de 0,5g de glicose/L, ao afluente, e os reatores foram operados durante 38 dias.

### 5.4.1 pH

Nesta fase o controle do pH afluente foi mantido e foi observado que após o 4º dia os valores estabelecidos eram próximos ou inferiores a 4,0, o que facilitou o metabolismo fúngico. Foram realizadas 14 determinações de pH e as variações são apresentadas na figura 10.

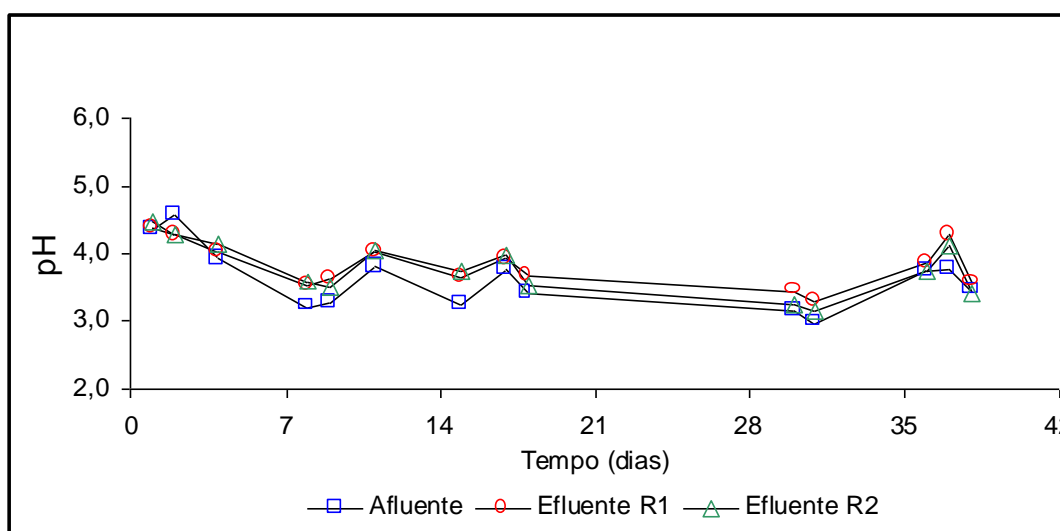


FIGURA - 10: Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase III.

Os valores médios de pH foram 3,62 (máx.:4,57; min.:2,98; desvio padrão 0,47; coef. variação 7,58%), 3,82 (máx.:4,37; min.:3,28; desvio padrão 0,34; coef. variação 8,98%) e 3,78 (máx.:4,46; min.:3,16; desvio padrão 0,40; coef. variação 10,62%) para afluente e efluente de R1 e R2, respectivamente. O intervalo de confiança do efluente de R1 foi de 3,63 a 4,01 e de R2 variou na faixa de 3,55 a 4,01.

Com nível de significância de 95%, o pH dos efluentes de R1 e R2, foram estatisticamente diferentes do pH afluente, o que poderia comprovar atividade fúngica nos reatores, situação semelhante à ocorrida na fase II.

### 5.4.2 Amônia

Na tabela 10 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase III.

TABELA - 10: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase III.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NH <sub>3</sub> /L	13,31	4,74	4,65
Concentração máxima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	39,39	14,41	20,01
Concentração mínima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	2,95	0,93	0,97
Número de análises	UD	15	15	15
Desvio padrão	mgN-NH <sub>3</sub> /L	13,65	3,58	4,77

Na figura 11 estão apresentadas as variações das concentrações de amônia para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase III.

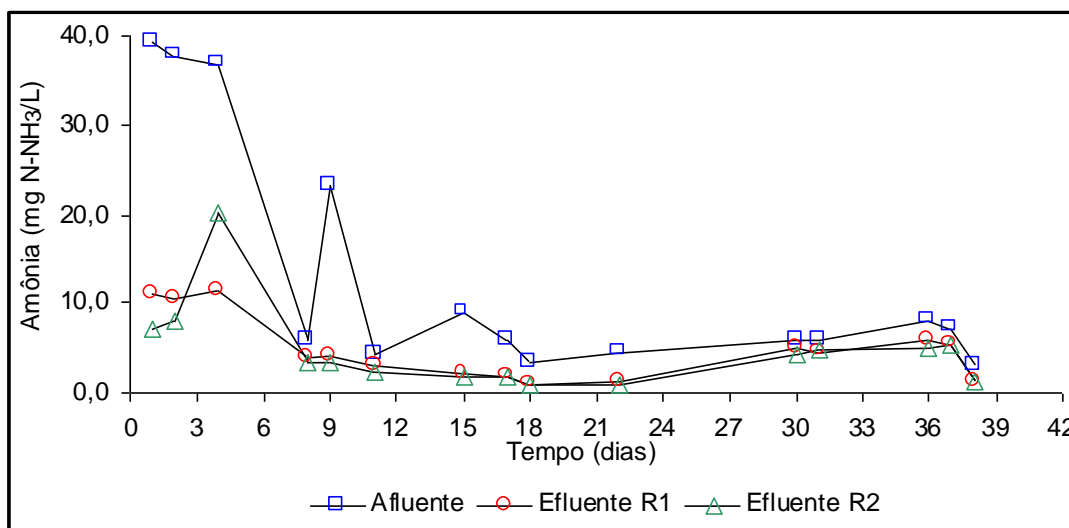


FIGURA - 11: Variações de amônia no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase III.

Deve ser enfatizado que as variações nas concentrações dos parâmetros monitorados nesta pesquisa eram provocadas por alterações rotineiras no



refinamento de petróleo da LUBNOR, sendo que durante a fase atual as variações nas concentrações de amônia, principalmente até o 4º dia, foram evidenciadas, como pode ser visto na figura 11.

O momento de estabilidade do reator e robustez, mesmo com a diminuição do TDH para 4h, em relação à fase anterior, foi notória nos 4 primeiros dias de operação visto que nesse período as concentrações de amônia afluenta chegaram a valores máximos de 39,39 mg /L e a eficiência de remoção, para R1 e R2, durante o período, foi de 70% e 80% respectivamente.

A eficiência média de remoção de amônia, na fase III, foi de 54% e 57%, pra R1 e R2 respectivamente. Os valores são próximos aos observados na fase II.

Huddleston (2000) aplicando um sistema (em duplicata) de terras úmidas, constituído com *Typha latifolia*, no tratamento de efluente de indústria petrolífera, obteve remoção média de amônia de 94% e 95%. A concentração de amônia afluenta era de 4,20 mg/L e o TDH foi de 48h. O elevado TDH utilizado na pesquisa realizada por Huddleston (2000) poderia justificar as ótimas remoções alcançadas.

No estudo realizado por Sampaio (2001), pequenas remoções de amônia foram observadas nos FBF, com valor máximo de 22%, pra TDH de 1h, no ciclo (10h+1h).

Santos (2001) obteve valores de remoção de amônia de 7,4% (8h + 2h), 62,7% (4h+8h), 37,1% (4h+6h), 34,8% (4h+2h), nos FBF.

As remoções de amônia obtidas na fase III, comparadas as de Sampaio (2001) e Santos (2001), tiveram valores similares ou superiores.

Com os resultados de remoção de amônia da fase III possivelmente as atividades fúngicas foram mantidas, em relação à fase II, e a discussão dos resultados de nitrito (item 5.4.3) e nitrato (item 5.4.4) poderão colaborar na fundamentação das suspeitas, de manutenção de atividades fúngicas, arroladas.

#### 5.4.3 Nitrito

Na tabela 11 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluenta e efluente de R1 e R2, na fase III.

TABELA - 11: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase III.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,14	0,01	0,02
Concentração máxima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,46	0,06	0,07
Concentração mínima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,00	0,00	0,00
Número de análises	UD	15	15	15
Desvio padrão	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,14	0,02	0,02

Na figura 12 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrito para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase III.

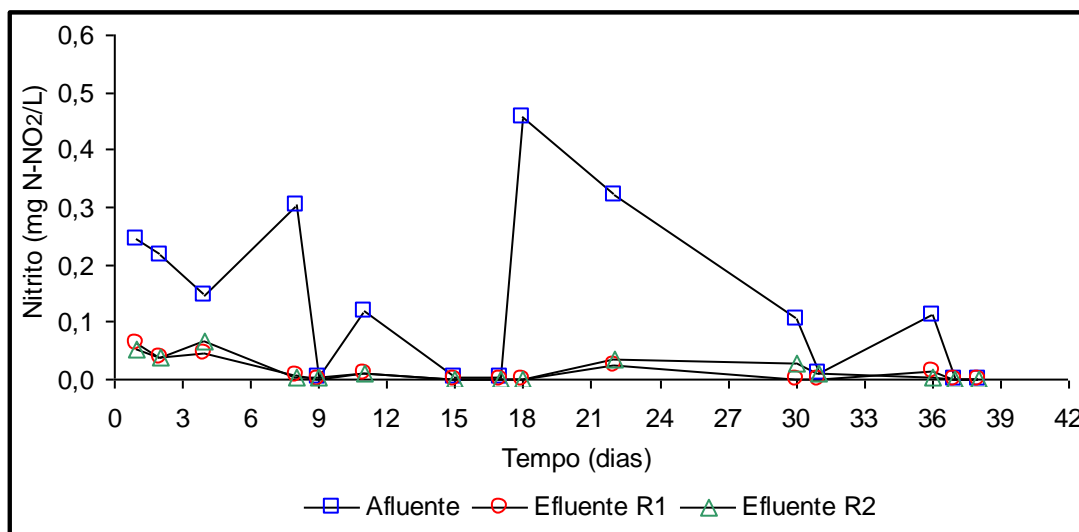


FIGURA - 12: Variações de nitrito no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase III.

Na fase III, semelhante ao ocorrido na fase I, foi observada ótima eficiência de remoção de nitrito, sendo que o afluente também apresentou baixas concentrações de nitrito e quando aumentavam (dia 18), devida às alterações no processo de refinamento do petróleo, os reatores mostraram boa resposta, mantendo altos índices de eficiência de remoção.

Os resultados mostraram que a diminuição do TDH não afetou as eficiências médias de remoção de nitrito, em relação a fase anterior, o que fomentou mais sustentabilidade na afirmação que na fase atual os reatores permaneceram estáveis em relação à fase II. Os reatores na fase III tiveram remoções de 90% e 76% para R1 e R2 respectivamente.

Santaella (1997) em seu estudo observou que a adição de glicose ao afluente favoreceu bastante a remoção de nitrito, atingindo valores de 100%.

Rodrigues (1999), obteve remoção média de 93%, de nitrito, nos RBF utilizados na pesquisa e Sá (1997) atingiu remoção média de 93,7%.

Nesta fase as suspeitas da fase II que provavelmente os fungos foram os agentes metabolizadores de nitrito puderam ser substanciadas visto que o consumo de nitrito, por R1 e R2, continuou apresentando ótimas eficiências e o consumo de nitrato também foi verificado (item 5.4.4) sendo as explicações concomitantes às afirmações de Griffin (1994) que já foram apresentadas.

#### 5.4.4 Nitrato

Houve acréscimo nas concentrações de nitrato afluente, em relação às fases I e II, que podem ser observadas na figura 13. Na tabela 12 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II.

TABELA - 12: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase III.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,75	0,25	0,25
Concentração máxima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	1,91	0,51	0,55
Concentração mínima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,06	0,00	0,00
Número de análises	UD	15	15	15
Desvio padrão	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,53	0,15	0,16

Na figura 13 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrato para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase III.

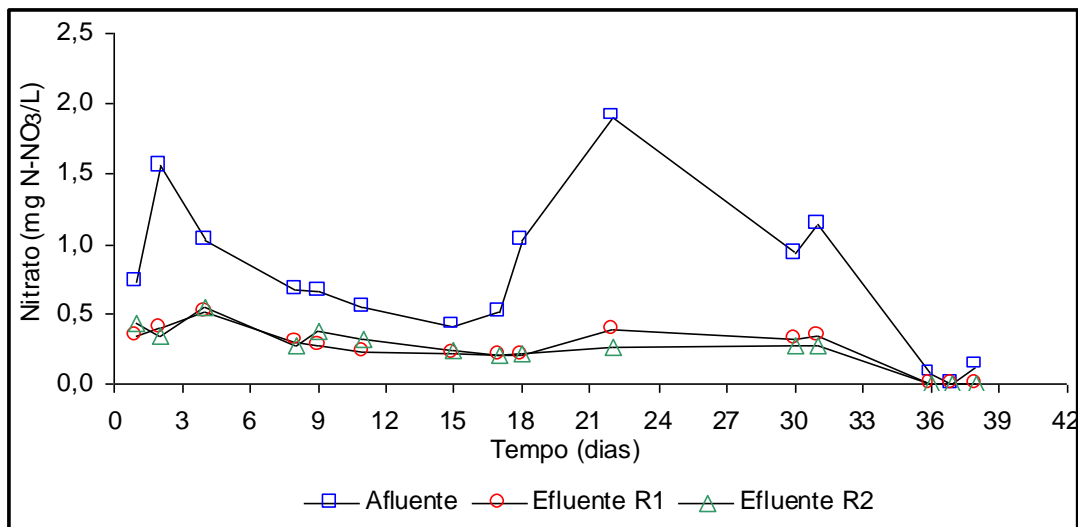


FIGURA - 13: Variações de nitrato no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase III.

O consumo de nitrato, por R1 e R2, nesta fase foi inferior ao observado na fase II. Os valores foram de 63% e 62% para R1 e R2 respectivamente.

Comparando os resultados com outras pesquisas realizadas, os valores obtidos na remoção de nitrato são inferiores aos alcançados por Santaella et al. (1999), que obteve remoção de 70% no reator contendo fungos e superiores aos de Sá (1997) que observou remoções máximas, nos FBF, de 50% e 37,5%, para TDH de 31h e 21h respectivamente, tendo sido observada a ocorrência de síntese de nitrato em algumas fases da pesquisa.

A diminuição no consumo de nitrato poderia ser explicada pelo aumento das concentrações de amônia afluente, em relação à fase II, uma vez que muitos fungos têm preferência de utilizarem a amônia como fonte de nitrogênio e na presença de amônia o consumo de nitrato é inibido pois a redução de nitrato a amônia, pela célula, representa considerável consumo energético (Griffin, 1994 ; Jennings, 1995).

Giffoni (2000) também verificou em sua pesquisa que na presença de amônia o consumo de nitrato diminuía.

A diminuição do TDH para 4h poderia ser outra explicação para redução do consumo de nitrato, pois de acordo ainda com a pesquisa realizada por Giffoni (2000) a elevação do TDH, de 2,5h para 5h, aplicado aos reatores aumentou a remoção de nitrato passando de 79% para 87% respectivamente. A melhora existente no TDH de 5h foi considerada normal pelo autor haja vista ter havido mais tempo para degradação da matéria orgânica e também, havia decorrido maior

período desde o início da pesquisa, possibilitando maior equilíbrio ecológico entre as populações existentes neste reator.

Portanto a diminuição do TDH poderia sujeitar os microrganismos presentes em um sistema de tratamento a menores tempos de degradação da matéria orgânica.

#### 5.4.5 Resultado geral fase III

Na fase III, assim como ocorrido na fase anterior, tanto amônia quanto nitrito e nitrato foram consumidos nos reatores o que poderia comprovar a manutenção da estabilidade adquirida na fase II, comprovada através da manutenção de concentrações, dos parâmetros monitorados, em valores significativamente constantes. As concentrações de amônia afluente foram maiores em relação à fase II, contudo os reatores foram eficientes na remoção, mantendo valores abaixo do permitido pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA.

A manutenção da adição de 0,5g Glicose/L ao afluente não melhorou as eficiências de remoção dos parâmetros monitorados.

Os valores de pH nos efluentes de R1 e R2, assim como observado na fase anterior, não obedeceram às condições de lançamento de efluentes impostas pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA.

### 5.5 Fase IV

Nesta fase visou-se otimizar o sistema, aumentando a concentração de glicose, ao afluente, de 0,5 g de glicose/L, para 1,0 g de glicose/L, haja vista que, com menores TDH, o acréscimo na concentração de glicose poderia melhorar a eficiência na remoção dos compostos nitrogenados. O TDH foi de 4h e os reatores foram operados durante 24 dias.

#### 5.5.1 pH

Na fase IV foram realizadas 16 determinações de pH e as variações são apresentadas na figura 14.

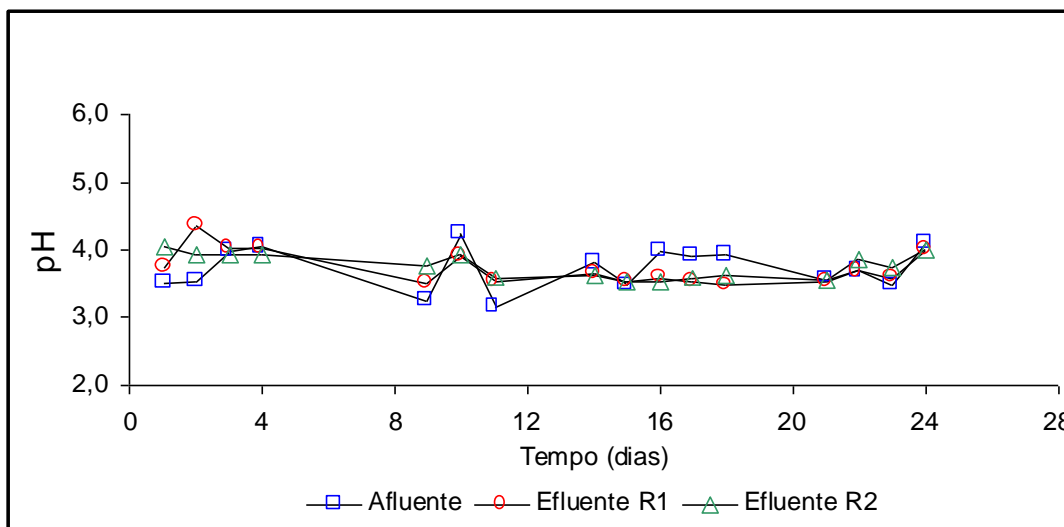


FIGURA - 14: Variações de pH do afluente e efluente do reator 1 e reator 2 durante a fase IV.

Os valores médios de pH foram 3,72 (máx.:4,24; min.:3,14; desvio padrão 0,32; coef. variação 5,05%), 3,73 (máx.:4,36; min.:3,48; desvio padrão 0,26; coef. variação 6,92%) e 3,77 (máx.:4,06; min.:3,54; desvio padrão 0,19; coef. variação 5,01%) para afluente e efluente de R1 e R2, respectivamente. O intervalo de confiança do efluente de R1 foi de 3,59 a 3,88 e de R2 variou na faixa de 3,67 a 3,87.

Com nível de significância de 95%, o pH dos efluentes de R1 e R2, não foram estatisticamente diferentes do pH afluente, o que não poderia comprovar atividade fúngica nos reatores, conforme já explicado na fase I.

Nas pesquisas realizadas por Sampaio (2001), Santos (2001), Rodrigues (1999), Medeiros (2003), os autores atribuíram à competição entre variados microrganismos, nos reatores, as alternâncias de pH ocorridas em seus estudos.

Giffoni (2000) utilizando FBF no tratamento de água residuária sintética de laticínios, operando um dos reatores com TDH de 2,5h observou que o pH afluente era ligeiramente inferior ao pH afluente o que para o autor significava pouca atividade biológica.

Os resultados de nitrito (item 5.5.3) e nitrato (item 5.5.4) levantaram suspeitas de competição entre microrganismos nos reatores.

### 5.5.2 Amônia

Novamente deve ser lembrado que as variações nas concentrações dos parâmetros monitorados nesta pesquisa eram provocadas por alterações rotineiras no refinamento de petróleo da LUBNOR, sendo que durante a fase IV as variações nas concentrações de amônia foram as maiores observadas na pesquisa (figura 15) quando comparadas às fases anteriores (na tabela 13 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase IV).

TABELA - 13: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de amônia, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase IV.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NH <sub>3</sub> /L	19,65	8,89	8,11
Concentração máxima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	44,80	19,30	19,20
Concentração mínima	mgN-NH <sub>3</sub> /L	3,80	1,18	0,00
Número de análises	UD	16	16	16
Desvio padrão	mgN-NH <sub>3</sub> /L	12,99	6,67	7,04

Na figura 15 estão apresentadas as variações das concentrações de amônia para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase IV.

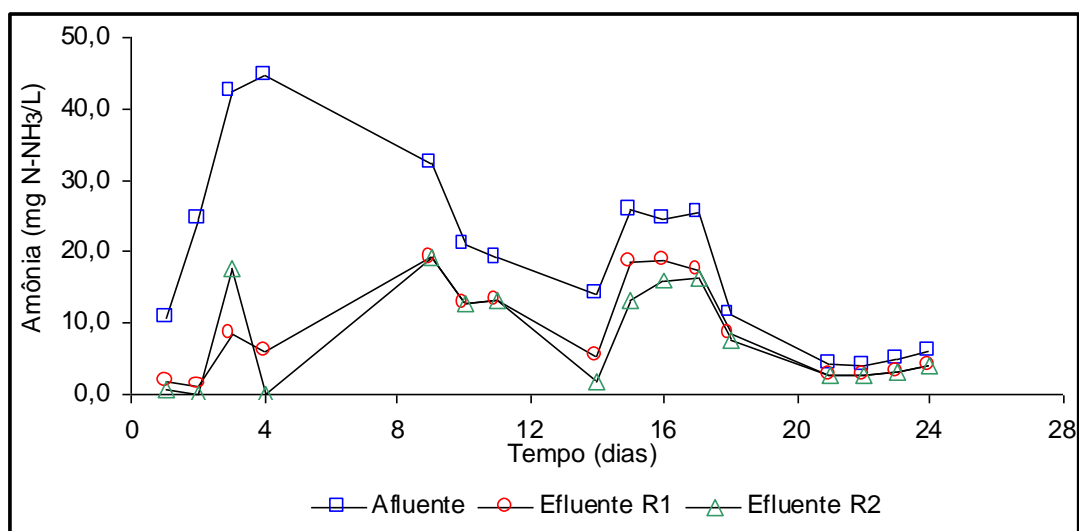


FIGURA - 15: Variações de amônia no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase IV.

Como ocorrido na fase anterior os reatores foram novamente colocados em prova uma vez que choques de amônia novamente ocorreram, com concentrações máximas de amônia no dia 4 (44,80 mg/L), sendo que os reatores responderam eficientemente, nesse dia, com remoções de 87% e 100% para R1 e R2 respectivamente.

Foi observado entre os dias 1 e 4, de operação, que a concentração de amônia afluenta foi elevada, sendo as remoções dos reatores também elevadas. A partir do 9º dia de operação e até o final da fase, foi verificado que na medida que a concentração de amônia afluenta diminuía, as remoções, dos reatores, também diminuía.

As eficiências de remoção de amônia não sofreram grandes alterações, comparadas às fases II e III, com valores médios de 48% e 53%, pra R1 e R2 respectivamente.

Provavelmente a metabolização de amônia foi realizada por fungos, como ocorrido na fase II, sendo que o valor médio do pH (3,72) e a elevada concentração de amônia (média de 19,65 mg/L), poderiam fomentar a atividade fúngica.

Os valores alcançados até o 4º dia são parecidos com os obtidos por Furtado (1998), que utilizou reatores biológicos inoculados com bactérias nitrificantes do gênero *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*, para tratamento de efluentes de indústrias petrolíferas, com remoção máxima de amônia de 82% sendo praticado TDH de 10h, que é 2,5 vezes superior ao TDH aplicado na fase atual da pesquisa.

No estudo realizado por Sampaio (2001), pequenas remoções de amônia foram observadas nos FBF, com valor máximo de 22%, pra TDH de 1h, no ciclo (10h+1h).

Santos (2001) obteve valores de remoção de amônia de 7,4% (8h + 2h), 62,7% (4h+8h), 37,1% (4h+6h), 34,8% (4h+2h), nos FBF.

As remoções de amônia obtidas na fase IV, comparadas as de Sampaio (2001) e Santos (2001), tiveram valores parecidos ou superiores.

### 5.5.3 Nitrito

Na fase IV ocorreu pequena produção de nitrito, pelos reatores, que pode ser observada com auxílio da figura 16. Na tabela 14 estão descritos os valores



médios, máximos, mínimos, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase IV.

TABELA - 14: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrito, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase IV.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,02	0,04	0,04
Concentração máxima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,05	0,09	0,09
Concentração mínima	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,00	0,00	0,00
Número de análises	UD	16	16	16
Desvio padrão	mgN-NO <sub>2</sub> /L	0,01	0,02	0,03

Na figura 16 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrito para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase IV.

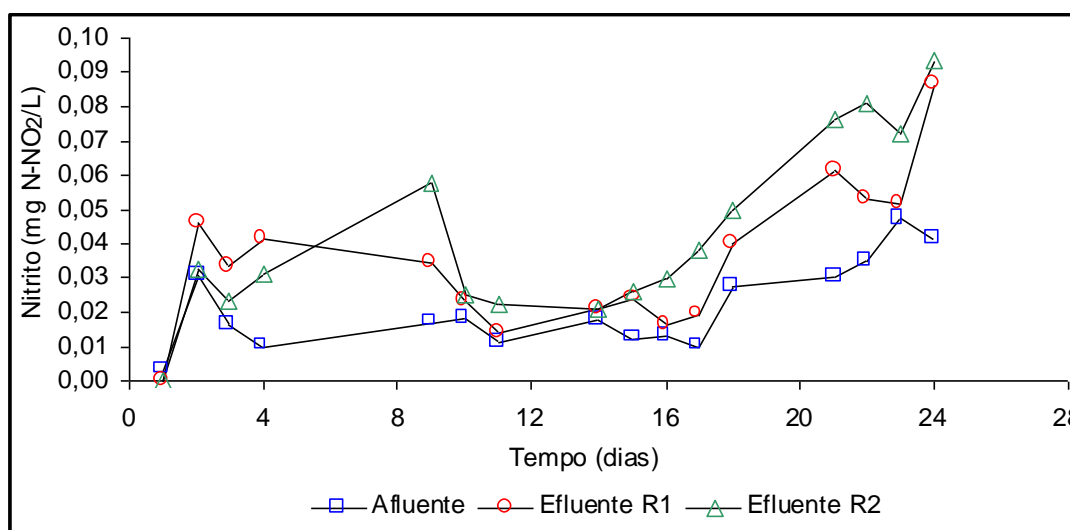


FIGURA - 16: Variações de nitrito no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase IV.

A produção de nitrito, 75% e 109% para R1 e R2 respectivamente, poderiam mostrar suspeitas de instabilidade provocada por disputas entre espécies.

Uma explicação seria o aumento na concentração de glicose, e visível crescimento dos microrganismos, poderia ter provocado diminuição do volume útil dos reatores o que fatalmente dificultou a oxigenação homogênea do reator.

Situação parecida observou Hwang (2003), utilizando um reator biológico de leito fixo e aerado inoculado com *Aspergillus niger* NBG5 acrescido de 2g

glicose/L no afluente, para remoção de compostos nitrogenados de efluente de sistemas de aquicultura, observou que no reator existiam zonas com menores concentrações de OD, onde alguns organismos autotróficos poderiam se desenvolver, sendo esta a justificativa dada pelo autor para produção de nitrito, pelos reatores, ocorrida em sua pesquisa.

Nos reatores R1 e R2 pesquisados, zonas com baixas concentrações de OD poderiam ter sido criadas, favorecendo o desenvolvimento de microrganismos produtores de nitrito.

No entanto, os fungos poderiam ter levado nitrato a nitrito, mesmo sabendo-se que o fungo tem preferência de consumo de amônia a nitrato (Griffin, 1994) e como as concentrações de amônia afluente eram elevadas não havia, supostamente, a necessidade de gasto energético na conversão de nitrato a nitrito e depois amônia (Jennings, 1995 ; Giffoni, 2000), porém a conversão de nitrato a nitrito poderia ocorrer.

Ávila (2004) obteve, em sua pesquisa, produção de nitrito nos reatores. A concentração de nitrito afluente era igual a zero, sendo que a concentração no efluente do reator foi igual a 18 mg/L. A remoção média de nitrato foi de 99%, com concentração de nitrato afluente mantida em torno de 42,0 mg /L.

Furtado (1998) também observou produção de nitrito nos reatores utilizados em sua pesquisa sendo de 50%, 23% e 40% para TDH de 6h, 8h e 10h, respectivamente. As concentrações de nitrito no afluente eram baixas variando de 0,21 a 0,22 mg/L. Nesta mesma pesquisa o autor também verificou produção de nitrato com valores de 315%, 330% e 474% para TDH de 6h, 8h e 10h, respectivamente.

O acréscimo na concentração de glicose não melhorou, de forma significativa, a remoção de nitrito em relação às fases I, II e III.

#### 5.5.4 Nitrato

Houve acréscimo nas concentrações de nitrato afluente, em relação às fases anteriores (figura 17) e ocorreram, como nas fases anteriores, picos de concentrações (na tabela 15 estão descritos os valores médios, máximos, mínimos,

número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase II).

TABELA - 15: Concentrações médias, máximas, mínimas, número de análises e desvio padrão, de nitrato, para o afluente, e efluente de R1 e R2 na fase IV.

Descrição	Unidade	Afluente	Efluente R1	Efluente R2
Concentração média	mgN-NO <sub>3</sub> /L	1,37	0,23	0,22
Concentração máxima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	3,45	0,71	0,84
Concentração mínima	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,23	0,03	0,00
Número de análises	UD	16	16	16
Desvio padrão	mgN-NO <sub>3</sub> /L	0,83	0,16	0,26

Na figura 17 estão apresentadas as variações das concentrações de nitrato para o afluente e efluente de R1 e R2, na fase IV.

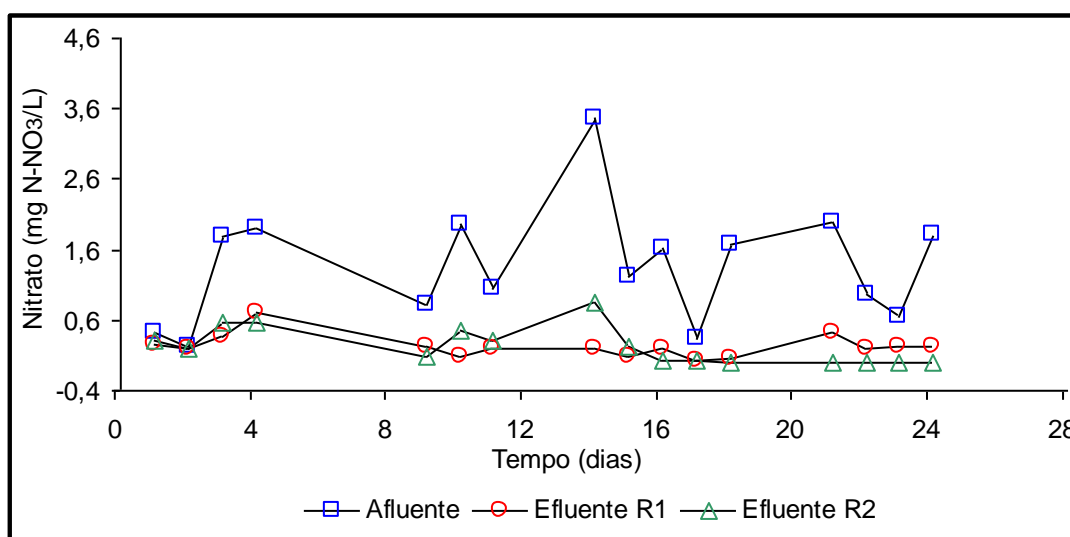


FIGURA - 17: Variações de nitrato no afluente e efluente do reator 1 e reator 2 para fase IV.

As remoções de nitrato com valores de 76% e 79% para R1 e R2 respectivamente, na fase IV, foram superiores às verificadas nas fases I e III e semelhantes às da fase II. Na fase II, como já foi explicado, o consumo elevado de nitrato, provavelmente pelos fungos, pode ter sido provocado pelas baixas concentrações de amônia afluente.

Na fase atual, após discussão dos resultados das variações de nitrito, as suspeitas da existência de disputas, além dos fungos, entre microrganismos de

espécies variadas poderiam aumentar visto que seria esperada uma diminuição na remoção de nitrato pelos reatores, como ocorrido na fase III, já que o consumo seria inibido pela presença de elevadas concentrações de amônia no afluente. No entanto, como já fora explicado no item anterior, os fungos poderiam levar nitrato a nitrito mesmo com presença de excesso de amônia no afluente.

Comparando os resultados com outras pesquisas realizadas, os valores obtidos na remoção de nitrato são superiores aos alcançados por Santaella (1999) que obteve remoção de 70% no reator contendo fungos e superiores aos de Sá (1997) que observou remoções máximas, nos FBF, de 50% e 37,5%, para TDH de 31h e 21h respectivamente, tendo sido observada a ocorrência de síntese de nitrato em algumas fases da pesquisa.

O aumento na concentração de glicose melhorou a remoção de nitrato, em relação às fases I e III, porém os valores foram parecidos aos observados na fase II.

#### 5.5.5 Resultado geral fase IV

Na fase IV, tanto amônia quanto nitrato foram consumidos nos reatores. Suspeitas de instabilidade, devidas às produções de nitrito observadas, nos reatores não poderiam ser afirmadas com certezas já que diante das discussões apresentadas variadas são as hipóteses para explicação da produção de nitrito ocorrida nos reatores.

O aumento na concentração de glicose não melhorou significativamente as remoções de amônia em relação às fases II e III, e para nitrato as remoções foram significativamente parecidas com as fases anteriores.

As concentrações de amônia afluente foram maiores em relação às fases anteriores, sendo que os reatores mantiveram os índices de remoção de amônia, em relação a fase II e III, no entanto os valores das concentrações médias de amônia nos efluentes (8,89 e 8,11 mg/L para R1 e R2 respectivamente) foram superiores ao permitido pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA.

Os valores de pH nos efluentes de R1 e R2, assim como observado nas fases anteriores, não obedeceram às condições de lançamento de efluentes impostas pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA.

## **5.6 Comparação das variações de remoção e/ou produção entre as fases I, II, III e IV**

Neste sub-item serão apresentados gráficos das variações de remoção e/ou produção de Amônia, Nitrito e Nitrato, para R1 e R2, ao longo das quatro fases da pesquisa.

Na figura 18 estão apresentadas as variações de remoção e/ou produção de Amônia, Nitrito e Nitrato, para o reator 1 nas quatro fases (I, II, III e IV) da pesquisa.

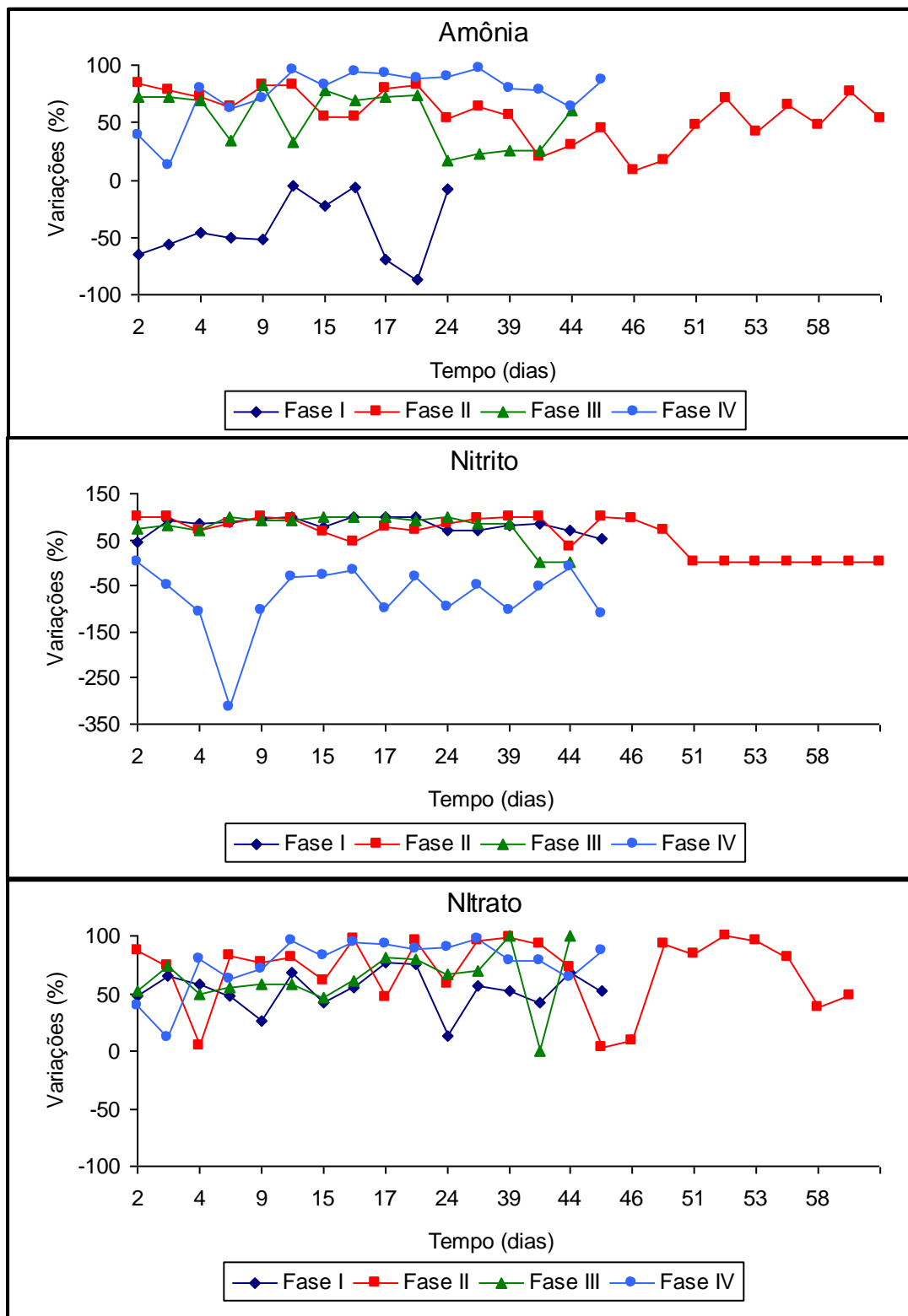


FIGURA - 18: Variações da remoção e/ou produção de Amônia, Nitrito e Nitrato para R1 nas fases I, II, III e IV.

Após tratamento estatístico os resultados obtidos para o reator 1, em relação a amônia, mostraram que nas fases II, III e IV, os valores de remoção não apresentaram diferenças para um nível de significância de 95%, sendo que as

médias de remoção, intervalo de confiança e coeficiente de variação estão apresentadas na tabela 16. Na fase I, os resultados foram significativamente (95%) diferentes das demais fases.

TABELA - 16: Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R1, em relação à Amônia, nas fases I, II, III e IV.

Descrição	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Remoção e/ou produção média (%)	-42,0	57,0	54,0	48,0
Intervalo de Confiança (%)	23,6-61,2	48,2-66,1	40,7-67,2	35,0-61,1
Coeficiente de Variação (%)	66,2	37,9	44,4	51,1

Os resultados obtidos para o reator 1, em relação a nitrito mostraram que nas fases I, II e III, os valores de remoção não apresentaram diferenças para um nível de significância de 95%, sendo que as médias de remoção, intervalo de confiança e coeficiente de variação estão apresentadas na tabela 17. Na fase IV, os resultados foram significativamente (95%) diferentes das demais fases.

TABELA - 17: Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R1, em relação a Nitrito, nas fases I, II, III e IV.

Descrição	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Remoção e/ou produção média (%)	82,0	60,0	78,0	-75,0
Intervalo de Confiança (%)	72,9-91,0	42,1-76,1	59,8-95,4	-114-(-35,1)
Coeficiente de Variação (%)	20,8	69,6	42,3	99,7

Os resultados obtidos para o reator 1, em relação a nitrato mostraram que nas fases I, II, III e IV os valores de remoção não apresentaram diferenças para um nível de significância de 95%, sendo que as médias de remoção, intervalo de confiança e coeficiente de variação estão apresentadas na tabela 18.

TABELA - 18: Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R1, em relação a Nitrato, nas fases I, II, III e IV.

Descrição	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Remoção e/ou produção média (%)	53,0	70,0	63,0	76,0
Intervalo de Confiança (%)	43,6-61,8	58,1-82,8	50,1-77,0	63,6-87,8
Coeficiente de Variação (%)	31,3	42,4	38,1	30,0

Na figura 19 estão apresentadas as variações de remoção e/ou produção de Amônia, Nitrito e Nitrato, para o reator 2 nas quatro fases (I, II, III e IV) da pesquisa.

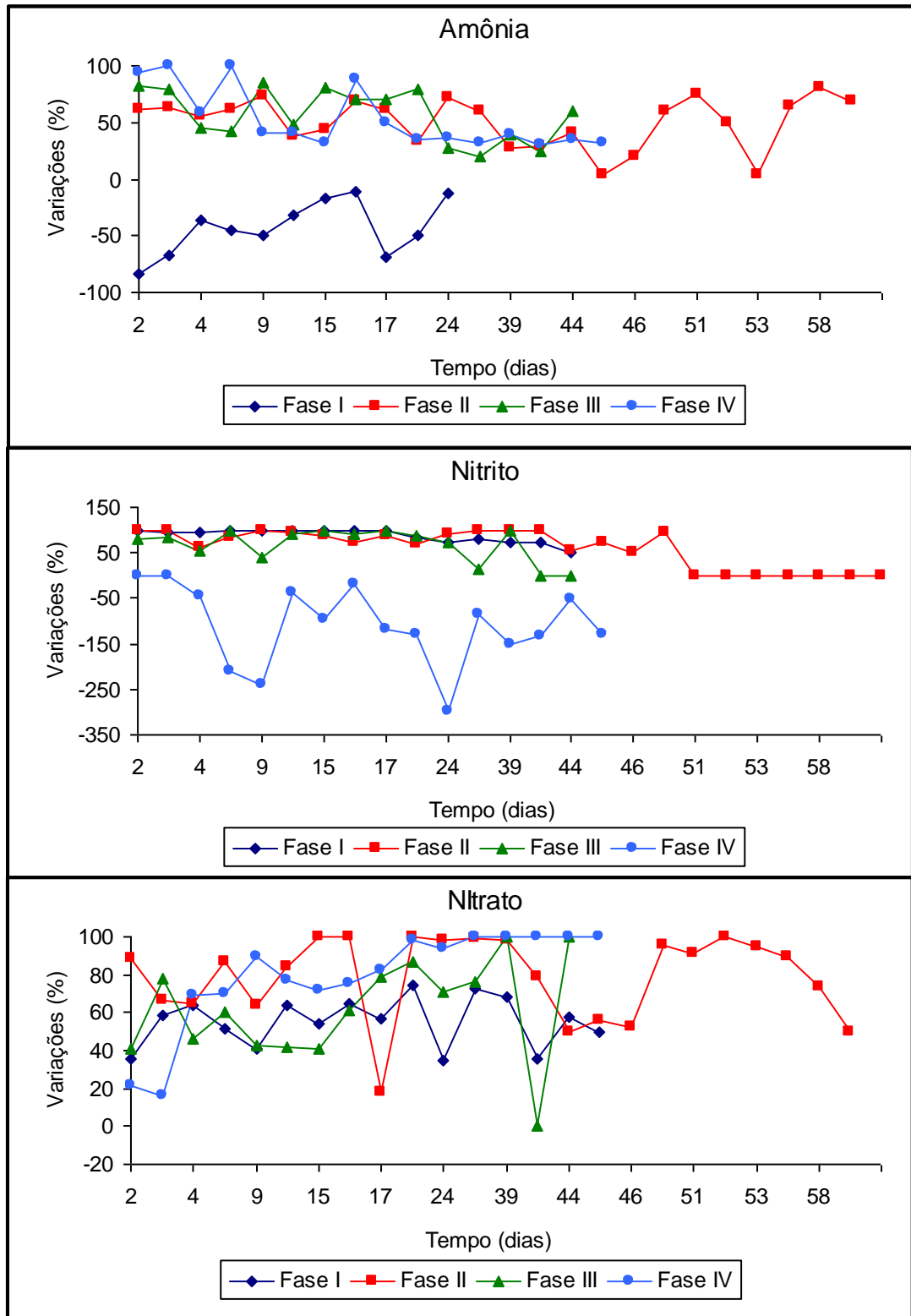


FIGURA - 19: Variações da remoção e/ou produção de Amônia, Nitrito e Nitrato para R2 nas fases I, II, III e IV.



Após tratamento estatístico os resultados obtidos para o reator 2, em relação a amônia, mostraram que nas fases II, III e IV, os valores de remoção não apresentaram diferenças para um nível de significância de 95%, sendo que as médias de remoção, intervalo de confiança e coeficiente de variação estão apresentadas na tabela 19. Na fase I, os resultados foram significativamente (95%) diferentes das demais fases.

TABELA - 19: Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R2, em relação à Amônia, nas fases I, II, III e IV.

Descrição	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Remoção e/ou produção média (%)	-43,0	51,0	57,0	53,0
Intervalo de Confiança (%)	26,8-59,1	42,4-60,2	44,2-69,6	38,5-66,7
Coeficiente de Variação (%)	56,0	42,2	40,1	50,6

Os resultados obtidos para o reator 2, em relação a nitrito mostraram que nas fases I, II e III, os valores de remoção não apresentaram diferenças para um nível de significância de 95%, sendo que as médias de remoção, intervalo de confiança e coeficiente de variação estão apresentadas na tabela 20. Na fase IV, os resultados foram significativamente (95%) diferentes das demais fases.

TABELA - 20: Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R2, em relação a Nitrito, nas fases I, II, III e IV.

Descrição	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Remoção e/ou produção média (%)	89,0	60,0	66,0	-109,0
Intervalo de Confiança (%)	81,1-96,9	43,8-77,6	47,0-87,7	-155-(-62,9)
Coeficiente de Variação (%)	16,7	67,5	54,6	79,2

Os resultados obtidos para o reator 2, em relação a nitrato mostraram que nas fases I, II, III e IV os valores de remoção não apresentaram diferenças para um nível de significância de 95%, sendo que as médias de remoção, intervalo de confiança e coeficiente de variação estão apresentadas na tabela 21.

TABELA - 21: Remoções e/ou produções médias, intervalo de confiança e coeficiente de variação do R2, em relação a Nitrato, nas fases I, II, III e IV.

Descrição	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Remoção e/ou produção média (%)	55,0	80,0	62,0	79,0
Intervalo de Confiança (%)	48,2-62,1	70,6-88,6	46,6-76,5	64,9-93,1
Coeficiente de Variação (%)	23,6	27,3	43,7	35,5

### **5.7 Resultado Estatístico das variações de remoção e/ou produção entre R1 e R2**

Foram realizados testes estatísticos para avaliar se havia diferença significativa (nível de significância de 95%), entre R1 e R2 nas remoções e/ou produções de um mesmo parâmetro, quando operados em uma mesma fase da pesquisa, sendo que os resultados mostraram que R1 e R2 apresentaram desempenhos estatisticamente semelhantes sob as condições em que o teste foi aplicado.

## 6 CONCLUSÕES

A falta de controle do pH, na fase I, provocou anomalias nos reatores, com o estabelecimento de novas populações microbianas.

O valor do pH, nos efluentes dos reatores, não atendeu aos limites impostos pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA.

Nas fases II, III e IV ocorreu consumo de amônia, nos dois reatores, com valores médios de 57%, 54% e 48% para R1 e de 51%, 57% e 53% para R2, nas fases II, III e IV, respectivamente.

A adição de glicose, como fonte primária de carbono, ao afluente (0,5g/L na fase II) facilitou a adaptação dos fungos ao meio porém, a manutenção da quantidade adicionada (fase III) e o aumento da concentração (1,0g/L na fase IV) não aumentaram significativamente as eficiências de remoção de amônia, nitrito e nitrato.

Na fase IV, o aumento da concentração de glicose no afluente provocou crescimento excessivo de microrganismos causando má aeração, o que poderia ter gerado desequilíbrio ecológico nos reatores.

Na fase IV foi verificada uma produção insignificante de nitrito, com valores médios de 0,04 mg/L para R1 e R2.

As remoções médias de nitrito nas fases I, II e III, apresentaram valores estatisticamente iguais (95% significância), sendo 82% / 89% ; 82% / 84% ; 90% / 76%, para R1 e R2 (R1/R2) nas fases I, II e III, respectivamente.

Nas 4 fases estudadas foram verificadas remoções de nitrato, com valores médios de 53% / 55% ; 70% / 80% ; 63% / 62% ; 76% / 79%, para R1 e R2 (R1/R2) nas fases I, II, III e IV, respectivamente.

Na fase III foi observado que quanto maior era a concentração de amônia no afluente, maiores eram as remoções nos reatores. Na medida que as concentrações de amônia diminuía no afluente, as eficiências de remoção dos reatores também diminuía.

Quando foram aplicadas menores concentrações de glicose e TDH, as eficiências dos reatores não foram afetadas, que foi o ocorrido na fase III. Porém, é sabido que isto poderia implicar em um aumento da instabilidade do reator, que não aconteceu nesta fase da pesquisa.

As melhores remoções de amônia, nitrito e nitrato (com valores significativamente iguais) foram verificadas durante as fases II (TDH 8h) e III (TDH 4h) com concentrações iguais de glicose no afluente. Diante do exposto, tanto o TDH de 8h como o de 4h, considerando as condições que a pesquisa foi realizada, são alternativas tecnicamente adequadas para a remoção de amônia, nitrito e nitrato.

Mesmo sabendo que menores TDH implicam em menores custos a sistemas de tratamento de esgoto, nesta pesquisa não foram realizados estudos da relação custo e benefício. Por conseguinte, conclusões se o TDH de 4h é uma alternativa mais viável que o TDH de 8h não podem ser conferidas sobre o âmbito econômico.

O desempenho dos reatores R1 e R2, durante a pesquisa, na remoção de amônia, nitrito e nitrato, foi estatisticamente igual (nível de significância de 95%), implicando que as eficiências de remoção, de amônia, nitrito e nitrato, não foram afetadas pelo meio suporte aplicado, ou seja, para as condições nas quais esta pesquisa foi realizada tanto a manta agulhada de poliamida quanto a espuma de poliuretano são tecnicamente adequadas.

## **6.1 Conclusão geral**

Nesta pesquisa observou-se alternância entre produção e remoção de amônia e nitrito porém os reatores, quando operados nas fases II e III, mostraram-se eficientes na remoção de nitrito, nitrato e amônia de efluentes de indústrias petrolíferas atendendo aos limites de lançamentos, de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos de água, permitidos pelo art. 21 da resolução 20/1986 do CONAMA.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Como fruto da experiência adquirida com a pesquisa e ainda como forma de contribuição para o desenvolvimento de trabalhos futuros, principalmente envolvendo reatores biológicos com fungos, na remoção de nitrogênio inorgânico de águas residuárias de indústrias petrolíferas, algumas sugestões serão apresentadas.

- Fazer estudos hidrodinâmicos para verificação do real TDH aplicado ao sistema, a existência de canais preferências de escoamento, zonas mortas e o regime de escoamento dentro do reator.
- Avaliar influência da concentração de oxigênio dissolvido nos reatores.
- Pesquisar a aplicação de outros materiais como meio suporte.
- Estudar, além dos parâmetros utilizados na pesquisa, a variação de nitrogênio total (NTK) com objetivo de definir a eficiência global do RBF em relação à remoção de nitrogênio orgânico e inorgânico.
- Quando da mudança do TDH, alteração da concentração de glicose adicionada ao afluente, ou quaisquer outras mudanças operacionais que sejam promovidas aos RBF, a avaliação da eficiência do sistema deve ser realizada após novos períodos (tempos) de adaptação, dos fungos, as novas condições impostas ao meio (interior dos reatores).
- A adição de glicose ao afluente como fonte primária de carbono deve ser promovida somente durante a partida dos reatores.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAM, M. Z. ; FAKHRU'L-RAZIA, A. ; MOLLA, A.H. Biosolids accumulation and biodegradation of domestic wastewater treatment plant sludge by developed liquid state bioconversion process using a batch fermenter. **Water Research**, n. 37, p. 3569–3578, 2003.

APHA, **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18 ed. Washington. American Public Health Association, 1995.

AVILA, J. R. ; FLORES, E. R. ; GOMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification. **Water Research**. n. 38, p. 3313-3321, 2004.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: PROSAB/ABES. p.435, 1999.

CARRERA, J. ; VICENT, T. ; LAFUENTE, J. Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. **Process Biochemistry**. Barcelona. n. 39, p. 2035-2041, 2004.

CARTA, F. et al. Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime; reactor with support. **Process Biochemistry**. v. 34, p. 613-619, 1999.

CHI-KANG, L. et al. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and advanced treatment system. **Water Research**. v.35, n. 3, p. 699-704, 2001.

CHIN-JU, G. J. ; GUO-CHIANG, H. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film reactor. **Advances in Environmental Research**. n. 7, p. 463-469, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986**: estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. In: RESOLUÇÃO CONAMA, Art. 21. Brasília. IBAMA, 1992.

D'ANNIBALE, A. et al. The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a white-rat fungus. **Journal of Biotechnology**. n.61, p. 209-218, 2001.

FACÓ, A. M. **Tratamento de percolado de aterro sanitário através de processo biológico com fungos**. 2002. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002.

FOUNTOULAKIS, M.S. et al. Removal of phenolics in olive mill wastewater using then white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. **Water Research**. v. 36, p. 4735-4744, 2002.

FU, Y. ; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. **Advances in Environmental Research**. n. 7, p. 239-247. 2002.

FURTADO, A. A.L. Effect of hydraulic retention time on nitrification in an airlift biological reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Rio de Janeiro. n.3, Não paginado. 1998.

GARCÍA, I. et al. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. **Process Biochemistry**. v.33, p. 751-758, 2000.

GHARSALLAH, N. et al. The effect of *Phanerochaete chrysosporium* pre-treatment of olive mill waste on anaerobic digestion. **Resource Conservation and Recycling**. v. 27, p. 187-192, 1999.

GIFFONI, D. A. **Filtros Biológicos aplicado ao tratamento de água residuária sintética de laticínios**. 2000. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GRADY, C. P. L. ; LIM, H. C. **Biological wastewater treatment**. Marcel Dekker, New York: 963p. 1980.

GRIFFIN, D. H. **Fungal Physiology**. Wiley-Liss, New York. 458 p. 1994.

GUPTA, A.; KAUSHIK, C. P.; KAUSHIK, A. Degradation of hexachlorocyclohexana (HCH;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ) by *Bacillus circulans* and *Bacillus brevis* isolated from soil contaminated with HCH. **Soil Biology & Biochemistry**. v. 32 , p. 1803-1805, 2000.



HAYAT, S. et al. Effect of long-term application of oil refinery wastewater on soil health with special reference to microbiological characteristics. **Bioresource Technology**. n. 84, p. 159-163, 2002.

HUDDLESTON, G. M. ; GILLESPIE, W. B. ; RODGERS, J. H.. Using Constructed Wetlands to Treat Biochemical Oxygen Demand and Ammonia Associated with a Refinery Effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. n. 45, p. 188-193, 2000.

HWANG, S. C., et al. . Removal of multiple nitrogenous wastes by *Aspergillus niger* in a continuous fixed-slab reactor. **Bioresource Technology**. Não paginado, 2003.

JENNINGS, D. H. **The Physiology of Fungal Nutrition**. Cambridge, New York : 595 p. 1995.

JIMENEZ, A. M., BORJA, R., MARTIN, A. Aerobic/anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. **Process Biochemistry**. v. 38, p. 1275-1284, 2003.

KANAPP, J. S. ; NEWBY, P. S. The decolorization of a chemical industry effluent by white rot fungi. **Water Research**. v. 33, n. 2, p. 575-577, 1999.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. Biological decolorization of textile dyestuff containing wastewater by *Coriolus versicolor* in rotating biological contactor. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 30, p. 195-199, 2002.

KEFAL, M. I. et al. Biosorption of cadmium ions by *Actinomyces* and separation by flotation. **Environmental Pollution**. v. 104, p. 283-293, 1999.

KIM, M. T. et al. Biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate), Sky-Green and Mater-Bi by fungi isolated from soils. **European Polymer Journal**. v.36, p. 1677-1685, 2000.

KIM, S. J. ; SHODA, M. Decolorization of molasses and a dye by a newly isolated strain of the fungus *Geotrichum candidum* Dec 1. **Institute of Technology**. Japan, 1999.

LEITÃO, R. C. **Robustness of UASB reactors treating sewage under tropical conditions.** 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Sub-Department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, Netherlands, 2004.

MACIEL, I. M. C. T. **Avaliação do potencial de bactérias para degradar derivados do petróleo e produzir biossurfactantes.** 2003. 40 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

MEDEIROS, G. J. D.. **Eficiência de dois sistemas UASB-RBF empregando diferentes meios suporte, para o tratamento de efluentes da indústria de castanha do caju.** 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003

MELO, I. S. , AZEVEDO, J. L. **Microbiologia Ambiental.** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA. p. 307-334, 1997.

MOLLA A.H., FAKHRU'L-RAZI A., ABD-AZIZ S., HANAFI M.M., ROYCHOUDHURY P.K., ALAM M.Z. A potential resource for bioconversion of domestic wastewater sludge. **Bioresource Technology.** v. 85, p. 263–272, 2002

MUZAINI, S. A. Industrial wastewater management in Kuwait. **Desalination.** Kuwait. n. 115, p. 57-62, 1998.

NAGARATHNAMMA, R. ; BAJPAI, P. Decolorization and detoxification of extraction-stage effluent from chlorine bleaching of kraft pulp by *Rhizopus oryzae*. **Applied and Environmental Microbiology.** v.65, n.3, p. 1018-1082, 1999.

PALMA, C. et al. Use a fungal bioreactors as a pretreatment or post-treatment step for continuous decolorization of dyes. **Water Science Technology.** v. 40, n.8, p. 131-136, 1999.

PRICE, M. S. et al. *Aspergillus niger* absorbs copper and zinc from swine wastewater. **Bioresource Technology.** v. 77, p. 41-49, 2001.

PRINCE, M. ; SAMBASIVAM, Y. Biorremediation of petroleum wastes from the refining of lubricant oils. **Environ Progress.** v.12, p. 146-156, 1993.

PRITCHARD, P. H. ; COSTA, C. F. EPA'S Alaska oil spill bioremediation project.in marine environments. **Environmental Science & Technology**. v. 25, p. 373-379, 2000.

RAJKUMAR, D. ; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. n. B113, p. 123-129, 2004.

ROBLES, A. et al. Biomass production and detoxification of wastewaters from the olive oil industry by strains of *Penicillium* isolated from wastewater disposal ponds. **Bioresources Technology**. n. 74, p. 217-221, 2000.

RODRIGUES, K. A. **Tratamento biológico de água residuária sintética de laticínios por decomposição fúngica**. 1999.113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hídrica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1999.

ROSÉN, M. et al. Development of a new process for treatment of a pharmaceutical wastewater. **Water Science and Technology**. v.37, n. 9, p. 251-258, 1998.

SÁ, I. M. **Biotratamento de água residuária de uma indústria de laticínios por ação de fungos decompositores**. 1997. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hídrica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.

SAMPAIO, G. M. M. S. **Biotratamento de água residuária industrial através de reator UASB seguido por um filtro biológico com fungos**. 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hídrica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

SAMPAIO, G. M. M. S. et al. . Pós-tratamento de efluente de um reator UASB através de um reator biológico com fungos. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Fortaleza. v.9, n.1, p.73-81, 2004.

SANI, R. K. ; BANERJEE, U. C. Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. **Enzyme and microbial technology**. v.24, p. 433-437, 1999.

SANTAELLA, S. T. et al. **Estudos de tecnologias apropriadas para tratamento de efluentes da indústria de castanha de caju**. Fortaleza: UFC, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, 1997. 31f. (Relatório Institucional de Pesquisa).

SANTAELLA, S. T. **Estudos de tecnologias apropriadas para tratamento de efluentes da indústria de castanha de caju**. Fortaleza: UFC, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, 1999. 74f. (Relatório Institucional de Pesquisa).

SANTOS, E. M. A. **Otimização do Tempo de Detenção de um Sistema UASB seguido de um Filtro Biológico com fungos para tratar efluentes de Indústria de Castanha de Caju**. 2001. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

SEPULVEDA, V. T. L. , et al. Biodegradation of hexadecane in liquid and solid-state fermentations by *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**. n. 87, p.81-86, 2003.

SWAMY, J.; RAMSAY, J. A. The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes. **Enzyme and Microbial Technology**. n.24, p. 130-137, 2000.

TORTORA, G. J. et al. **Microbiologia**. 6 ed. Porto Alegre, Artes Gráficas. p. 827, 2000.

TEODOSIU, C. C. et al. Evaluation of secondary refinery effluent treatment using ultrafiltration membranes. **Water Research**. v.33, n. 9, p.2172-2180, 1999.

VAN HANDEEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbia de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 239p, 1994.

VAN HANDEEL, A. C.; MARAIS,G. **O Comportamento do sistema de lodo ativado**. Campina Grande: Epgraf, 488p, 2000.

VIEIRA, M. J. ; MELO, L. F. Intrinsic Kinetics of biofilms formed under turbulent flow and low substrate concentrations. **Bioprocess Engineering**. n. 20, p. 369-375, 1999.

WESTERMEYER, W. E. Oil spill response capabilities in the United States. **Environmental Science & Technology**.. v. 25, p. 196-200, 2001.

WLODZIMIERZ, S. Treatment of refinery wastewater in a three-phase fluidized bed bioreactor with a low density biomass support. **Biochemical Engineering Journal**. n. 15, p. 1-10, 2003.

ZHANG, F. M. et al. Decolourization of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus. **Water Research**. v. 33, n. 4, p. 919-928, 1999.