UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes

Bianca de Souza Manhães de Azevedo

Rio de Janeiro
2008

UTILIZAÇÃO DA FIBRA DA CASCA COCO VERDE COMO SUPORTE PARA A FORMAÇÃO DE BIOFILME VISANDO O TRATAMENTO DE EFLUENTES

Bianca de Souza Manhães de Azevedo

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:
Prof. Dra. Selma Gomes Ferreira Leite
Dr. Luis Gonzaga Santos Sobral

EQ / UFRJ
Rio de Janeiro
2008

Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes

BIANCA DE SOUZA MANHÃES DE AZEVEDO

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade do Brasil - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

_____

Profa. Dra. Selma Gomes Ferreira Leite

_____

Prof. PhD. Luis Gonzaga dos Santos Sobral

_____

Prof. Dra. Magali Christe Cammarota

_____

Prof. Dr. Gustavo Adolfo S. Pinto

_____

Prof. Dr. Vicente Paulo de Souza

Rio de Janeiro

28 de Maio de 2008

Azevedo, Bianca de Souza Manhães
Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes / Bianca de Souza Manhães de Azevedo. -- Rio de Janeiro: UFRJ/Escola de Química, 2008.
xx, 121 p. : il.
Orientadores: Selma Gomes Ferreira Leite e Luis Gonzaga dos Santos Sobral
Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ Escola de Química/Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2008.
1. Fibra da Casca de Coco. 2. Efluente. 3. Cádmio – Tese . I. Título. II. Dissertação (Mestrado -UFRJ/ EQ).

"A vida é a arte de tirar conclusões
suficientes de dados insuficientes"
Luís Fernando Veríssimo

DEDICATÓRIA

A minha família e ao meu noivo,
que sempre estiveram ao meu
lado, me dando força e me
apoiando.

AGRADECIMENTOS

- A Deus que sempre esteve ao meu lado e me permitiu chegar até aqui.
- Aos meus pais e irmão que sempre estiveram ao meu lado nos momentos alegres e nos momentos mais difíceis, sempre me apoiando em todas as decisões que eu tomei.
- Ao meu noivo Junior, que esteve sempre ao meu lado compreendendo minhas mudanças de humor na reta final, provando a cada dia seu amor por mim.
- A Dra. Andréa Rizzo que me ajudou em todas as horas, que me fez crescer como pessoa e como profissional, sem ela eu não teria conseguido.
- Aos meus orientadores, Dra. Selma Gomes Ferreira Leite e Dr. Luis Gonzaga dos Santos Sobral, pela orientação e por sempre estarem disponíveis para me ajudar. Obrigada por tudo.
- À minha amiga-irmã Priscilla, te adoro!!!
- Aos meus grandes amigos da UFF, que estão comigo até hoje, sei que posso sempre contar com vocês: Alyne, Patrícia, Sabrina, Renata, Clenilson, Claudinha, Hugo, Rafael Almada, Telma.
- As amizades sinceras que eu conquistei ao longo do mestrado e que dividiram comigo as alegrias e as angústias: Ricardo e Graziela e Camilo.
- Aos meus queridos amigos do CETEM: Gisele, Juan, Marion, Yaci, Felipe Duarte, Rodnei, Michel Passos, Gustavo, Acacia, Pedro, Tatiane, Paula Baptista, Paula Aragão, Débora Monteiro, Débora Sanchez, Hugo, Luiz Felipe, Tayra, Junior, Jorginho, Marcia, Renata Barreto, Jorge Luiz (JL), Michel, Rodrigo.
- A minha amiga que foi meu braço direito, esquerdo e minhas duas pernas, sem você não teria conseguido realizar nem metade dos meus experimentos. Muitíssimo obrigada Dani (Danielle Reichwald).
- À amiga que eu conquistei e que sempre esteve disposta a me ajudar no que eu precisasse, que quebrou todos os meus galhos sempre me apoiando. Obrigada Moniquinha, você é 1000!!
- Diego meu amigo obrigada por todo apoio que você me deu, por toda ajuda, principalmente, em estatística viu!!
- À Carolina por toda ajuda na realização das análises de DQO e DBO. Muito Obrigada!!

- Ao Dr. Ronaldo Luiz Correa dos Santos, Coordenador de Processos Metalúrgico e Ambientais do CETEM/MCT, que sempre se mostrou solícito.
- Aos pesquisadores Liliana e Flávio Lemos, obrigada pelo apoio e pelas caronas!!
- A pesquisadora Claudia Cunha, que me auxiliou nos momentos finais.
- Ary e Grace obrigada por toda ajuda, por todas as borrachinhas!!.
- Aos Professores Oswaldo e Denise da UNESP – Araraquara- por terem me recebido tão bem e me auxiliado na análise de MEV
- A todos dos serviços gerais em especial ao Seu Vicente.
- Aos colaboradores que me ajudaram nas coletas: Julio Lemos, Denilson Adriano e José Gregório.
- A toda equipe da COAM, pelas análises realizadas.
- À Dra Magali Cammarota, por ter cedido o espaço em seu laboratório para que eu pudesse realizar minhas análises e a Dra Eliana Flávia pela ajuda na implantação da metodologia de quantificação microbiana.
- A todos da oficina e da piloto em especial ao Mario (Bola).
- A aluna de iniciação científica Carolina pela ajuda nas análises.
- Ao CETEM em especial a todos do CPMA que acompanharam toda a minha trajetória.
- Aos técnicos do Laboratório de Tecnologia Ambiental Leandro e Suzana.
- Aos funcionários do CETE e do LEMA pela ajuda nas coletas
- À Escola de Química pela excelência dos professores.
- A Embrapa Agroindústria Tropical pelo fornecimento da fibra de coco.
- À Noemia do CCS pela realização das análises de MEV
- A direção do CETEM pela infraestrutura oferecida para que eu pudesse realizar meus experimentos

RESUMO

Azevedo, Bianca de Souza Manhães de**. Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para formação de biofilme visando o tratamento de efluentes.** Orientadores: Selma Gomes Ferreira Leite e Luis Gonzaga Santos Sobral. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências).

Diferentes tecnologias vêm sendo empregadas no tratamento de efluentes tanto industriais quanto domésticos. Pode-se destacar na biotecnologia ambiental a utilização de suportes para adesão de microrganismos e formação de biofilme com capacidade para remover poluentes orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes. Por este motivo, o estudo acerca de novos tipos de suporte para crescimento de biofilme tem sido amplamente realizado empregando materiais como: polímeros, cerâmicas, pedra brita, casca de arroz e casca de coco, destacando-se, esse último, como um material promissor, visto que é um resíduo de baixo custo e encontrado com facilidade.

Outra questão ambiental importante é a contaminação por efluentes com metais pesados. Os despejos de efluentes industriais constituem as principais fontes de contaminação das águas dos rios. Neste cenário, é importante ressaltar a contribuição das indústrias mínero-metalúrgicas no descarte de resíduos contendo, principalmente, cádmio entre outros metais pesados.

No presente estudo foram realizados 4 testes em colunas de acrílico recheadas com fibra de coco, sendo as mesmas alimentadas apenas com o afluente coletado no Centro de Tratamento Experimental de Esgoto (CETE-UFRJ) e com o mesmo artificialmente contaminado com cádmio (10 mg/l). Foram realizadas análises de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), fosfato e/ou fósforo, nitrogênio amoniacal e/ou nitrogênio kjeldahl total (NKT) e nitrato, tanto no afluente quanto no efluente. Foi, também, realizada a quantificação microbiana do biofilme formado sobre a fibra e análises, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e fluorescência de raios-X da fibra de coco.

O sistema proposto apresentou desempenho satisfatório com relação à remoção de DQO e DBO, em ambos os sistemas, com e sem a presença do metal, obtendo-se 70% e 65% para a remoção de DQO nas colunas sem e com cádmio, respectivamente; e 60% de remoção de DBO em ambas as colunas. Os valores de concentração obtidos, para esses parâmetros (70mg/L e 76mg/L de DQO no efluente sem e com esse metal, respectivamente, e 35mg/L e 36mg/L de DBO no efluente sem e com cádmio, respectivamente), estão dentro do limite de descarte estabelecido pela legislação ambiental. Não houve remoção significativa dos nutrientes analisados, havendo a necessidade de um tratamento posterior para a remoção dos mesmos. Com relação à remoção de cádmio (56%, representando 2,0mg/L de cádmio no efluente), esta não foi suficiente para atender a legislação para o descarte. No entanto, outros testes devem ser realizados para confirmação da cinética envolvida nesse processo.

ABSTRACT

Azevedo, Bianca de Souza Manhães de**. The Use of green coconut shell fiber as support to the formation of biofilm for effluents treatment.**

Supervisors: Selma Gomes Ferreira Leite and Luis Gonzaga Santos Sobral. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008. Dissertation (Master of Science).

Different technologies have been used for treating industrial and domestic wastewater. One can emphasize on environmental biotechnology the use of supports for adhesion of microrganismos and biofilm growth with capacity to remove pollutants so as to treat wastewater, as it also has the capacity to remove organic and inorganic pollutants-bearing wastewater. For this reason, the study about new kinds of supports for the biofilm to grow have been widely used, such as: polymer, ceramic, crushed stone, rice husk and coconut husk, emphasizing the last one as a promising material, as it is low cost and very easily to find waste.

Another very concerning environmental problem is the contamination of wastewater with heavy metal. The dumping of industrial wastewater are the main sources of river water contamination. In this scenario, it is important to point out the contribution of the Mineral and Metallurgical sectors on disposing waste containing mainly cadmium and others heavy metals.

In the present study, 4 tests were accomplished using Perspex glass columns filled with coconut fibber, being them fed only with wastewater from the Centre of Experimental Sewer Treatment (CETE-UFRJ), and artificially contaminated with cadmium. The analysis of COD (chemical oxygen demand), BOD (biochemical oxygen demand), phosphate and/or phosphorus, ammonium nitrogen, and/or total kjeldahl nitrogen (TKN), and nitrate had been made. It was, also, accomplished the microbial quantification of the biofilm formed on the fibber, and analyses of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, X-ray fluorescence of the coconut fibber.

The proposed system has presented a satisfactory performance regarding the removal of COD and BOD in both systems, with and without the presence of cadmium, removing 70% and 65% of COD, for the columns with and without cadmium, respectively, and 60% of BOD removal on both columns. The value of

concentration obtained for those parameters (70mg/L and 76mg/L of COD on the wastewater with and without the metal, respectively, and 35mg/L and 36mg/L of BOD for the wastewater with and without metal, respectively), are within the safer disposal limit established by the Brazilian environmental legislation. As there was no significant removal of the analyzed nutrients, a further treatment is necessary for their removal. With regards to cadmium removal (56%, representing 2.04mg/L of cadmium in wastewater), it wasn't obtained the maximum concentration permitted by the legislation for disposing such effluent. However, further tests must be accomplished to confirm the kinetics involved in that process.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AF – Afluente
AFCD - Afluente Contaminado com Cádmio
BF – Biofiltro com Meio Granular
CETE – Centro Experimental de Tratamento de Esgoto (UFRJ)
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
COAM – Coordenação de Análises Minerais
COT – Carbono Orgânico Total
COV –Carga Orgânica Volumétrica
CPMA – Coordenação de Processos Mínero-Metalúrgicos e Ambientais
DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
DRX – Difração de Raios-X
EF – Efluente
EFCd – Efluente Contaminado com Cádmio
ETE – Estação de Tratamento de Esgotos
FBA - Filtro Biológico Aerado Submerso com Leito Estruturado
FRX – Fluorescência de Raios-X
SS – Sólidos Sedimentáveis
SST – Sólidos Suspensos Totais
TRH - Tempo de Retenção Hidráulico
UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor
UFC – Unidade Formadora de Colônias

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1	Caracterização química da casca de coco verde	38
Tabela 2	Caracterização química da fibra de coco	39
Tabela 3	Composição físico-química do esgoto afluente do CETE	55
Tabela 4	Composição do meio tsa	67
Tabela 5	Absorção de água	70
Tabela 6	Densidades da Fibra e Pó de Coco	71
Tabela 7	Padrões de lançamento de efluente para DBO e SST segundo A DZ-215.R-4.7	93
Tabela 8	Composição química da fibra após o tratamento com efluente contaminado com cádmio.	100

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1	Processos biológicos Aeróbios x Anaeróbios	6
Figura 2	Tanque de lodo ativado	7
Figura 3	Esquema de um sistema de lagoa aerada	9
Figura 4	Filtro Biológico	11
Figura 5	Fluxograma do funcionamento de um filtro biológico de baixa carga	13
Figura 6	Fluxograma de funcionamento de uma estação de tratamento utilizando um filtro biológico de alta carga	14
Figura 7	Fluxograma de funcionamento de uma estação de tratamento utilizando um biofiltro aerado submerso	16
Figura 8	Exemplo de biodiscos utilizados em tratamento de efluentes	17
Figura 9	Fluxograma de funcionamento de uma estação de tratamento utilizando biodiscos	18
Figura 10	Exemplos de biofilmes analisados por diferentes técnicas	23
Figura 11	MEV da matiz polimérica, 2- MET da matriz polimérica	25
Figura 12	Representação das etapas da formação de um biofilme	27
Figura 13	Coco Verde	37
Figura 14	Esquema do processamento do coco verde realizado pela embrapa.	47
Figura 15	Teste de absorção de água para fibra e pó de coco	49
Figura 16	Determinação da alteração de volume do pó e fibra de coco	50
Figura 17	Microscópio Eletrônico De Varredura	53
Figura 18	Metalizador	53
Figura 19	Tanque de coleta do CETE	55
Figura 20	Bombonas de Coleta	56
Figura 21	Desenho esquemático da coluna de acrílico, contendo	57

	dimensões.	
Figura 22	Sistema de Colunas (A E B) utilizadas no tratamento proposto	58
Figura 23	Bombonas de alimentação e recolhimento	58
Figura 24	Espectro de Infravermelho.	72
Figura 25	Micrografias da fibra de coco em diferentes ampliações (A-100, B-500, C-1000, D-2000 vezes)	73
Figura 26	Concentrações de DQO Medidos durante o tempo de operação do sistema	74
Figura 27	Eficiência de remoção De DQO.	76
Figura 28	Acompanhamento da concentração de nitrato ao longo do experimento	78
Figura 29	Acompanhamento da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do experimento	79
Figura 30	Acompanhamento da concentração de fosfato ao longo do experimento	80
Figura 31	Avaliação da utilização do Tween-80 na quantificação microbiana a partir do biofilme	82
Figura 32	Avaliação do uso do ultra-som na quantificação microbiana a partir do biofilme	83
Figura 33	Quantificação microbiana ao longo dos experimentos	84
Figura 34	Concentrações de fósforo ao longo do tempo	85
Figura 35	Monitoramento da concentração de nitrogênio durante o experimento.	87
Figura 36	Concentrações de DQO medidas ao longo do 3º Teste	88
Figura 37	Eficiência de remoção de DQO.	90
Figura 38	Concentrações de DBO medidas ao longo do 3º Teste	92
Figura 39	Eficiência de remoção de DBO ao longo do tempo	94

Figura 40	Micrografias do biofilme formado sobre a fibra de coco (A - Fibra pura sem biofilme, B,C e D – fibra recoberta com biofime em diferentes ampliações)	95
Figura 41	Micrografias do biofilme formado sobre a fibra de coco (A e B – fibra recoberta com biofilme + cádmio em diferentes amplições)	97
Figura 42	DRX da fibra de coco tratada com efluente contaminado com cádmio	98
Figura 43	FRX da fibra de coco tratada com cádmio	99
Figura 44	Concentração de cádmio ao longo do tempo.	101
Figura 45	Concentração de cádmio ao longo do 4°Teste	103
Figura 46	Micrografias da fibra com biofilme submetida à solução de cádmio (fibra + biofilme + cádmio)	105
Figura 47	Fibra de Coco sem biofilme submetida ao contato com uma solução de cádmio (fibra + solução de cádmio)	106

SUMÁRIO

			Pág.
1		**INTRODUÇÃO**	***1***
2		**OBJETIVOS**	***3***
	2.1	Objetivo geral	*3*
	2.2	*Objetivos específicos*	*3*
3		**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	***4***
	3.1	Tipos de sistemas de tratamento aeróbio	*6*
	3.1.1	*Lodo ativado*	*7*
	3.1.2	*Lagoas aeradas*	*9*
	3.1.3	*Reatores aeróbios com biofilme*	*10*
	3.2	*Biofilme*	*20*
	3.2.1	*Definição*	*22*
	3.2.2	*Técnicas de identificação da composição microbiana presente em biofilmes*	*23*
	3.2.3	*Formação do biofilme*	*26*
	3.2.4	*Caracterização*	*28*
	3.2.5	*Quantificação do biofilme*	*28*
	3.3	*Metais pesados*	*29*
	3.3.1	Cádmio	*31*
	3.3.2	*Uso de suportes na remoção biossorção de metais*	*33*
	3.4	O Coco	*36*
	3.4.1	*Característica da Fibra de Coco*	*38*
	3.4.2	*Vantagens da utilização da Fibra de Coco*	*40*
	3.4.3	*A casca de coco como resíduo*	*43*
	3.4.4	*Uma nova alternativa para a utilização da fibra da casca de coco verde*	*44*
4		**MATERIAIS E MÉTODOS**	***47***
	4.1	Fibra e Pó da Casca de Coco verde empregado nos experimentos	*47*
	4.2	*Avaliação preliminar do comportamento mecânico da fibra e pó de coco*	*48*
	4.2.1	*Absorção de água*	*48*

4.2.2	*Determinação da alteração do volume ocupado pelo material após absorção de água*	*49*
4.2.3	*Teste de resistência mecânica*	*50*
4.2.4	*Densidade da fibra e pó de coco*	*51*
4.3	*Caracterização física da fibra*	*51*
4.4	Efluente	*54*
4.5	Sistema experimental	*56*
4.6	Testes realizados	*58*
4.6.1	*1ºTeste – Experimentos preliminares para verificação da remoção de matéria orgânica*	*58*
4.6.2	*2º Teste- Estabelecimento da metodologia para quantificação do biofilme formado*	*59*
4.6.3	*3ºTeste - Experimentos de remoção de carga orgânica, nutrientes e cádmio*	*60*
4.6.4	*4ºteste - Experimentos de remoção do metal pela fibra de coco com e sem biofilme*	*61*
4.7	Monitoramento do sistema	*62*
4.7.1	*Análise de nitrato*	*64*
4.7.2	*Análise de nitrogênio kjeldahl total (NKT) e nitrogênio amoniacal*	*64*
4.7.3	*Análise de Fosfato e Fósforo Total*	*65*
4.7.4	*Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)*	*65*
4.7.5	*Análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)*	*66*
4.7.6	*Quantificação microbiana*	*66*
4.7.7	*pH*	*67*
4.7.8	*Oxigênio dissolvido (OD)*	*67*
4.7.9	*Sólidos sedimentáveis (SS)*	*67*
4.7.10	*Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*	*68*
4.7.11	*Análise da concentração de cádmio*	*68*
4.7.12	*Difração de Raios X*	*68*
4.7.13	*Análise de Fluorescência de Raios X*	*69*
5	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	***70***
5.1	Avaliação preliminar do comportamento mecânico da fibra e pó de coco.	*70*
5.1.2	*Absorção de água*	*70*
5.1.3	*Determinação da alteração do volume ocupado pelo material após absorção de água.*	*70*
5.1.4	*Teste de resistência mecânica*	*71*

5.1.5	*Densidades da fibra e pó de coco*	*71*
5.1.6	*Caracterização física da fibra*	*72*
5.2	Sistema Experimental	*74*
5.2.1	*1º Teste - Experimentos preliminares para verificar a remoção de carga orgânica*	*74*
5.2.2	*2ºTeste- Estabelecimento da metodologia para quantificação do biofilme formado*	*81*
5.2.3	*3º Teste - Experimentos de remoção de carga orgânica, nutrientes e cádmio.*	*84*
5.2.4	*4º Teste - Experimentos de remoção de metal pela fibra de coco com e sem biofilme*	*103*
6	**CONCLUSÕES**	***108***
7	**SUGESTÕES**	***110***
8	**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**	***111***
ANEXO A	**TABELA**	***119***

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, a geração de esgoto doméstico e industrial tem aumentado consideravelmente. Muitas vezes, essas águas residuais são lançadas diretamente nos rios, contribuindo, cada vez mais, para a poluição do meio ambiente.

Essas águas residuais (efluentes) ao serem despejados nos corpos receptores causam alteração na qualidade da água e, conseqüentemente, aceleram sua deterioração. Historicamente, o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e a possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos dejetos. Um fato preocupante é o aumento das populações e das atividades industriais e o número de vezes que um mesmo rio recebe dejetos urbanos e industriais, abastecendo em seguida uma próxima cidade (RIBEIRO, 2006).

Uma das formas de se minimizar os efeitos danosos desses lançamentos sobre o meio ambiente consiste na remoção dos poluentes, através da implantação de sistemas de tratamento (FIGUEIREDO *apud* SANTOS, 2006).

Existem diversas alternativas para se tratar águas residuais, empregando processos físicos, químicos, biológicos ou a combinação desses. Contudo, quase todas as estações de tratamento de efluentes são concebidas considerando uma etapa baseada em processos biológicos, em ambiente anaeróbio, aeróbio ou anóxico (SANTOS, 2006). As tecnologias envolvendo tratamento biológico de efluentes vêm despontando devido, principalmente, ao baixo custo e alta eficiência de remoção de matéria orgânica.

Os processos biológicos são métodos de tratamento em que a remoção da matéria orgânica ocorre por meio da ação de microrganismos que promovem a oxidação dos materiais biodegradáveis. Tais processos procuram

reproduzir, em espaços predefinidos, racionalmente projetados e economicamente justificáveis, os fenômenos biológicos observados na natureza. A matéria orgânica complexa é transformada em substâncias simples, como sais minerais, gás carbônico e outros, caracterizando, assim, o fenômeno da autodepuração (JORDÃO e PESSÔA, 1995; VON SPERLING, 1996). Segundo Mendonça *apud* Santos (2006), os processos biológicos, aeróbios e anaeróbios, são amplamente empregados em sistemas de tratamento de efluentes. Em cada processo, há diferenças quanto ao crescimento microbiano (disperso ou aderido); quanto ao fluxo (contínuo ou intermitente) e quanto à hidráulica (mistura completa, fluxo pistonado ou fluxo arbitrário).

Quanto aos processos aeróbios, a evolução dos materiais suportes adotados para crescimento dos biofilmes em reatores aeróbios possibilitou um grande avanço a estes sistemas, melhorando o desempenho hidrodinâmico, a transferência de oxigênio e a capacidade de aplicação de alta matéria orgânica por volume de material suporte. Por esse motivo o estudo acerca de novos tipos de suporte para crescimento de biofilme tem sido amplamente estudado.

Neste trabalho, destaca-se o estudo da utilização da fibra da casca de coco como um material suporte para adesão de microrganismos e formação de biofilme, visto que é um resíduo de baixo custo e elevada disponibilidade. Ressaltando, que não há na literatura qualquer trabalho que utilize a fibra da casca de como verse como suporte com esta finalidade.

2. OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Avaliar a aplicabilidade da fibra de coco verde como suporte à formação de biofilme em um reator biológico de tratamento de efluente para a remoção de demanda química de oxigênio, bem como de metal pesado.

2.2- Objetivos Específicos

- Avaliar a formação do biofilme em fibra de coco verde;
- Investigar a remoção de matéria orgânica em termos de demanda bioquímica de oxigênio e a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo);
- Avaliar a remoção de metal pesado – Cádmio;
- Monitorar o crescimento microbiano na fibra de coco e a concentração de sólidos sedimentáveis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos processos de tratamento aeróbio (oxidação biológica aeróbia), as bactérias utilizam o oxigênio molecular como aceptor final de elétrons, gerando CO_2, H_2O e NH_3. A matéria orgânica presente em efluentes, nesse caso, é decomposta pela ação dessas bactérias existentes no próprio efluente, transformando-as em substâncias estáveis, ou seja, substâncias orgânicas solúveis dão origem a substâncias inorgânicas solúveis. Em condições naturais, a decomposição aeróbia necessita três vezes menos tempo que a anaeróbia e dela resultam gás carbônico, água, nitratos e sulfatos. Já nos processos de tratamento anaeróbio (oxidação anaeróbia) o gás carbônico (CO_2), o nitrato (NO_3^-) e o sulfato (SO_4^{2-}) são utilizados como aceptores finais de elétrons, gerando CH_4, CO_2, H_2S, NH_3 e H_2O. Há que se considerar, ainda, as bactérias facultativas que se desenvolvem, tanto na presença quanto na ausência de oxigênio livre (GRAU *apud* SANTOS, 2006).

O Quadro 1, a seguir, apresenta as vantagens e desvantagens dos processos aeróbios e anaeróbios de tratamento biológico de efluentes.

Quadro 1- Vantagens e desvantagens dos processos de tratamentos de efluentes.

Processos Aeróbios	Processos anaeróbios
VANTAGENS	
- bem estabelecidos.	- baixa produção de lodo.
- há muito conhecimento sobre seu funcionamento.	- baixo custo de investimento e operacionais.
- robustos, suportam variações de carga orgânica volumétrica (COV), e pequenas variações de pH e temperatura.	- geração de metano podendo ser utilizado no tratamento de efluentes concentrados.
- remoções de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de até 95%.	- grande difusão na indústria de cerveja, refrigerantes, processamento de legumes e frutas, fecularias, açúcar e álcool.
DESVANTAGENS	
- elevada geração de lodo	- baixa remoção de DBO e Demanda Química de Oxigênio (DQO), sendo necessário um polimento.
- alto custo de investimento e operação.	- susceptível às variações de COV, pH e temperatura.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO, 1997; VON SPERLING, 1997.

No Quadro 1 pode-se destacar como vantagem do processo aeróbio a alta remoção de matéria orgânica diferentemente do que ocorre nos sistemas anaeróbios. Nos sistemas anaeróbios destaca-se a produção de biogás.

A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, as diferenças entre os tratamentos aeróbio e anaeróbio, principalmente no que diz respeito à conversão da matéria orgânica inicialmente presente no efluente.

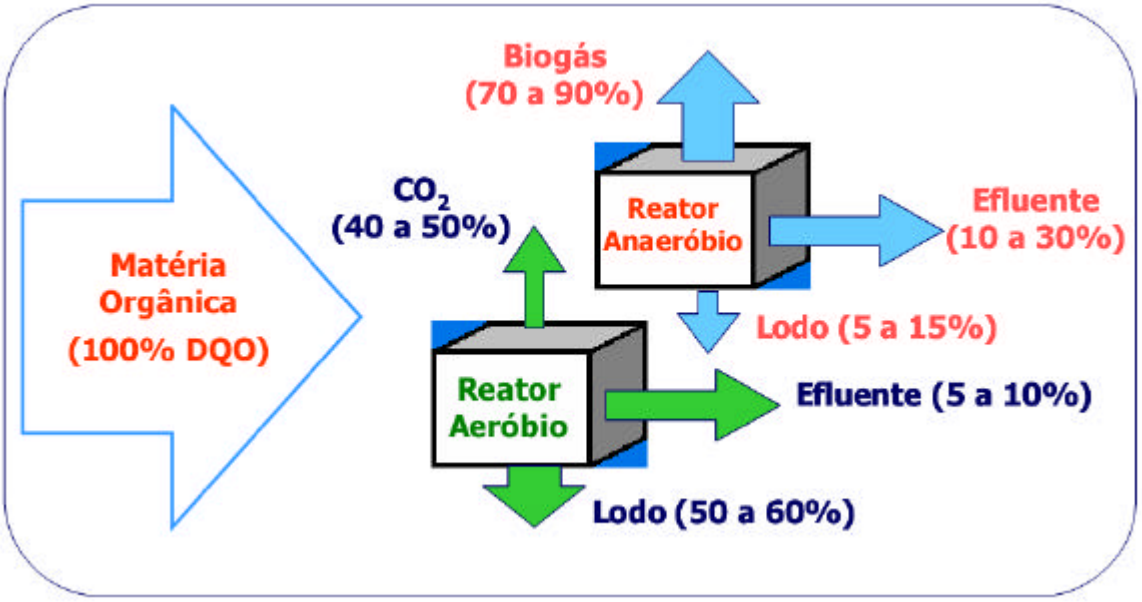

Figura 1- Processos biológicos aeróbios x anaeróbios (Fonte: Adaptado de VON SPERLING, 1997, CHERNICHARO, 1997).

Em ambos os tratamentos, aeróbio e anaeróbio, para propiciar condições adequadas à microbiota envolvida no tratamento da água residual, especial atenção deve ser dada aos fatores ambientais e aos parâmetros de projeto. Fatores como pH, temperatura, concentração de nutrientes e concentração de substrato, influenciam no desenvolvimento dos microrganismos. Parâmetros como tempo de retenção celular, tempo de retenção hidráulica, relação alimento/microrganismo e a configuração do sistema têm grande importância na concepção da estação de tratamento de efluentes (MENDONÇA *apud* SANTOS, 2006).

Devido ao enfoque do presente trabalho ser a utilização da casca de coco em processos aeróbios, serão discutidos, neste texto, apenas sistemas aeróbios de tratamento de efluentes.

3.1. Tipos de sistemas de tratamento aeróbio

Existem diferentes tipos de sistemas de tratamento aeróbio de efluentes, entre eles o sistema de lodos ativados, lagoas aeradas e de estabilização,

biofiltros, reatores de leito fluidizado dentre outros. Nesse trabalho serão detalhados alguns tipos de tratamento.

3.1.1. Lodo Ativado

O sistema de lodos ativados pode ser definido como um sistema de tratamento no qual uma parte da massa biológica que cresce e flocula é continuamente recirculada e colocada em contato com o despejo líquido afluente ao sistema, em presença de oxigênio molecular (Figura 2). O oxigênio é normalmente proveniente de bolhas de ar introduzido a mistura sob condições de turbulência, por aeradores mecânicos de superfície ou outros tipos de equipamentos de aeração - sopradores (ROMÃO *et al*, 2003).

Figura 2- Tanque de lodo ativado (Fonte: foto tirada Centro Experimental de Tratamento de Esgoto - UFRJ).

Tais sistemas podem operar continuamente ou de forma intermitente, e quase não produzem maus odores, insetos ou vermes. A eliminação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) alcança de 85 a 98% e a de patogênicos de 60 a 90% em um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 a 8h. A instalação requer área reduzida, mas envolve a necessidade de diversos equipamentos (aeradores, elevatórias de recirculação, raspadores de lodo, decantadores, etc.). Por ser o sistema que garante uma boa eficiência com uma menor demanda de espaço, na maioria dos casos, é o sistema mais utilizado no setor alimentício, porém envolve um custo de implantação e operação elevado, devido ao grau de mecanização e consumo de energia, necessários para movimentação dos equipamentos. Necessita de tratamento para o lodo gerado, bem como sua disposição final (VON SPERLING, 1997).

Tem sido utilizado um tratamento combinado de lodo ativado com carvão ativado utilizando um efluente proveniente do decantador primário da Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI) da Bayer, Belford Roxo, RJ (COSTA, 2003). O autor obteve como resultado a remoção de matéria orgânica, reduções na demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 87 e 98%, respectivamente. Adicionalmente foi obtida uma redução de 90% na concentração total de fenóis, 92% de redução na concentração de $N\text{-}NH_4$ e 52% de redução de fósforo total.

Foram, também, avaliados parâmetros operacionais que teriam maior impacto sobre a eficiência de remoção de DQO na unidade de Lodos Ativados, realizando um estudo de simulação tomando como variáveis os dados reais da estação de tratamento de esgoto (ETE), de uma indústria de química fina, coletados ao longo de um ano de operação, (RIBEIRO, 2006). Nesse estudo, foi verificado que os parâmetros temperatura e oxigênio dissolvido apresentaram influência marcante no desempenho da ETE. O autor reportou que esta influência está associada aos períodos de elevadas temperaturas ambientais, quando o reator biológico operou com temperaturas próximas de 40ºC, apresentando baixa eficiência de remoção de DQO. Outros parâmetros, como

vazão do afluente, DQO do afluente e, em menor grau, volume do tanque de aeração, também apresentaram influência sobre a DQO do efluente. O objetivo do trabalho foi então confirmar que a estabilidade operacional é um fator importante em sistemas de lodos ativados. Uma planta piloto foi construída no local e monitorada durante 4,5 meses com o máximo controle possível sobre as variáveis operacionais, mantendo a concentração de oxigênio dissolvido em torno de 2 mg/L. Foi estudado pelo autor quatro tempos de retenção hidráulica (TRH) - 24, 48, 72 e 96 h, onde foi verificado um aumento na eficiência de remoção de DQO, até o TRH de 72h, de 70%.

3.1.2. Lagoas Aeradas

As lagoas aeradas são sistemas de tratamento em que a aeração mecânica ou por ar difuso é usada para suprir a maior parte do oxigênio necessário, sendo, a oxigenação geralmente realizada com auxílio de aeradores superficiais ou equipamentos para insuflação de ar comprimido (Figura 3). A agitação deverá ser suficiente para manter a massa biológica em suspensão, de modo a evitar sua decantação em qualquer área da lagoa (ROMÃO *et al*, 2003).

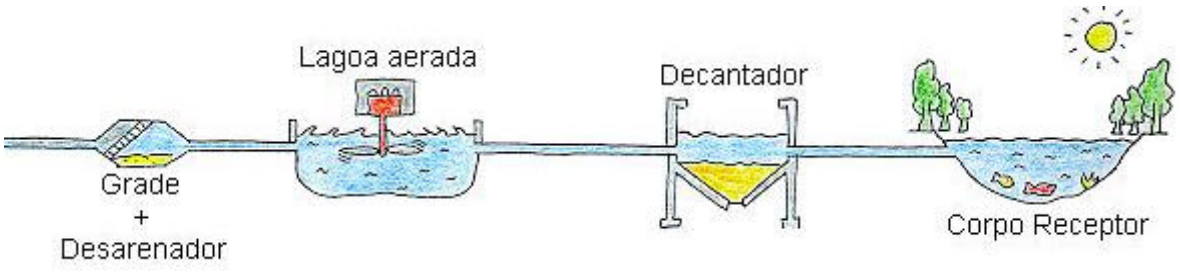

Figura 3 - Esquema de um sistema de Lagoa Aerada para o tratamento de esgoto doméstico (Fonte: http://www.itacreto.com.br/index_arquivos/image433.gif).

O efluente bruto, após gradeamento e decantação primária, é introduzido na lagoa para degradação da matéria orgânica. A população

microbiana é semelhante a do processo de lodos ativados e a remoção do DBO é função do período de aeração, da temperatura e da natureza do esgoto (ROMÃO *et al*¸ 2003). Os sólidos e as bactérias sedimentam, indo para o lodo do fundo, ou são removidos em uma lagoa de decantação secundária. O processo tem pouca liberação de maus odores, sendo a eficiência de remoção de DBO de 70 a 90% e na eliminação de patogênicos de 60 a 99%. Requerem uma área menor do que os sistemas naturais, porém ocupam mais espaço que os demais sistemas mecanizados. Em períodos entre 2 a 5 anos é necessária a remoção do lodo da lagoa de decantação (www.unifra.br/professores).

Um estudo sobre a utilização de uma lagoa aerada de mistura completa seguida de lagoa de sedimentação, quando submetida a variações no tempo de retenção hidráulica foi realizado por Matoso (2005). Nesse trabalho foi analisado o desempenho do sistema lagoa aerada, seguida de lagoa de sedimentação em relação às concentrações efluentes obtidas e eficiências de remoção de DBO, DQO e SST (sólidos em suspensão totais), tomando como padrões de lançamento de efluentes vigentes nos Estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais. Estudou-se três diferentes TRH de 4; 8; 2,4 e 1,4 dias e os resultados mostraram uma eficiência de remoção de DQO (95%), DBO (88%) e SST - (95%) maior para o TRH (4; 8 dias) em relação aos outros TRH estudados. Uma constatação feita pelo autor é que com a redução do TRH há uma perda na qualidade do efluente tratado.

3.1.3. Reatores aeróbios com biofilme

Segundo Von Sperling (2005) existem diferentes tipos de reatores aeróbios com biofilme: Filtros biológicos percoladores (de baixa carga e alta carga), biofiltros aerados submersos, biodiscos e variantes.

3.1.3.1. Filtros Biológicos de baixas e altas cargas

Os Filtros Biológicos para o tratamento de efluente doméstico consistem de um leito de material grosseiro, tal como brita, altamente permeável, no qual se aderem os microrganismos e através dos quais percola o líquido a ser tratado (Figura 4). São construídos com um dreno inferior para coleta do líquido tratado e dos sólidos biológicos que se desprendem do material do leito. Esse sistema de drenagem é importante, tanto para coletar os líquidos já percolados, como para permitir a circulação do ar através do leito. Os líquidos coletados são encaminhados a um decantador, onde os sólidos são separados do efluente final. Em geral, utiliza-se uma decantação primária ou filtração antes do filtro biológico para minimizar problemas de entupimento (CHERNICHARO *et al*, 1997).

Figura 4-Filtro Biológico (Fonte: www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/esg4.htm)

O principal processo de degradação do poluente que chega aos **filtros biológicos** é a oxidação biológica. A matéria orgânica é absorvida na camada biológica, de modo a sofrer a degradação aeróbia nas camadas exteriores. À medida que os organismos crescem a espessura da camada biológica aumenta e o oxigênio não consegue penetrar em todas as camadas, sendo consumido antes de atingir as faces interiores que se comportam anaerobicamente (CHERNICHARO, 1997).

O esgoto que percola o meio filtrante lava o filme microbiano, que o recobre e arrasta consigo os excessos de sólidos e filme microbiano, de modo a haver sempre a substituição de novas camadas biológicas. A maior ou menor retirada de sólidos e formação de novos organismos são funções das cargas hidráulica e orgânica aplicadas. (CHERNICHARO *et al*, 1997).

As condições favoráveis à adsorção da matéria orgânica, das bactérias aeróbias e anaeróbias, e a preservação de ambientes úmidos e ventilação, garantem a oxidação dos compostos, gerando como subproduto gás carbônico (CO_2), ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). As substâncias alcalinas contidas nos esgotos neutralizam os ácidos, transformando-se em sais solúveis em água (*i.e*: carbonatos, nitratos e sulfatos). Parte do gás carbônico permanece em solução ou se desprende para a atmosfera. Os gases acumulados, produzidos nas camadas anaeróbias, provocam a "explosão" de toda a massa biológica agregada ao meio suporte, desprendendo-a, e facilitando o seu arraste pelo fluxo de esgoto (JORDÃO e PESSOA, 1995).

Nos sistemas de filtros biológicos de baixa carga (Figura 5), a quantidade de DBO por unidade de volume do filtro é menor. Com isso a disponibilidade de alimentos é menor, o que resulta na estabilização parcial do lodo, havendo um autoconsumo da matéria orgânica celular e, como conseqüência, uma maior eficiência de remoção de DBO. Porém, essa menor carga de DBO por unidade de superfície do tanque exige uma maior área do filtro comparado ao filtro de alta carga.

Como o lodo gerado nos dencatadores é estabilizado, não há a necessidade de sua digestão separada em digestores de lodo, necessitando, apenas, da etapa de desidratação. Os decantadores primários – para pequenas populações- podem ser do tipo tanque séptico, onde o lodo é também extraído e já estabilizado.

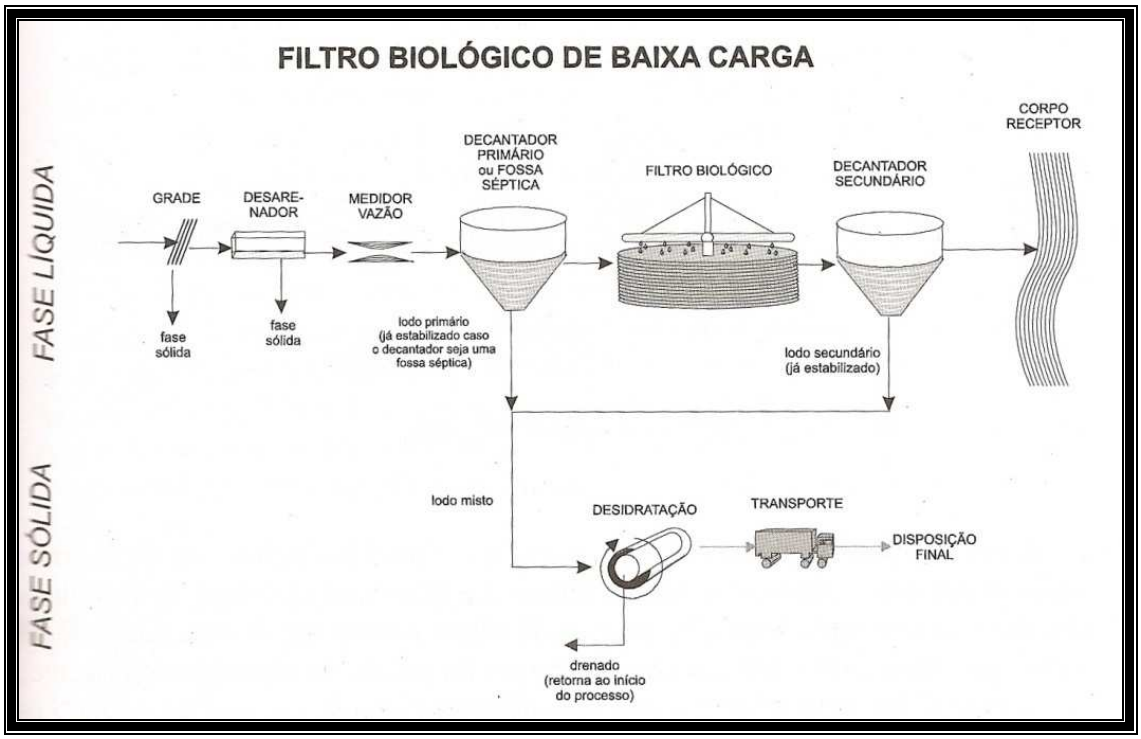

Figura 5 - Fluxograma do funcionamento de um Filtro Biológico de Baixa Carga para tratamento de esgoto (Fonte: VON SPERLLING, 2005).

Os filtros biológicos de alta carga (Figura 6) recebem uma maior carga de DBO por unidade de volume de leito, podendo chegar a 1,80 kgDBO/m^3.dia, por esse motivo o que muda em relação ao filtro de baixa carga é que os requisitos de área são menores. Há uma pequena redução na remoção de matéria orgânica e o lodo não é digerido no filtro, necessitando, assim, de uma etapa de digestão. Uma outra diferença é a necessidade de recirculação do afluente com o objetivo de manter a vazão aproximadamente uniforme durante todo o dia, equilibrar a carga afluente, possibilitar uma nova chance de contato da matéria orgânica afluente e trazer oxigênio dissolvido para o líquido afluente (VON SPERLING, 2005).

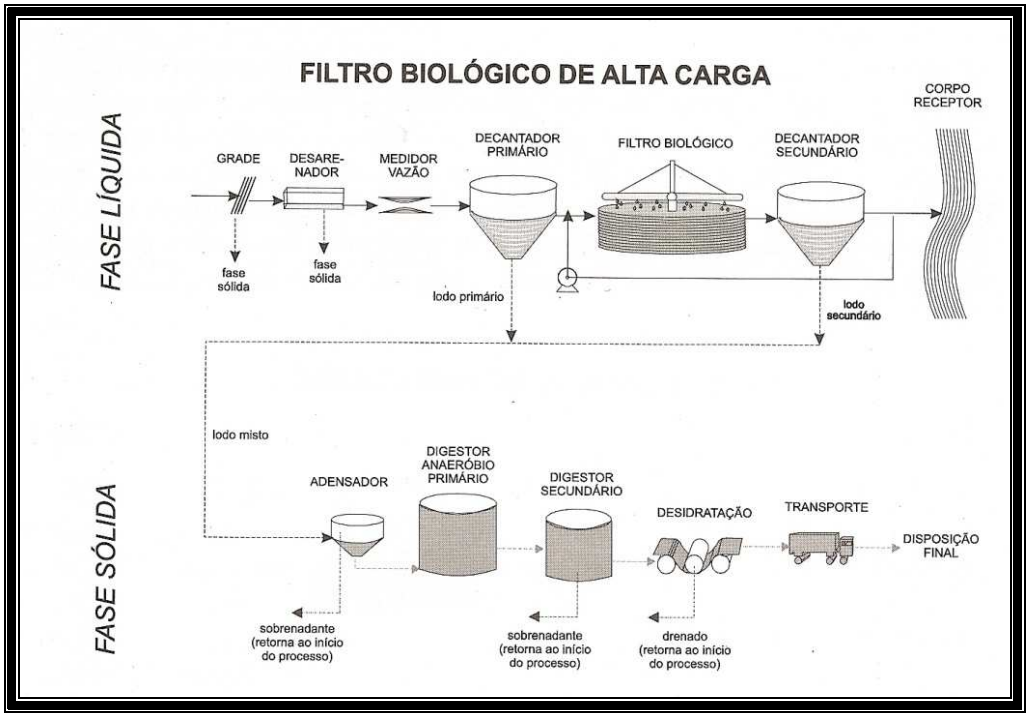

Figura 6 - Fluxograma de funcionamento de uma estação de tratamento de esgoto utilizando um Filtro Biológico de Alta Carga (Fonte: VON SPERLING, 2005).

3.1.3.2. Biofiltros aerados submersos

Esses biofiltros são constituídos por tanques preenchidos com suportes, normalmente porosos, através dos quais o efluente e o ar fluem constantemente; também são chamados de filtros biológicos de fluxo ascendente ou descendente (Figura 7), sendo que quase na totalidade dos processos existentes o meio suporte é mantido sob total imersão do meio aquoso. Esse biofiltro é, portanto, um reator trifásico segundo Von Sperling (2005), sendo essas fases existentes definidas como:

- Fase sólida: composta pelo meio suporte e pelas colônias de microrganismos formadas sobre esse suporte, constituindo, assim, o biofilme;
- Fase líquida: constituída pelo líquido em permanente escoamento através do meio suporte;

- Fase gasosa: formada pela aeração artificial e em reduzida escala, pelos gases e subprodutos da atividade biológica.

O fluxo de ar é sempre ascendente, ao passo que o fluxo de líquido pode ser ascendente ou descendente havendo duas variantes para esse sistema: biofiltro com meio granular (BF) e filtro biológico aerado submerso com leito estruturado (FBA).

Os BFs realizam, no mesmo reator, a remoção de compostos orgânicos solúveis e de partículas em suspensão presente no efluente. O meio granular serve tanto como suporte para crescimento microbiano como um meio filtrante. Há, então, a necessidade de lavagens periódicas, interrompendo a alimentação com o efluente, para eliminar o excesso de biomassa acumulada reduzindo as perdas de carga hidráulica através do meio suporte.

Os FBAs utilizam como suporte os mesmos materiais utilizados nos filtros biológicos percoladores. Como o meio suporte não é granular, diferente do BF, não há retenção de biomassa, havendo, então, a necessidade de decantadores secundários. O fluxo operado pode ser tanto ascendente quanto descendente, sendo o fornecimento de ar realizado através de difusores de bolhas grossas, colocados na parte inferior do filtro e alimentados por sopradores.

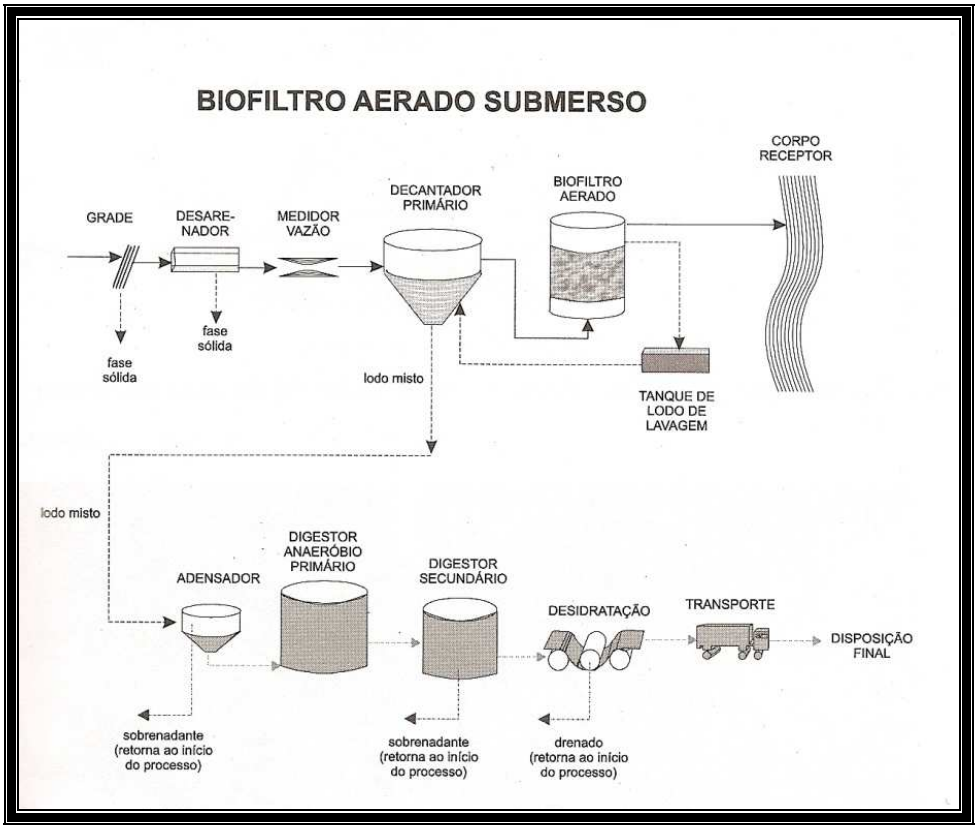

Figura 7 - Fluxograma de funcionamento de uma estação de tratamento de esgoto utilizando um Biofiltro Aerado Submerso (Fonte: VON SPERLLING, 2005).

3.1.3.3. Biodiscos

Esse tratamento é fisicamente diferente dos outros já mencionados. A biomassa cresce aderida a um meio suporte (o biodisco) formando o biofilme. O processo consiste de uma série de discos ligeiramente espaçados, montados num eixo horizontal (Figura 8). Os discos giram vagarosamente, mantendo a cada instante parte da área superficial do disco imersa no efluente e parte exposta ao ar. Os discos são construídos, normalmente, de plástico de baixo peso. À medida que os discos giram a parte exposta ao ar carrega uma película de efluente, permitindo a absorção de oxigênio junto à superfície dos discos. Quando os discos completam sua rotação, o filme formado mistura-se à massa líquida do efluente, trazendo algum oxigênio e misturando-se ao efluente parcial ou totalmente tratado.

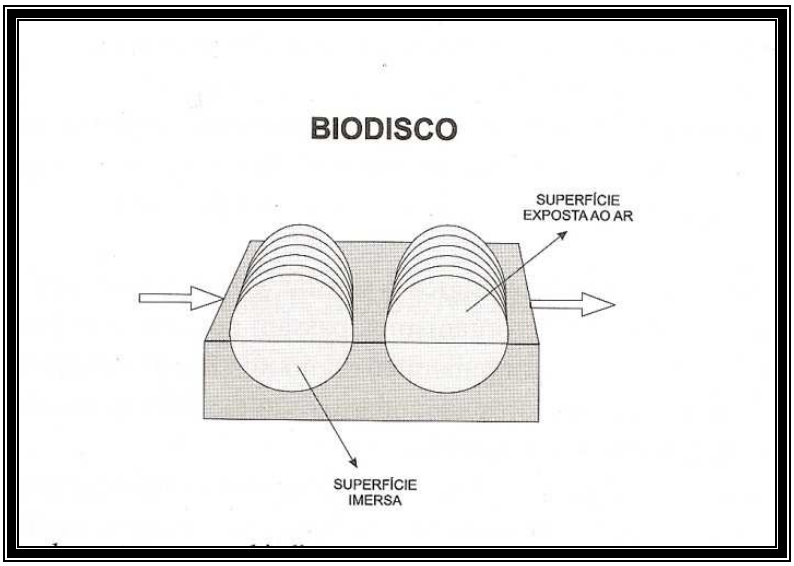

Figura 8-Exemplo de Biodiscos utilizados em tratamento de efluentes (Fonte: VON SPERLLING, 2005).

Quando a massa biológica formada na superfície dos discos (biofilme) atinge uma espessura excessiva, ela se desprende dos discos. Parte desses microrganismos desprendidos é mantida em suspensão no meio líquido devido ao movimento rotacional dos discos, aumentando a eficiência do sistema.

Esses discos têm como finalidade servir de suporte à formação do biofilme, promover o contato do biofilme com o efluente, manter a biomassa desprendida dos discos em suspensão no efluente e promover a aeração do efluente que se junta ao disco em cada rotação e do efluente situado no interior.

O crescimento do biofilme é similar, em conceito, ao filtro biológico, com a diferença que os microrganismos passam através do efluente, ao invés do efluente passar através dos microrganismos, como nos filtros biológicos. Semelhante ao processo desses filtros se faz necessária a utilização de decantadores secundários visando a remoção dos organismos em suspensão. Esse tipo de sistema é utilizado, normalmente, no tratamento de esgoto de pequenas comunidades. O sistema apresenta boa remoção de DBO embora possa apresentar por vezes sinais de instabilidade. Na Figura 9 são apresentadas as etapas do tratamento de esgoto utilizando biodiscos.

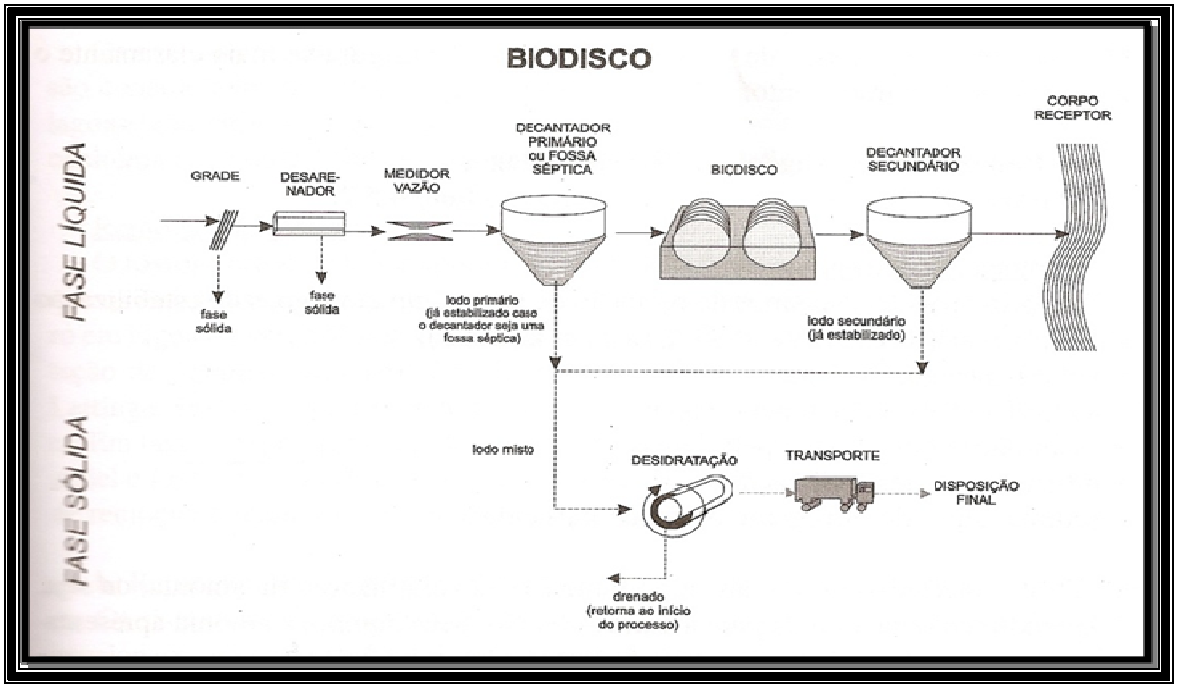

Figura 9- Fluxograma de funcionamento de uma estação de tratamento utilizando Biodiscos para o tratamento de esgoto (Fonte: VON SPERLLING, 2005).

3.1.3.4. Escolha do material suporte para filtros biológicos

A seleção para o enchimento dos filtros biológicos e FBAs (meio suporte) é de fundamental importância no desempenho do processo. Esse material de enchimento deve apresentar as seguintes características segundo Chernicaro *et al* (1997).

- Elevado volume de vazios, visando evitar obstruções pelo crescimento do volume de sólidos e para garantir um adequado suprimento de oxigênio;
- Elevada área superficial, para aumentar a quantidade de microrganismos presentes e aumentar, conseqüentemente, a capacidade de remoção de matéria orgânica;
- Ser estruturalmente forte, para suportar o seu próprio peso e o peso do biofilme que cresce aderido às suas paredes;

- Ser suficientemente leve, para permitir reduções significativas nos custos de obras civis e para permitir construções mais altas que conseqüentemente ocupem menos área;
- Ser biológica e quimicamente inerte;
- Apresentar o menor custo possível por unidade de DBO removida.

No caso específico do tratamento de efluentes, a utilização de suportes para o crescimento de biofilme tem sido uma prática muito aplicada atualmente. Diferentes tipos de suporte vêm sendo utilizados, tais como: suportes plásticos (GEBARA, 1998), espumas cerâmicas (ORTEGA *et al*, 2001), pedra brita entre outros. Os suportes poliméricos permitem um melhor crescimento do biofilme visto que a superfície de contato será maior favorecendo a formação do mesmo.

Gebara (1998), apresentou a importância da utilização de suportes para o crescimento de microrganismos para formação de biofilme, visto que foi estudada a diferença dos percentuais de remoção de DQO e DBO com a utilização de quantidades diferentes de suporte, no caso redes de plástico. O autor verificou que utilizando uma maior quantidade de redes de plástico como suporte, melhor foi o resultado encontrado, pois maior foi a superfície de contato, favorecendo o crescimento microbiano. Com relação à DQO, houve uma remoção de até 97% e para a DBO de até 98% de remoção.

Trabalhos recentes ressaltam a vantagem de se utilizar materiais fibrosos como suporte, devido à maior facilidade de fixação dos microrganismos nesse tipo de material melhorando, assim, a biodegradação dos poluentes e conferindo uma maior estabilidade do biofilme formado (SHIM *apud* HADJIEV *et al*, 2006).

Shim (2001) reportou em seu trabalho a utilização de dois biorreatores de leito fibroso para a degradação de efluentes contendo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno), utilizando uma cultura de células de *Pseudomonas putida e Pseudomonas fluorescens* imobilizadas nos reatores acima mencionados. Os biorreatores consistiam de uma coluna de vidro de 45 cm de comprimento com 5cm de diâmetro com um volume útil de 400mL

(reator 1) e o outro com 510mL (reator 2). O recheio dos biorreatores (suporte para crescimento microbiano) consistia de algodão fixado em malhas de aço. Foram estudados diferentes TRH (tempo de retenção hidráulico), de 0,8 a 24h e concentração dos poluentes que variou de acordo com cada poluente analisado. Primeiramente, ambos os reatores, foram operados com uma solução salina de tolueno (500ppm) como única fonte de carbono e adicionou-se, em seguida, 20mL do inóculo microbiano.

A cinética do processo foi estudada quando havia uma turvação da solução no reator que indicava uma alta densidade celular. Após essa adaptação, no reator 1 foi realizado o estudo de degradação do benzeno e tolueno a fim de se verificar o melhor TRH para a degradação do BTEX. Analisou-se, então, primeiramente a degradação do benzeno por 4 meses; após esse tempo verificou-se a degradação do tolueno. De posse desses resultados o autor conduziu experimentos, em ambos os reatores, com a solução contendo a mistura dos compostos orgânicos na concentração de 150mg/L para cada composto. Foi verificado um crescimento microbiano de até 15,4mg/L e a morfologia microbiana do biofilme formado sobre o suporte fibroso foi verificada através do MEV (microscopia eletrônica de varredura). A completa mineralização do BTEX foi obtida no TRH de 18h com uma taxa de 100 mg/L/h. Os resultados demonstram a eficiência na degradação de compostos tóxicos utilizando-se um reator de leito fibroso ratificando a eficiência de suportes fibrosos.

3.2. Biofilme

Dentre as tecnologias existentes para o tratamento de efluentes anteriormente citadas, pode-se destacar a utilização de processos baseados na formação de biofilme, devido à alta capacidade de adaptação do mesmo sob condições de estresse, além do baixo custo de implantação, manutenção e operacionalização, alta remoção de matéria orgânica e patógenos (SINGH, 2006).

Sistemas que empregam biofilmes têm sido muito utilizados no tratamento de água por mais de um século (ATKINSON *apud* LAZAROVA e MANEN, 1995). Porém, somente no início dos anos 80, as vantagens deste tipo de bioprocesso tornaram-se foco de interesse para um número considerável de pesquisadores, não só no campo do tratamento de efluentes, mas também em muitas outras áreas da biotecnologia. Atualmente, um grande número de projetos de pesquisa está sendo conduzido em reatores com biofilme para a produção de substâncias bioativas, para culturas de células animais e vegetais, produção de água potável e no tratamento de efluentes.

Uma grande vantagem do biofilme é a influência positiva de superfícies sólidas na atividade bacteriana observada há 50 anos por ZoBell apud LAZAROVA (1995) e confirmado por outros pesquisadores (LAZAROVA, 1995). Existe uma considerável discussão sobre o mecanismo, direto ou indireto, que induz à maior atividade da biomassa aderida (LOOSDRECHT *et al. apud* LAZAROVA, 1995). Alguns autores (FLETCHER, KLEIN e ZIEHR *apud* LAZAROVA, 1995) atribuem esse fenômeno à modificações fisiológicas de células aderidas.

Outros autores (MANEM *apud* LAZAROVA 1995) declararam que as mudanças na célula aumentam com a concentração local de nutrientes e enzimas ou pelo efeito seletivo da matriz exopolimérica do biofilme (peneira molecular ou trocador iônico) causado por substâncias tóxicas ou inibidoras (BLENKINSOPP e COSTERTON *apud* LAZAROVA, 1995). Demonstrou-se que culturas aderidas são menos fortemente influenciadas do que culturas em suspensão por mudanças em condições ambientais (temperatura, pH,

concentração de nutrientes, produtos metabólicos e substâncias tóxicas). Esse efeito foi observado em biofilmes nos sistemas de distribuição de água potável (PEDERSEN *apud* LAZAROVA, 1995) e em culturas autotróficas de bactérias nitrificantes (OLEM e UNZ *apud* LAZAROVA, 1995) e bactérias ferro-oxidantes (NIKOLOV *apud* LAZAROVA, 1995).

3.2.1. Definição

A definição mais usual de biofilme é o de uma matriz polimérica de aspecto gelatinoso, aderida a uma superfície sólida, quase sempre imersa em meio líquido, constituída essencialmente por microrganismos, pelas substâncias extracelulares que esses excretam e por água (BRANDA *et al*, 2005).

Os biofilmes também são conhecidos como “filmes microbianos”, “depósitos biológicos”, “limo” entre outros. A água é o seu maior constituinte variando de 70 a 95% da sua massa total (FLEMMING, 1993). Os microrganismos representam somente uma pequena parte do biofilme, cerca de 10%.

É enorme a diversidade de espécies microbianas que podem estar presentes nos biofilmes. Microalgas, fungos, bactérias, protozoários e vírus são microrganismos freqüentemente encontrados (CHARACKLIS *apud* YENDO, 2003), embora as células bacterianas predominem devido a sua maior versatilidade e resistência genética que permitem sua sobrevivência mesmo em ambientes que mudem rapidamente suas condições. A Figura 10 apresenta a formação de biofilme por diferentes espécies microbianas (BRANDA *et al*., 2005).

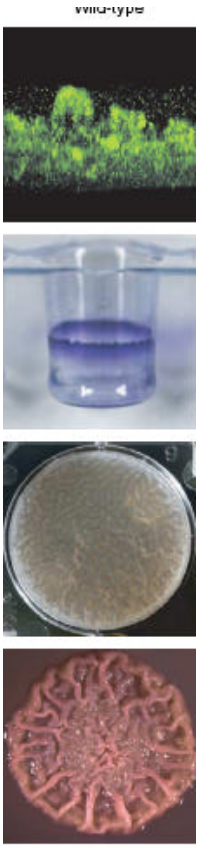

Figura 10 - Exemplos de biofilmes analisados por diferentes técnicas :

1-Microscopia confocal de varredura a laser utilizada para detectar a fluorescência emitida por *Vibrio cholerae* em biofilme; 2-Biofilme formado por *Escherichia coli*.; 3-Biofilme produzido por *Bacillus subtilis* em uma interface ar-líquido; 4- Colônia formada por *Pseudomonas aeruginosa* em meio de Agar contendo o indicador Congo Vermelho (Fonte: BRANDA, 2005).

3.2.2. Técnicas de identificação da composição microbiana em biofilmes

Diversos estudos foram realizados a fim de se determinar a composição das comunidades microbianas de diferentes tipos de biofilmes ambientais. Para tal determinação foram empregados diferentes métodos de análise, cada qual com uma finalidade.

A microscopia de epifluorescência, a microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal de varredura a laser, utilizadas para a análise morfológica e enumeração, a hibridização *in situ* para a análise da taxonomia, a hibridização de fluorescência *in situ* combinada com a microautoradiografia e microssensores para a caracterização das comunidades microbianas do biofilme entre outras são empregadas nas análises de biofilmes (SINGH *et al*, 2006).

O Quadro 2 a seguir, lista as principais técnicas de microscopia existentes para investigação da estrutura do biofilme e, as vantagens e desvantagens de cada método.

Quadro 2 – Técnicas de microscopia, vantagens e desvantagens

Técnica utilizada	**Vantagens**	**Desvantagens**
Microscopia luminosa	Simplicidade, rapidez e possibilidade de observar a biomassa imediatamente sem tratamento preliminar (SIERACKI *et al*., 1985 apud LAZAROVA, 1995).	Resolução baixa e atinge o limite das dimensões celulares bacterianas (0,345 m/pixel), (SIERACKI *et al*., 1985 apud LAZAROVA, 1995).
Microscopia confocal de varredura a laser	Possibilidade de visualização da estrutura do biofilme em profundidade através de imagens 3-D	----------
Microscopia eletrônica de varredura	Imagens de alta resolução e possibilidade de acoplamento com raios-X para determinar a composição do biofilme	Lentidão e complexidade no preparo da amostra que pode induzir à distorção, dano ao espécime e perda do biofilme (CHANG e RITTMAN, 1986 *apud* LAZAROVA, 1995).

Sabe-se que os microrganismos que compõem o biofilme sintetizam polímeros extracelulares conhecidos como EPS (do inglês: *Extracellular Polymeric Substances*) que constituem uma matriz de aspecto gelatinoso, fortemente hidratada. Esses polímeros formam camadas alongadas que se estendem das células à medida que vão sendo produzidos, formando um emaranhado agregador das células constituintes do biofilme (BRANDA *et al*., 2005).

Essa matriz polimérica é responsável pela morfologia, estrutura, coesão, integridade funcional dos biofilmes. Sua composição determina a maioria das propriedades físico-químicas e biológicas do biofilme. A Figura 11 apresenta micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) de uma matriz polimérica formada por *Pseudomonas aeruginosa* (BRANDA *et al*., 2005).

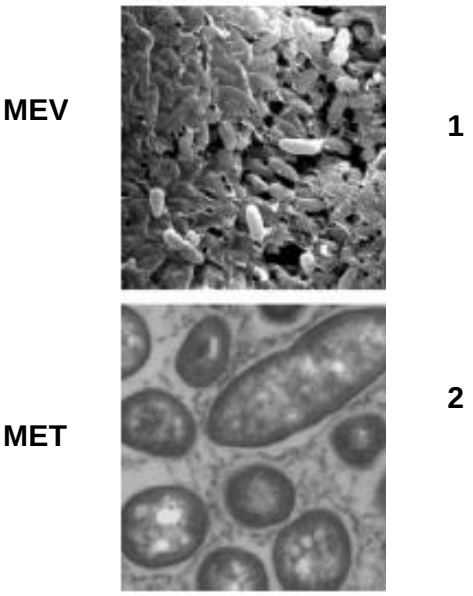

Figura 11 - MEV da matriz polimérica, 2- MET da matriz polimérica (Fonte: Adaptado de BRANDA *et al*, 2005).

3.2.3 – Formação do Biofilme

Um fator importante é o modo como o biofilme se desenvolve, o que acarreta em importantes benefícios, dos quais se pode destacar: aumento da concentração de nutrientes nas interfaces líquido-biofilme, proteção contra fatores ambientais agressivos tais como alteração de pH, capacidade para estabelecer e colonizar diferentes nichos ecológicos, dentre outros. Porém, conforme citado anteriormente, a formação do biofilme é um processo multifatorial complexo, onde microrganismos de uma única ou de diferentes espécies crescem em uma superfície e produzem EPS que resultam em alterações fenotípicas dos microrganismos. A Figura 12 apresenta, de forma didática, o processo de formação do biofilme onde, no início, há a colonização microbiana, caracterizada pela interação microrganismo-interface, seguida da maturação através da produção de EPS e, por fim, a separação das células para a formação de um novo biofilme (SINGH, 2006).

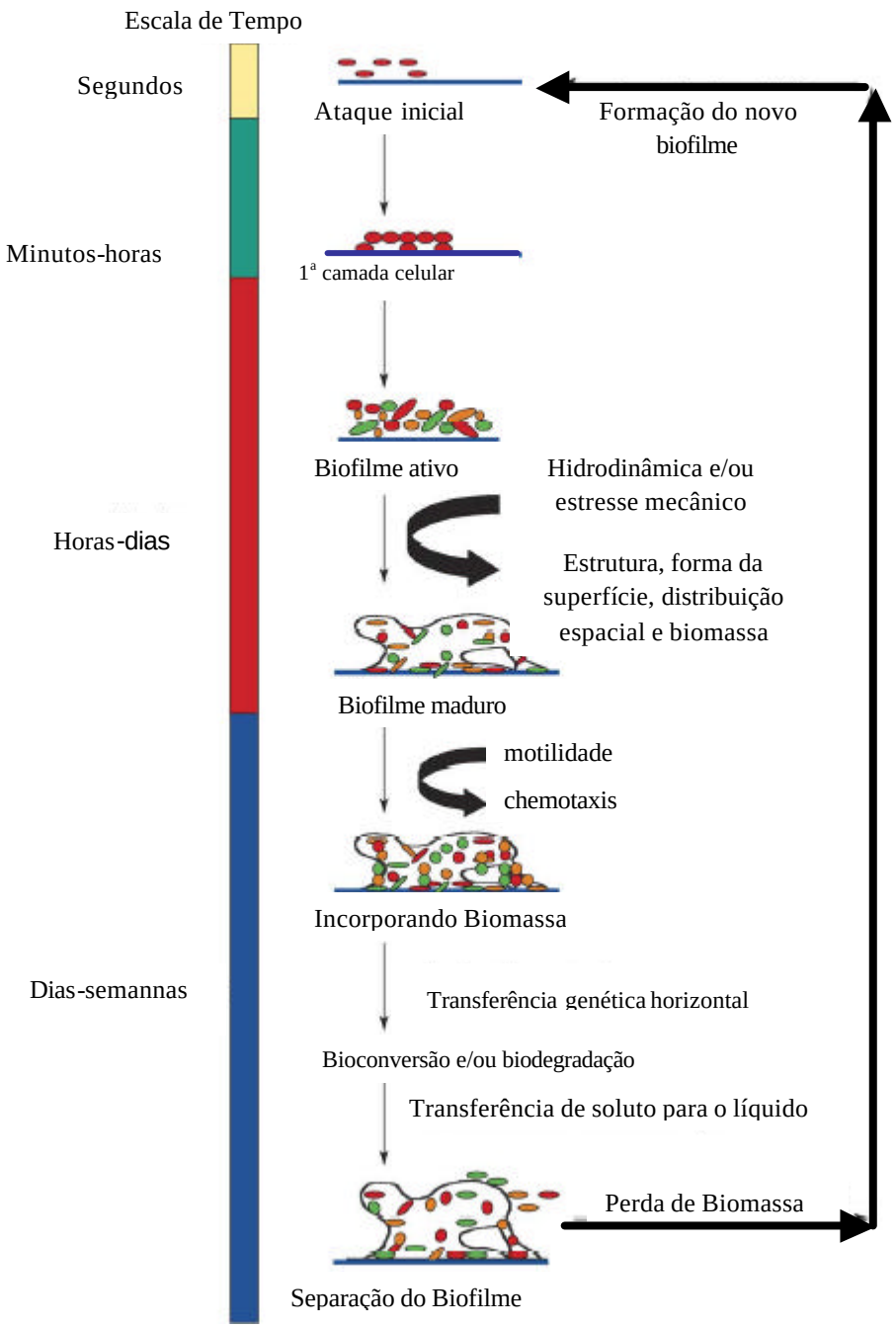

Figura 12 - Representação das etapas da formação de um biofilme

(Fonte:Adaptado de SINGH, 2006).

3.2.4. Caracterização

A Composição e a atividade do biofilme são dois parâmetros importantes para a operação e o controle bem sucedidos de processos com filme fixado no tratamento de água e efluentes. Alguns parâmetros utilizados para caracterização do biofilme são: densidade do biofilme, peso seco total e espessura (LAZAROVA, 1995).

Um grande problema encontrado na determinação do peso seco é que este não inclui apenas os microrganismos ativos, mas também a massa inerte de exopolímeros e matéria orgânica absorvida na matriz do biofilme. Uma técnica mais eficaz nesse caso seria a utilização do raios-X (LAZAROVA, 1995).

Com relação à espessura do biofilme formado, esta varia de acordo com o volume de biomassa fixada no suporte e com as etapas de formação do biofilme. Métodos indiretos são mais indicados, pois podem ser utilizados em quaisquer reatores aeróbios com biofilme, sendo a medida da resistência térmica na biomassa fixada um exemplo desses métodos (VIEIRA *apud* LAZAROVA, 1995).

A densidade é usualmente calculada experimentalmente por valores da espessura do biofilme. Pesquisas mostraram que há uma relação direta da densidade do biofilme com sua espessura, sendo seu maior valor obtido nas primeiras etapas de formação do biofilme, conforme mostrado na Figura 12, sendo o mesmo reduzido com a perda dessa espessura, ou seja, perda de biomassa (HOEHN e RAY *apud* LAZAROVA, 1995).

3.2.5- Quantificação do biofilme

A quantidade total de biofilme pode ser medida em termos do peso seco como já dito anteriormente. Carbono orgânico total (COT), que representa aproximadamente 50% da biomassa celular, pode ser usado também para

quantificação indireta da quantidade total de biofilme (CHARACKLIS *apud* LAZAROVA, 1995).

Existem duas aproximações para a caracterização do biofilme através de análises de COT. A primeira consiste na estimativa da quantidade total de biomassa diretamente a partir da determinação do valor de COT, contudo os resultados obtidos são muito imprecisos e não representam o conteúdo verdadeiro da biomassa sem o carbono exopolimérico. A metodologia da segunda aproximação é mais complexa, porém capaz de estimar uma biomassa bacteriana real através da determinação de carbono celular e carbono polissacarídico (CHARACKLIS *apud* LAZAROVA, 1995).

A medida de matéria oxidável em biofilmes, expressa pela DQO, é um método químico utilizado para estimativa da biomassa aderida (BRYERS e CHARACKLIS *apud* LAZAROVA, 1995). Esse método oferece vantagens como: alta precisão +0,1 $\mu gO_2/cm^2$ e um baixo limite de detecção: 6 $\mu gO_2/cm^2$ (CHARACKLIS *apud* LAZAROVA 1995).

3.3. Metais pesados

Outra questão ambiental importante é a contaminação de efluentes com metais pesados. Indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC (vinil), entre outras, utilizam mercúrio e diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água. Outras fontes expressivas de contaminação do ambiente por metais pesados são os incineradores de lixo urbano e industrial, que provocam a sua volatilização formando cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio (KUMAR, 2006).

Acredita-se que os metais sejam, talvez, os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos A.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas a partir do processamento de minérios

desse metal, como subproduto da fusão da prata e isso foi, provavelmente, o início da utilização desse metal pelo homem (http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm).

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente, apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, fazendo parte da composição de minerais constituintes de corpos mineralizados (minérios). Quando lançados na água, como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais (www.atsdr.cdc.gov/es). Uma vez que os rios desaguam no mar, esses poluentes podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam, também, se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos, representando um estoque permanente de contaminação da fauna e a flora aquática.

Essas substâncias tóxicas se depositam, também, no solo ou em corpos d'água de regiões mais distantes, graças à movimentação das massas de ar. Portanto, os metais pesados podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem.

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos.

Os metais são classificados em:

a) elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;

b) micro-contaminantes ambientais: arsênico, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;

c) elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.
(http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm)

3.3.1. Cádmio

O cádmio, objeto de estudo do presente trabalho, é um elemento naturalmente existente na natureza. Não está, normalmente, presente no ambiente como um metal puro, mas como um mineral combinado com outros elementos, como oxigênio na forma de óxido, com o cloro sob a forma de cloretos e com enxofre na forma de sulfatos e sulfetos. Ele também se apresenta na forma complexada, com óxidos, sulfetos e carbonatos de zinco, chumbo e cobre. As estruturas mais solúveis encontradas são sulfatos e cloretos. As formas encontradas na natureza podem mudar, mas o cádmio elementar não desaparece no ambiente. É importante se determinar a forma com que este metal aparece para se poder avaliar os potenciais riscos e efeitos a saúde. Não se consegue distinguir o cheiro ou o gosto quando compostos de cádmio estão presentes no ar ou na água, pois não há odor ou gosto característico, facilitando a ingestão e inalação desses compostos. A assimilação desses compostos por animais, plantas e humanos pode ser feita através da respiração e ingestão de água ou alimentos (ATSDR,1997).

Cerca de 30 mil toneladas de cádmio são lançadas ao meio ambiente por ano, dos quais de 4 a 13 mil toneladas são provenientes de atividades humanas nas indústrias mineradoras, queima de combustíveis fósseis, descarte de baterias e efluentes da indústria de pigmentação.

O cádmio pode mudar sua forma no sangue, mas ele permanece no mesmo de 10 a 30 anos. A presença de altas concentrações no organismo

humano pode acarretar na irritação do estômago causando vômito e diarréia. Períodos muito longos de exposição podem acarretar problemas renais, danos no pulmão e fragilidade nos ossos. A ingestão de cádmio por animais aumenta a pressão sangüínea dos mesmos assim podendo comprometer a concentração de ferro no sangue e causar danos cerebrais (ATSDR, 1999).

A companhia Ingá, indústria de zinco, situada a 85 km do Rio de Janeiro, na ilha da Madeira, que atualmente está desativada, transformou-se na maior área de contaminação de lixo tóxico no Brasil. Metais pesados como zinco, cádmio, mercúrio e chumbo continuam poluindo o solo, a água e atingem o mangue, afetando a vida da população. Isso ocorreu porque os diques construídos para conter a água contaminada não têm recebido manutenção há 5 anos, e dessa forma, os terrenos próximos foram inundados, contaminando a vegetação do mangue (http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm).

A procura por materiais de baixo custo e alta eficiência para a retirada de metais pesados de águas provindas dos mais diversos tipos de indústrias, tem aumentado constantemente devido a crescente poluição do meio-ambiente nos últimos anos. Mesmo em baixas concentrações, esses efluentes tornam-se uma ameaça ambiental. Em geral, os tratamentos convencionais usados para a remoção de metais dos efluentes líquidos como: precipitação, troca iônica, redução química, ultra filtração e osmose inversa, são processos que se apresentam como pouco eficientes e demasiadamente onerosos (VIRARAGHAVAN *et al,* 2001; JIANLONG, 2002; MATHEICKAL *et al,* 1999).

A necessidade de tratamentos eficientes e economicamente viáveis para remoção de metais pesados de efluentes tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias. Usualmente a tecnologia que se destaca é a biossorção, baseada na utilização de biomassas microbianas como: bactérias, fungos e algas além de materiais de origem orgânica, como casca de arroz, palha, pó de coco entre outros.

3.3.2. Uso de suportes na remoção biossorção de metais

Experimentos de biossorção com casca de arroz modificada de quatro formas diferentes têm sido realizados em escala de laboratório (KUMAR, 2005). Esses tratamentos foram realizados com ácido (HCl), com álcalis (NaOH), com carbonato de sódio e, por último, com 1-cloro-2,3 epóxipropano. As cascas tratadas foram utilizadas para testes de adsorção de cádmio.

Os experimentos foram realizados utilizando-se o sorvente na concentração de 10g/L. Soluções de 50mg/L do metal foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg/L e os experimentos foram conduzidos em pH na faixa de 6,6 a 6,8. A mistura (solução do metal mais casca de arroz) foi agitada em *shaker* e o sobrenadante foi analisado para se aferir a concentração do metal, por espectrometria de absorção atômica.

Dentre as modificações realizadas a única que não se mostrou satisfatória, no que tange a remoção do metal, foi a utilização do tratamento ácido. Em todas as outras condições testadas houve aumento na remoção do metal em relação à casca de arroz sem pré-tratamento, que captou 75% do metal. Com o pré-tratamento realizado nas cascas, a mesma foi capaz de remover 97%, 80% e 97% quando tratadas com NaOH, 1-cloro-2,3 epóxipropano e carbonato de sódio, respectivamente.

Os estudos cinéticos mostraram que o pré-tratamento da casca de arroz com 1-cloro-2,3 epóxipropano, NaOH e Na_2CO_3 reduziu o tempo de equilíbrio de 10h do experimento controle, respectivamente para 2, 4 e 1 hora, com os pré-tratamento citados acima. O estudo mostrou que a remoção do metal ocorreu em dois estágios, uma rápida queda nos primeiros 20min e uma queda lenta da concentração entre 20 e 240min de teste partindo de uma concentração de 10ppm.

Pino (2005) utilizou a casca de coco como material adsorvente de metais pesados, tais como: Cd, Cr(III), Cr(VI), As, Ni e Zn. Porém os melhores resultados obtidos, com relação à remoção, foi com a adsorção de Cr (III), Cr

(VI) e Cd. As concentrações estudadas variaram de 15 a 2000mg/L para Cd e Cr(III) e de 15 a 100mg/L para o Cr(VI). Os testes foram realizados em erlenmeyers de 500mL contendo 100mL da solução do metal estudado e 5g/L de biomassa (pó de coco). O sistema foi agitado em *shaker* a 175rpm por 120min a 27^0C. O filtrado foi, então, analisado por espectrometria de absorção atômica. Houve remoção de 90% de Cd para concentrações de até 900ppm, para o Cr(III) houve remoção de mais de 84% em todas as concentrações analisadas e para o Cr (VI) remoções em torno de 85% foram obtidas até a concentração máxima de 60mg/L.

Foi realizado um estudo cinético apenas para o cádmio por ter apresentado uma melhor remoção em relação aos outros metais estudados. O experimento foi realizado a partir de uma solução de cádmio de concentração de 80mg/L e uma concentração de biomassa de 5g/L.O estudo mostrou que após 5min de contato da casca de coco com a solução de cádmio houve uma remoção de 93% do metal. Após esse tempo houve uma ligeira queda até atingir a remoção máxima de 98% com um tempo de 120min.

Del Rio (2004) estudou a utilização da *Sacharomyces cerevisiae* como biomassa para remoção de cádmio. Foram utilizadas células liofilizadas vivas e mortas pelo calor. Os testes foram realizados em erlenmeyer de 250mL contendo 1 ou 2 g de levedura e 50mL de solução de cádmio (10, 20, 40, 60, 80 e 100ppm), o sistema foi posto em agitação no *shaker*, a 150rpm e 25^oC por 16h. Alíquotas foram recolhidas ao longo do tempo (0, 2, 4, 8 e 16h) para avaliar a cinética da reação. Diferentes valores de pH também foram estudados, nos valores de 4, 7 e 10, adicionando-se NaOH ou HCl. Os resultados mostraram uma maior adsorção na biomassa morta, ocorrendo 100% de remoção do metal para a concentração inicial de metal de até 20ppm, em todos os tempos de residência estudados, e 86% de remoção para a concentração inicial de 100ppm de metal após 2h de residência. Sendo os resultados idênticos para a utilização de 1g e 2g de biomassa.

Para a biomassa viva, ou seja, para 1g de levedura, obteve-se 100% de remoção do metal apenas na concentração inicial de 10ppm de cádmio nos tempos de 4 e 8h de residência e 62% de remoção para a concentração inicial

de 100ppm desse metal após 4 horas de residência. Entretanto, para a utilização de 2g de biomassa houve remoção de 100% do metal, a partir da concentração inicial de 10ppm, em tempos de residência de 4 e 16h e 70% de remoção para a concentração inicial de 100ppm após um tempo de residência de 4h. O pH 7,0 mostrou ser o ideal em todos os testes realizados.

Mesquita *et al.* (2000) estudou a utilização de *Micrococcus luteus* como biomassa na adsorção de cádmio, para isso foi utilizada uma linhagem CD5 isolada de uma unidade mínero-metalúrgica contendo um resíduo de 9ppm de cádmio. Em primeiro lugar, foi realizado um estudo para avaliar o crescimento celular em frascos de 500mL contendo meio nutriente e soluções de cádmio, em concentração variando de 8 a 75ppm e 0,5g/L de inóculo. Os frascos foram colocados no *shaker* a 150rpm por 24h. Houve inibição celular a partir de 20ppm desse metal. A remoção do metal foi avaliada em erlenmeyer de 500mL contendo 200mL de solução de cádmio na concentração de 30ppm, o pH ajustado para 5,3, a concentração celular de 0,5g/L. O erlenmeyer foi posto em *shaker* a 150rpm, a 30^0C por 4h. Durante esse teste, alíquotas em tempos de 5min e 1, 3, 6 e 24h, foram retiradas para análise de cádmio por espectrometria de absorção atômica. Nos primeiros 5min houve 62% de remoção do metal havendo um pequeno aumento para 72% de remoção, após 6h, e ao final das 24h houve uma remoção de 95%. Apesar da alta remoção de cádmio, houve morte celular, restando apenas 0,1% de viabilidade celular após 6h de teste.

Gomes (2000), realizou ensaios laboratoriais em batelada utilizando a fibra de coco como biomassa para adsorção de cádmio. Os experimentos ocorreram em tubos de polipropileno de 50mL onde foram adicionados 25mL de solução do íon Cd^{2+} (10-100ppm) e 0,25g de fibra de coco triturada, moída e lavada. Os frascos foram colocados em discos giratórios a 4rpm e alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 2 a 240min para verificar a remoção do metal.

Os resultados obtidos mostraram, em todas as condições estudadas (fibra triturada, moída e moída e lavada), que mais da metade da quantidade dos íons Cd^{2+} em solução foram retirados nos dois primeiros minutos. O equilíbrio foi atingido após 60 minutos de contato com a fibra triturada e após

20 minutos para a fibra moída lavada e sem lavagem. Foi verificada, também, a adição de diferentes quantidades de fibra triturada observando-se um aumento na eficiência de remoção quando se utilizou 1g de fibra em 100mL de solução; porém, ao adicionar-se mais de 1g de fibra houve uma queda na remoção que indicou, segundo o autor, que paralelamente a sorção ocorreu um outro fenômeno que fez com que houvesse uma queda na remoção. Os testes foram realizados, inicialmente, em pH da solução entre 5 e 5,5 e fez-se um estudo sobre a influência desse parâmetro, verificando-se que em pH 7,0 houve uma maior adsorção do cádmio.

Em seguida, o autor Gomes (2000) iniciou, com as condições estabelecidas, as análises para avaliar a capacidade de remoção de cádmio pela fibra. Para isso se utilizou a fibra de 3 formas: triturada no pH natural da solução, fibra moída pré-lavada e fibra triturada em pH 7,0. O melhor resultado foi obtido com a fibra triturada sem lavagem onde foram obtidos 99,9% de remoção de metal partindo de uma concentração de 10ppm. Os valores de q_{max} na equação de Langmuir foram de 6,44, 10,08 e 7,49mg/g (mg de cádmio por grama de fibra) para a fibra triturada com pH natural da solução (pH=5,5), fibra triturada em pH 7,0) e fibra moída e lavada em pH 7,0, respectivamente.

Os resultados obtidos nos estudos acima apresentados reforçam a iniciativa de se estudar diferentes biomassas na remoção, não só de matéria orgânica, mas também de metal pesado destacando-se o coco por ser dentre as biomassas citadas o resíduo de menor custo e grande disponibilidade no Brasil.

3.4. O Coco

O coco é constituído por três partes, conforme pode ser visto na Figura 13: Mesocarpo, parte mais espessa do coco de onde a fibra e o pó de coco são retirados, o Endocarpo, uma casca bastante dura e o Exocarpo, parte externa do coco.

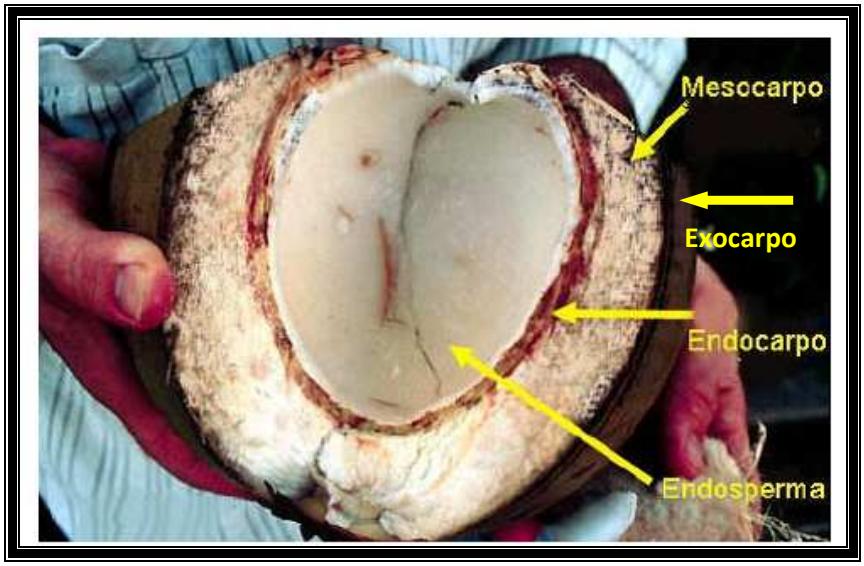

Figura 13 - Coco Verde

(Fonte: PINO, 2005)

A produção anual de coco no Brasil está estimada em 1,5 bilhões de frutos, estando o país entre os 10 maiores produtores da fruta no mundo. A produção brasileira da fibra de coco é superior a sete mil toneladas (www.canalciencia.ibict.br, 2006). Nos últimos anos, principalmente a partir da década de 90, com a conscientização da população para os benefícios dos alimentos naturais, verificou-se um grande crescimento da exploração do coqueiro anão, visando a produção do fruto verde, para o consumo de água, que é um produto natural, de excelentes qualidades nutritivas (www.alimento seguro.localweb.com.br, 2007).

A composição química da casca de coco verde está apresentada na Tabela 1

Tabela 1 - Caracterização química da casca de coco verde

Elemento	Concentração (g/Kg)	Concentração (mg/Kg)
N	6,52	-
P	1,42	-
K	11,5	-
Ca	6,8	-
Mg	1,79	-
Na	12,5	-
Fe	1,97	-
Cu	-	6,6
Zn	-	31,8
Mn	-	23,8
Matéria Orgânica	-	72,58

Fonte: ROSA *et al. apud* PINO, 2005.

3.4.1. *Característica da Fibra de Coco*

O mesocarpo de cocos maduros e secos fornece fibra lenhosa e dura, como já citado anteriormente. Os cocos verdes são os que fornecem a melhor fibra celulósica. A utilização da fibra do mesocarpo é prática antiga. Oriunda da Índia e Sri Lanka, a fibra de coco começou a ser introduzida na Europa após a chegada dos portugueses à Índia. Já nos séculos XIII e XIV os árabes usavam cordas dessa fibra e ensinaram aos navegantes ingleses o seu aproveitamento (SENHORAS, 2003).

A fibra de coco pertence à família das fibras duras, tais como o "sisal". É uma fibra multicelular que tem como principais componentes, a celulose e o lenho, o que confere elevados índices de rigidez e dureza. A baixa condutividade ao calor, a resistência ao impacto, às bactérias e a água, são algumas de suas características (SENHORAS, 2003).

As principais características químicas da fibra de coco são apresentadas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Características Químicas da Fibra de Coco

Parâmetro	Valor
pH	**5**
Condutividade elétrica	**2,15 mS/cm**
Nitrogênio total	**0,51%**
Fósforo total, P_2O_5	**0,20%**
Potássio total, K_2O	**0,60%**
Cálcio total, CaO	**1,40%**
Magnésio total, MgO	**0,20%**
Sódio total, NaO	**0,187%**
Ferro total, Fe	**0,206%**
Celulose	**43,44%**
Lignina	**45,84%**
Pectina	**3,0%**
Hemicelulose	**0,25%**

Fonte: adaptado de www.burespro.com/tecnic/fibradecoco.htm, 2008

3.4.2. Vantagens da Utilização da Fibra de Coco

A fibra de coco apresenta inúmeras vantagens na sua utilização, além de ser um material ecológico e facilmente reciclável. As principias características técnicas da fibra da casca de coco que lhe garante vantagens para a utilização industrial são as seguintes (SENHORAS, 2003):

- Inodora;

- Resistente à umidade;

- Amplia a difusão;

- Não é atacada por roedores;

- Não tem facilidade de contaminação por fungos;

- Baixa condutividade térmica: 0,043 a 0,045 W/mK;

- Comportamento ao fogo: classe B2 (gases inflamáveis).

A produção de fibras vegetais ocupa, ainda, um papel relevante na economia agrícola mundial, mesmo com a intensa produção de fibras sintéticas. Matérias primas de origens renováveis, recicláveis e biodegradáveis, despontam como uma das alternativas para a produção de manufaturados ecologicamente corretos, em conseqüência do acúmulo nos descartes de materiais não biodegradáveis, os quais tendem a aumentar com o crescimento populacional nos centros urbanos. A substituição de materiais derivados do petróleo na produção de compostos elastômeros por matéria-prima renovável vem ao encontro desses ideais (ROCHA e GHELER JR *apud* SENHORAS, 2003).

Abaixo serão listadas inúmeras aplicações da fibra:

-PRODUÇÃO DE MANTAS E TELAS PARA PROTEÇÃO DO SOLO

A fibra do coco, verde ou maduro, pode ser empregada na área agrícola como matéria-prima para a proteção de solos, no controle da erosão e na recuperação de áreas degradadas. A fibra, tecida em forma de manta é um excelente material para ser usado em superfícies sujeitas à erosão provocada pela ação de chuvas ou ventos, como em taludes nas margens de rodovias e ferrovias, em áreas de reflorestamento, em parques urbanos e em qualquer área de declive acentuado ou de ressecamento rápido (ARAGÃO *apud* SENHORAS, 2003).

- BIOTECNOLOGIA E AGRICULTURA

O resíduo da fibra de coco , como substrato de cultivo, tem sido utilizado com êxito. Sua utilização nos países mais avançados é muito recente, de forma que a primeira citação bibliográfica data de 1949. As razões de sua utilização são suas extraordinárias propriedades físicas, sua facilidade de manipulação e sua característica ecológica (SENHORAS, 2003).

- PRODUÇÃO DE PAPEL

O consumo de papel derivado da indústria madeireira é uma das causas de desflorestamento no mundo. A utilização da casca do coco verde pode representar uma considerável porcentagem de matéria-prima para a indústria de papel e celulose, uma vez que dentro dos padrões industriais, se considera que um material vegetal é apto para a produção de papel quando apresenta uma porcentagem de 33% de celulose, componente básico na elaboração deste produto (SENHORAS, 2003)

- ENRIQUECIMENTO DE ALIMENTOS PARA O USO HUMANO

A fibra de coco madura utilizada na alimentação humana é obtida através do processo de trituração do albúmen sólido do coco, extração da água e gordura por prensagem, que pode ser utilizado para a produção do leite de coco, e posterior secagem. A principal utilização está relacionada à substituição de até 7,5% (p/p) da farinha de trigo na indústria de panificação (SENHORAS, 2003)

- UTILIZAÇÃO DA FIBRA DE COCO EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Compósitos reforçados com fibras naturais podem ser uma alternativa viável em relação aqueles que usam fibras sintéticas como as fibras de vidro. As fibras naturais podem conferir propriedades interessantes em materiais poliméricos, como boa rigidez dielétrica, melhor resistência ao impacto e características de isolamento térmico e acústico (SENHORAS, 2003).

- ISOLANTE TÉRMICO E ACÚSTICO

A fibra de coco, aliada ao aglomerado de cortiça expandido, é muito utilizado, particularmente, no caso do isolamento acústico, devido à absorção das baixas freqüências, onde apresenta excelentes resultados dificilmente alcançados por outros materiais. O bom comportamento da cortiça em termos de estabilidade dimensional e elasticidade faz com que o Corkoco seja a melhor solução técnica e natural para a solução de problemas de isolamento acústico e térmico (SENHORAS, 2003).

- UTILIZAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

O teor das fibras brutas do coco despertou o interesse para o desenvolvimento de algumas experiências na formação de ligas com vários polímeros e materiais na construção civil como blocos de concreto, com o objetivo de aumentar a sua resistência, ao mesmo tempo em que contribuiria para torná-lo mais barato. A fibra de coco tem um excelente potencial, por exemplo, para uso na construção civil através de pranchas pré-moldadas, por suas características de resistência e durabilidade, ou na utilização do fibro-cimento (SENHORAS, 2003).

3.4.3. A casca de coco como resíduo

Cerca de 70% do lixo gerado no litoral dos grandes centros urbanos do Brasil é composto por casca de coco verde, material de difícil degradação e que, além de foco e proliferação de doenças, vem diminuindo a vida útil de aterros sanitários. O problema, no entanto, é que o aumento no consumo da água-de-coco está gerando cerca de 6,7 milhões de toneladas de casca por ano, transformando-se em um sério problema ambiental, principalmente para as grandes cidades. A cada 250mL de água de coco há a geração de 1kg desse resíduo, haja vista que cerca de 80 a 85% do peso bruto do coco verde equivale a sua casca, que leva cerca de 8-10 anos para degradar-se (www.embrapa.br, 2007).

Na indústria do coco maduro, a casca pode ser utilizada como combustível para caldeiras ou a sua fibra pode ser empregada para a manufatura de cordoalhas, tapetes, estofamentos e capachos (CEMPRE *apud* PINTO, 2003). Já no caso do coco verde, tanto a alta umidade (cerca de 85%), quanto as características da fibra desencorajam as aplicações usualmente realizadas com a casca do coco seco (ROSA *apud* PINTO, 2003).

Atualmente as principais alternativas estudadas para o aproveitamento da casca do coco verde têm sido a produção de vasos similares aos de xaxim e a utilização do pó ou da fibra como substrato agrícola (ROSA *et al*, *apud* PINO, 2005 e CARRIJO *apud* PINTO, 2003). A casca de coco é constituída por uma fração de fibras e outra denominada pó, que se apresenta agregada às fibras. Ambas as frações apresentam alta porosidade, alto potencial de retenção de umidade, além de serem meios de cultivo 100% naturais e indicados para germinação de sementes, propagação de plantas em viveiros e no cultivo de flores e hortaliças (ROSA *apud* PINTO, 2003).

Como a minimização da geração desse resíduo (casca de coco verde) implicaria na redução da atividade produtiva associada, o seu aproveitamento torna-se uma necessidade. A utilização da casca do coco verde, resíduo industrial ou lixo urbano da orla marítima, poderia se tornar uma atividade viável, gerando mais uma alternativa de lucro junto aos sítios de produção (PINTO, 2003).

3.4.4. Uma nova alternativa para a utilização da fibra da casca de coco verde

O coco, mais especificamente a fibra de coco, tem sido amplamente explorado em diversas áreas como citadas acima, porém muitas pesquisas ainda estão sendo realizadas a fim de que se esgotem todas as possibilidades de utilização não só da fibra do coco, como do mesmo como um todo, que é considerado como um rejeito.

Por esse motivo, foi criado um grande projeto envolvendo diversas instituições de ensino e pesquisa no estudo do aproveitamento da casca de coco verde, são elas: EMBRAPA, EQ/UFRJ, PUC/RJ e CETEM/MCT. Dentro do escopo desse projeto destaca-se o estudo da fibra da casca de coco verde como suporte à formação de biofilme visando o tratamento de efluentes.

Efluentes contendo altos teores de metais pesados e outros contaminantes, como íons sulfato, são gerados na maior parte das vezes por

indústrias de processamento de metais e por plantas de concentração de minérios. Em alguns casos ocorre o descarte simultâneo de correntes carregadas com considerável teor de matéria orgânica. O descarte desses efluentes *in natura* nos corpos receptores pode trazer graves conseqüências do ponto de vista ambiental, como, por exemplo, o acúmulo de metais através da cadeia alimentar e a interferência no processo natural de autodepuração (PINTO, 2003).

Trabalhos vêm sendo estudados acerca da utilização da casca de coco verde como sorvente para metais. Esse material apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta, principalmente, por lignina, cerca de 35 a 45%, e celulose, cerca de 23 a 43 %. A celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados. A celulose é definida como um polímero de cadeia longa formada por um só monômero a glicose, assim elevados conteúdos de glicose representam elevados teores de celulose, de forma similar que elevados conteúdos de xilose indicam elevados teores de hemicelulose. A lignina é uma sustância que age como aglutinante mantendo as cadeias de celulose unidas, e a combinação das duas confere às plantas resistência e flexibilidade. A capacidade de remoção de metais pelas fibras de coco depende da composição química da sua superfície, onde grupos funcionais ativos são responsáveis pela sorção. Grupos funcionais tais como, carboxila, hidroxila, carbonila entre outros, presentes no pó da casca de coco, facilitam a adsorção de metais pesados. A morfologia porosa da casca de coco facilita a remoção dos metais em solução, devido à sua superfície irregular permitindo a adsorção dos metais nas diferentes partes desse material (PINO, 2006).

Os métodos biológicos de tratamento têm se apresentado como uma alternativa aos tratamentos clássicos empregados. Os processos biológicos além de apresentarem custos mais baixos que os demais, aliam alta eficiência de remoção com a sensibilidade que normalmente apresentam, gerando soluções de qualidade, adequadas para o descarte (PINTO, 2003).

O tratamento de efluentes, industriais e/ou domésticos, em sistemas do tipo biofiltro vem sendo utilizado já há bastante tempo. Nesse processo são empregados materiais diversos, como por exemplo, brita e peças plásticos de configurações variadas, dentre outros, como suporte para crescimento e manutenção do biofilme responsável pela degradação dos poluentes presentes no efluente a ser tratado. A avaliação da potencialidade do uso da casca de coco verde, que apresenta uma elevada capacidade de retenção de umidade e alta porosidade, como suporte para biofilmes torna-se uma alternativa extremamente atrativa de aliar-se a aplicação de um resíduo sólido abundante no Brasil ao tratamento de efluentes industriais e/ou sanitários (PINTO, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fibra e Pó da Casca de Coco Verde empregados nos experimentos

A fibra e o pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*), utilizados nos testes preliminares e nos testes sistemáticos, foram fornecidos pelo Laboratório de Bioprocessos da Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE). O processo para obtenção tanto da fibra quanto do pó de coco envolve uma seqüência de operações, sendo elas: dilaceração, pré-secagem, moagem/trituração, prensagem e classificação, conforme esquema abaixo na Figura 14 (ROSA *et al*., *apud* SANTOS, 2007).

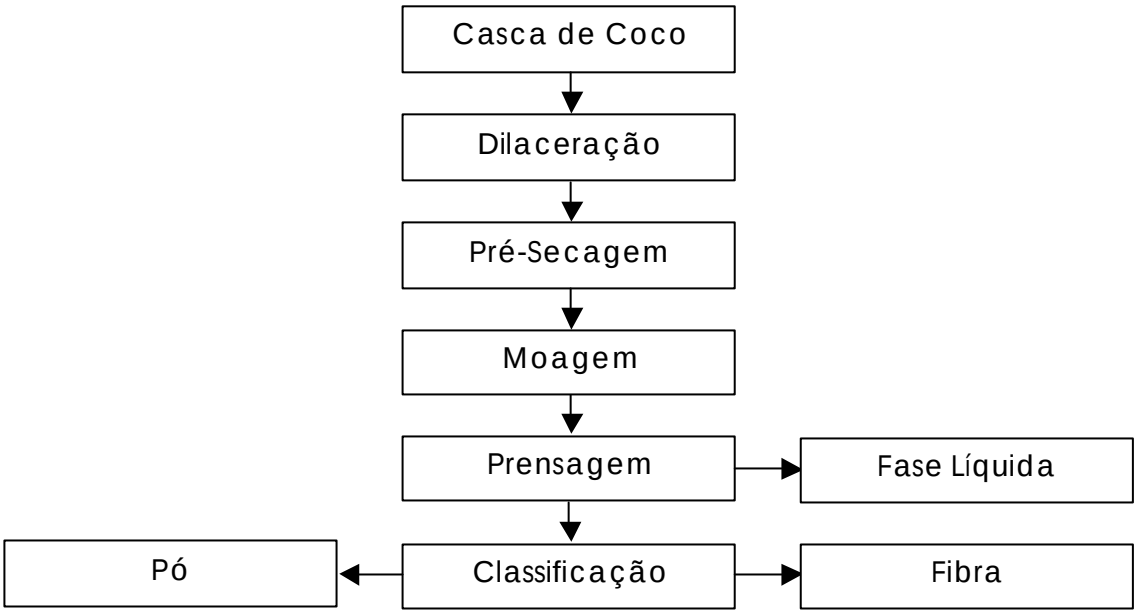

Figura 14 - Esquema do Processamento do Coco Verde realizado pela EMBRAPA.

4.2. Avaliação preliminar do comportamento mecânico da fibra e pó de coco

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da fibra e do pó de coco como suportes para crescimento de biofilme em sistemas de tratamento de efluentes, foram realizados alguns testes preliminares. Esses testes visaram verificar a estabilidade mecânica desses materiais podendo-se prever o comportamento dos mesmos no sistema de tratamento proposto.

Os testes foram inicialmente realizados tanto com a fibra quanto com o pó de coco, para que se pudesse selecionar posteriormente um desses materiais como sendo o mais adequado para a condução dos ensaios nas colunas. Não foram encontradas referências na literatura sobre metodologias padrão para a realização desses testes. Dessa forma, os testes descritos a seguir foram adaptados de análises já realizadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa da Coordenação de Processos Minero-metalúrgicos e Ambientais (CPMA) do Centro de Tecnologia Mineral.

4.2.1. Absorção de água

Este teste foi realizado para que se pudesse verificar a capacidade de absorção de água tanto da fibra quanto do pó de coco. Pesou-se 10g de material (fibra ou pó), sendo o mesmo colocado em bécheres de 250mL – Figura 15 – e a esses foram adicionadas diferentes quantidades de água (10, 20, 30, 35 e 40mL) até a completa umidificação do material (*overnight*), o que era determinado por observação visual pela formação da fase aquosa ‘livre”.

Figura 15 - Teste de absorção de água para fibra e pó de coco

4.2.2. Determinação da alteração do volume ocupado pelo material após absorção de água

Esse teste teve como principal objetivo verificar se após a adição de água, no volume máximo que cada material pode absorver, haveria alguma alteração de seu volume, sendo verificada, ou não, alguma expansão da área anteriormente ocupada com o material seco. Como o material será posteriormente colocado em colunas para o tratamento de efluente, é importante saber o volume ocupado pelo mesmo após a absorção de água.

Esse teste foi realizado em provetas de 500mL, onde foram adicionados 10g de fibra ou de pó do coco, sendo adicionado o volume máximo de água absorvida por cada material (determinado no teste anterior). O material umedecido foi deixado de um dia para o outro a fim de se verificar se haveria alteração no volume ocupado (Figura 16).

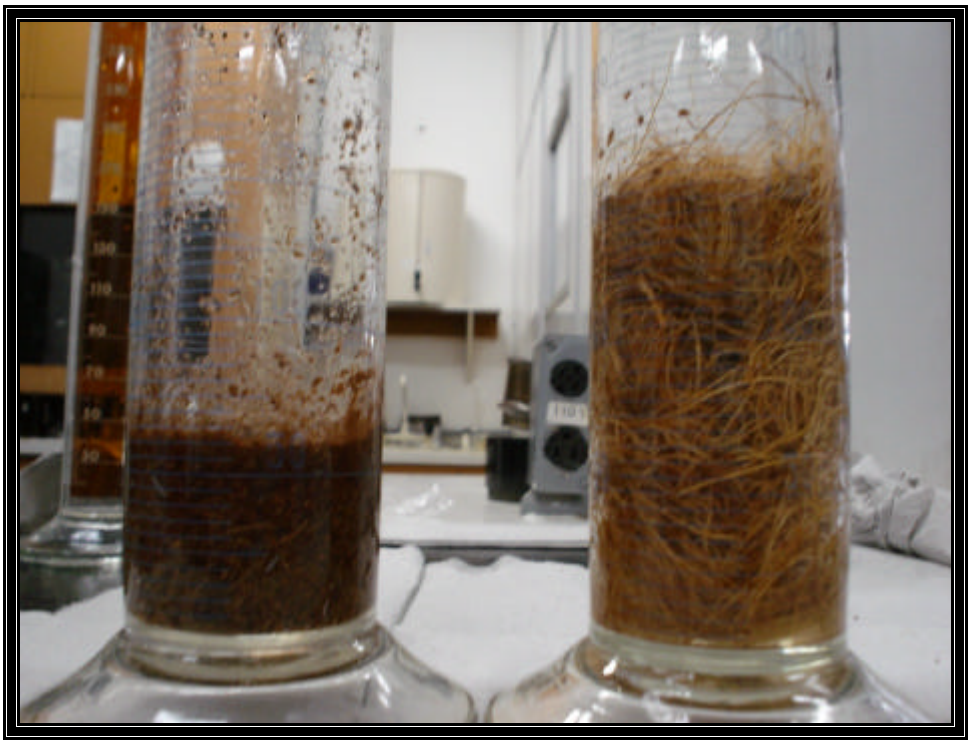

Figura 16 - Determinação da alteração de volume do pó e fibra de coco

4.2.3.Teste de resistência mecânica

O objetivo desse teste foi analisar se os materiais em estudo teriam sua estrutura visualmente modificada pela ação contínua da água e agitação mecânica.

Para esse teste foi utilizado o mesmo material usado no teste de absorção de água (os 10g de cada material), sendo esses transferidos para dois erlenmeyers de 500mL (um para fibra e outro para o pó do coco). Adicionou-se água até que o material fosse completamente coberto. Os erlenmeyers foram colocados no *shaker* durante 15 dias, a150 rpm e a 25^0C.

4.2.4. Densidade da fibra e pó de coco

Foi também verificada a densidade dos materiais pela utilização de uma proveta de 10mL, previamente tarada em balança analítica, adicionando-se, em seguida, a fibra ou o pó de coco, até o volume máximo da proveta – 10mL. O sistema (proveta + fibra ou pó) foi pesado, também em balança analítica. A densidade foi então calculada através da Equação 1.

$$\rho\ (g/mL) = \frac{\text{massa(g) (proveta + fibra ou pó) – massa(g) (proveta)}}{\text{Volume da Proveta (mL)}} \quad \textbf{Equação(1)}$$

4.3. Caracterização física da fibra

Após a seleção da fibra como material a ser utilizado na continuidade dos estudos, foi realizada a caracterização desse material através da análise de infravermelho, que foi realizada pela Coordenação de Análises Minerais (COAM/CETEM) e também por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Instituto de Biofísica no Centro de Ciências da Saúde (CCS/UFRJ).

Infravermelho

A caracterização dos principais grupos funcionais presentes na fibra foi realizada por espectroscopia de infravermelho com refletância difusa**.** A refletância difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Nesse processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a

matriz, retornando à superfície da mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos**.** Na reflexão difusa a energia é atenuada depois de entrar em contato diversas vezes com as partículas da amostra, fornecendo muitas informações analíticas sobre a mesma. A luz difusa dá um espectro similar ao espectro de transmissão comum. A intensidade espectral não é completamente proporcional à concentração dos compostos em estudo. As informações qualitativas estão relacionadas às energias absorvidas pelas moléculas em determinados comprimentos de onda específicos. A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia ou vibração molecular (FERRANI, 2004). O equipamento utilizado para a realização desta análise foi o IV FTIR – BOMEN modelo MB SERIES.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Como parte complementar da caracterização, também foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura da fibra de coco. A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta importante para se analisar a morfologia de microrganismos, bem como a estrutura de superfícies. Diversas análises de MEV foram realizadas a fim de se verificar o crescimento de microrganismos sobre a superfície da fibra de coco, bem como comparar com a superfície da fibra pura, sem o recobrimento dos microrganismos.

A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra promovendo a emissão de elétrons secundários retro-espalhados e absorvidos, assim como ocorre com os raios X. As amostras de fibra não são condutoras de corrente elétrica, necessitam ser submetidas a uma etapa prévia de metalização para serem analisadas no MEV JEOL modelo JSM-5310 (Figura 17). A metalização consiste na precipitação à vácuo de uma película de um material condutor (ouro, carbono ou prata) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (PINO, *apud* SANTOS, 2007). No metalizador BALZERS – UNION modelo FL-9496 BALZERS (Figura 18), o vácuo foi, inicialmente, criado no ambiente interno e foi depositado o ouro durante 2min até atingir a espessura de 2 µm.

Algumas amostras necessitaram de um prévio tratamento antes da realização da análise no MEV pelo fato de serem amostras úmidas; sendo assim, foi feito o ponto crítico, que foi a secagem das amostras através da injeção de CO_2 pelo equipamento da marca BALZERS, modelo Bal-Tec CPD030. As análises foram realizadas no Instituto de Biofísica – CCS – UFRJ

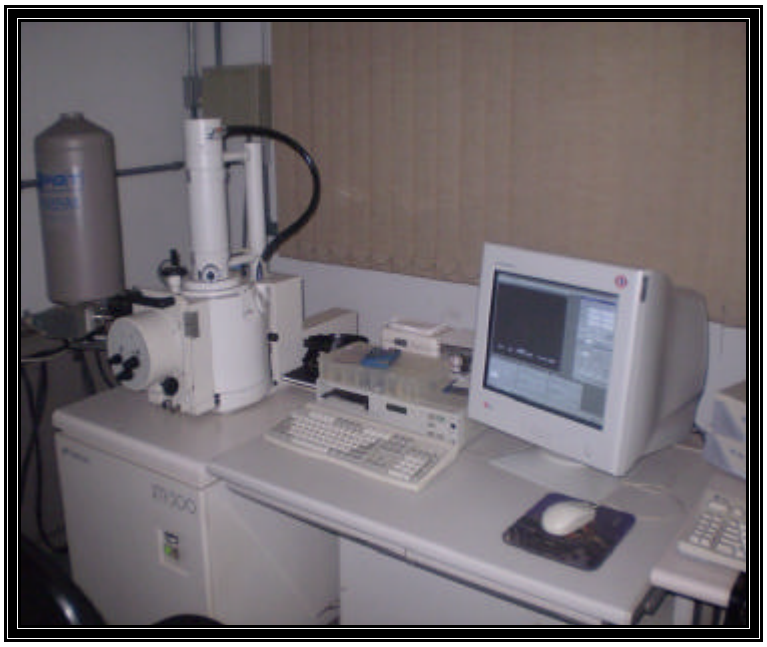

Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura

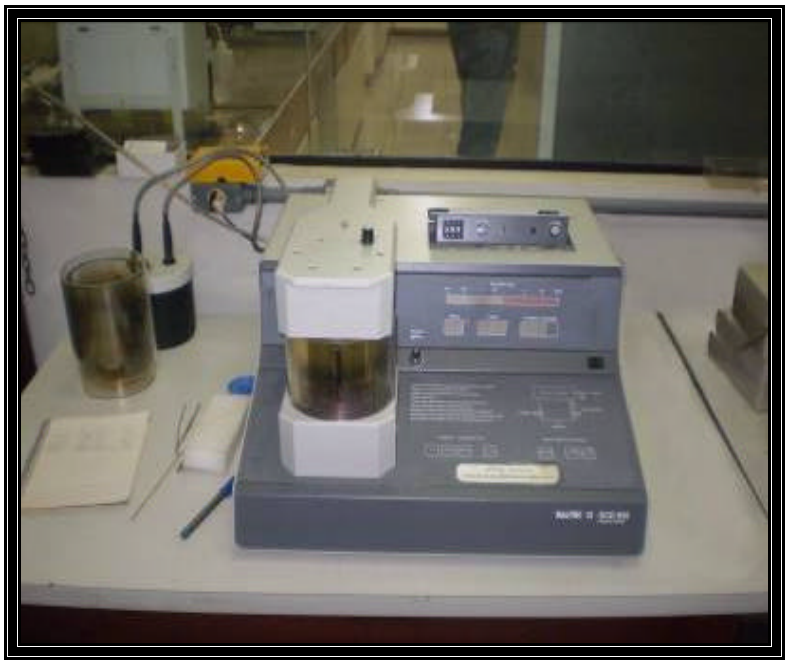

Figura 18 - Metalizador

4.4. Efluente

O objetivo principal do trabalho foi testar novas condições que pudessem ser aplicadas ao tratamento de efluentes domésticos e, num segundo momento, a efluentes industriais contaminados com metais. Dessa forma, optou-se pelo uso de um efluente real, que pela facilidade de acesso, foi coletado no CETE – Centro experimental de Tratamento de Esgoto - localizado na Cidade Universitária próximo a estação elevatória de esgotos do Fundão, responsável pela coleta e recalque para a ETE da Penha, de todo esgoto gerado no campus da UFRJ. Uma parte desse esgoto gerado, cerca de 5,0L/s, é enviado para o tratamento preliminar no CETE através de uma bomba submersa instalada no canal de grades da estação elevatória do Fundão.

Segundo Santos (2005) o esgoto afluente ao CETE-UFRJ é típico de campi universitários, apresentando composição físico-química diferenciada da composição usual dos esgotos sanitários, podendo ser classificado como um "esgoto fraco". A composição físico-química do esgoto afluente ao CETE-UFRJ, segundo o autor, está apresentada na Tabela 3. Por ser um esgoto "fraco", era adicionado, diariamente, ao tanque de armazenamento do mesmo, lodo proveniente da estação de tratamento de esgoto de Alegria.

As coletas eram realizadas, aproximadamente, uma vez por mês no reservatório do CETE – Figura 19 - em bombonas de 50L (Figura 20) que eram armazenadas em câmara fria a 4^0C no CETEM.

Tabela 3 - Composição físico-química do esgoto afluente do CETE antes da mistura

Estatística	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)
Média	167	82	64
Mínimo	39	29	18
Máximo	457	152	97
Desvio Padrão	66	25	14

Fonte: Adaptado de SANTOS, 2005

Figura 19 - Tanque de coleta do CETE

Figura 20 - Bombonas de Coleta

4.5.Sistema Experimental

Como não foram verificadas diferenças significativas no comportamento mecânico dos materiais analisados (fibra e pó de coco), optou-se pela utilização da fibra de coco nos testes a serem realizados em coluna. Isto se deve, principalmente, à facilidade operacional e à capacidade de retenção das fibras, visto que a utilização do pó de coco nas colunas dos testes descritos a seguir poderia acarretar na remoção do pó de coco com o fluxo ascendente do efluente podendo assim, ocorrer perda desse material. Além disso, poderia ocorrer a compactação do pó no interior da coluna ao longo do tempo.

Para a montagem do sistema experimental foram confeccionadas colunas em acrílico. As dimensões das colunas estão demonstradas na Figura 21. Essas colunas (Figura 22) foram recheadas com a fibra de coco em quantidade anteriormente determinada (12,5g de fibra de coco em cada uma) por Azevedo *et al.* (2007) como sendo o máximo comportado em cada coluna, para não haver a compactação do material, podendo dificultar o fluxo do

efluente. As colunas foram alimentadas com o efluente através de uma bomba peristáltica marca COLE PARMER modelo 7553-70. A alimentação foi realizada de segunda a sexta sendo o sistema desligado nos finais de semana por não haver nenhuma pessoa responsável para monitorar o funcionamento da mesma. O conteúdo de cada bombona de alimentação (Figura 23) durava em torno de um dia e meio.

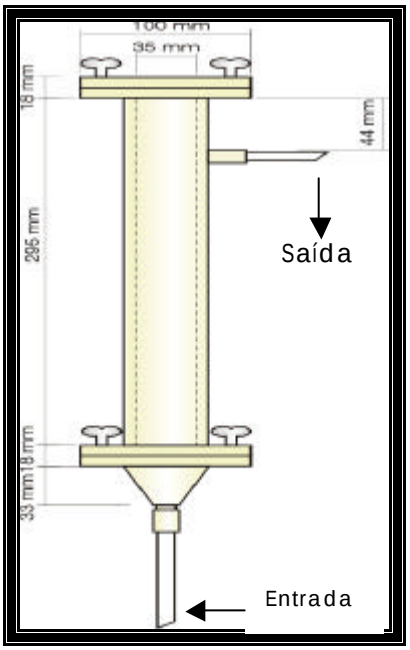

Figura 21 - Desenho esquemático da coluna de acrílico, contendo dimensões.

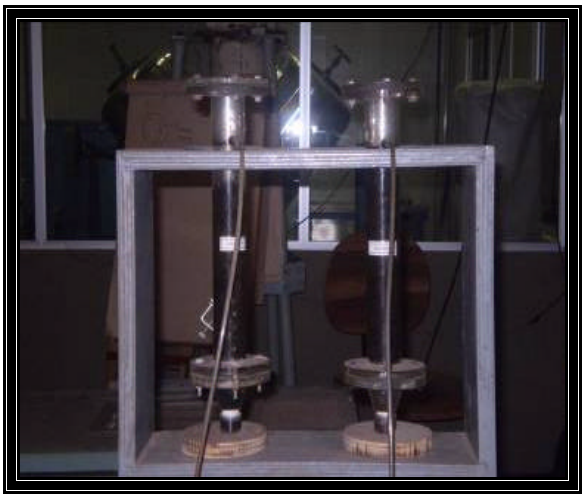

Figura 22 - Sistema de colunas (A e B) utilizadas no tratamento proposto

Figura 23 - Bombonas de alimentação e recolhimento

4.6. Testes realizados

4.6.1. 1º teste- Experimentos preliminares para verificação da remoção de matéria orgânica

O primeiro teste foi realizado para verificar o funcionamento mecânico das colunas (A e B). Durante o teste foram avaliados a vazão e o tempo de retenção hidráulico (TRH) adequado para o processo. As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram utilizadas para se aferir a eficiência de remoção de matéria orgânica das colunas durante o teste. Os testes foram realizados em colunas recheadas com fibra de coco (como mostrado na Figura 21), utilizadas como suporte para crescimento microbiano, que foram alimentadas com um efluente coletado no CETE. Essa alimentação foi

realizada com fluxo ascendente, que favorece o aumento do contato dos microrganismos com o suporte estudado (uma bombona de 50L alimentava ambas as colunas em paralelo). O ajuste da vazão foi realizado para se obter a menor vazão possível alcançada pela bomba peristáltica utilizada (COLE PARMER modelo 7553-70), a qual foi determinada como sendo igual a 12 mL/min. Optou-se pela menor vazão para que se pudesse aumentar o contato entre o efluente e o suporte, facilitando o crescimento do biofilme. Através do valor de vazão estabelecido pode-se calcular o tempo de retenção hidráulico (TRH) através da Equação 2. Além do ajuste de vazão, foi realizada análise de DQO na entrada (afluente) e na saída (efluente) das colunas. Foram também, verificadas a remoção de nutrientes – nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e fosfato. A vazão era ajustada diariamente e a análise de DQO era realizada semanalmente. A verificação do funcionamento das colunas, objetivo deste primeiro teste, teve o tempo de duração de seis meses.

$$TRH = V_T(L)/j\ (L/min), \qquad \textbf{Equação 2}$$

sendo:

j **- vazão**

V_T(volume útil)- 0,293L

TRH = 24,4min

4.6.2. 2º Teste- Estabelecimento da metodologia para quantificação do biofilme formado

Visando à implantação de uma metodologia que pudesse ser aplicada para a quantificação do biofilme formado, conduziu-se este teste, visto que não há na literatura um procedimento padrão para a quantificação de microrganismos presentes em biofilme formado sobre suportes fibrosos.

Para a realização desse teste utilizou-se as colunas (provenientes do teste anterior com o biofilme formado) como “colunas de sacrifício”, de onde, semanalmente, era retirada, de uma das colunas, parte da fibra de coco contida no recheio, com o biofilme formado, para a quantificação microbiana.

Quando o recheio de uma das colunas terminou a outra coluna foi utilizada como “coluna de sacrifício” da mesma forma como descrito acima.

Lembrando que foi mantido o funcionamento mecânico das colunas, a alimentação e a vazão, como no primeiro teste.

Dois estudos foram realizados para que se pudesse obter a melhor metodologia de quantificação microbiana. A utilização do surfatante Tween-80 e do ultra-som. A utilização do Tween-80, que é um surfatante químico, foi para se verificar sua eficácia como adstringente, auxiliando na remoção do biofilme formado sobre a fibra de coco. Adicionalmente, foi estudada a utilização do ultra-som no auxílio da remoção do biofilme, facilitando a sua quantificação. Para isso foram testados diferentes volumes de Tween-80 e a utilização ou não o ultra-som. A metodologia de quantificação está descrita no item 4.7.6. O procedimento de quantificação, após ser adaptado foi mantido até o final do terceiro experimento. A adaptação da metodologia durou, aproximadamente seis meses.

4.6.3 3°Teste - Experimentos de remoção de matéria orgânica, nutrientes e cádmio

Esse terceiro teste foi realizado para se avaliar a capacidade do sistema em remover não somente a matéria orgânica, mas também metais pesados. O metal escolhido para o estudo foi o cádmio por ser um metal que está cada vez mais presente em efluentes industriais, principalmente de indústrias mínero-metalúrgicas, indústrias de pigmentos e seu uso excessivo em baterias.

Nesse teste foi adicionado cádmio ao efluente (esgoto do CETE) através da adição de $CdCl_2.H_2O$ na concentração de 10ppm. Essa concentração foi escolhida por ser a mais baixa, em média, utilizada nos experimentos de biossorção, como já citada na revisão bibliográfica. Foi escolhida a concentração mais baixa, para evitar uma possível inibição da atividade microbiana do biofilme causada pela toxicidade do metal.

Quatro colunas idênticas foram colocadas em funcionamento, todas recheadas com a mesma quantidade de fibra de coco (12,5g) utilizada nos testes anteriores e o sistema operacional foi mantido como no primeiro teste, mantendo-se a vazão de alimentação de 12mL/min. Porém, nesse caso, duas colunas foram utilizadas como "colunas de sacrifício" (como no segundo teste) para a quantificação microbiana, uma coluna sendo alimentado com afluente contaminado com metal e a outra sem a presença do mesmo. Deu-se início ao monitoramento semanal do pH e de sólidos em suspensão e também análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Como não foram possíveis de serem realizadas as análises de DBO no CETEM, a Dra Magali Christe Cammarota permitiu, gentilmente, a realização das mesmas em seu laboratório (Laboratório de Tecnologia Ambiental) localizado na EQ/UFRJ. As análises de DQO e de nutrientes (NKT e fosfato) foram mantidas como no primeiro teste. Ao final desse teste foi realizada análise de difração de raios X (DRX) e de fluorescência de raios X (FRX) apenas na fibra recoberta com biofilme + cádmio, para que se pudesse visualizar o metal aderido ao biofilme. Esse terceiro teste durou, aproximadamente, seis meses.

4.6.4. 4º Teste - Experimentos de remoção do metal pela fibra de coco com e sem biofilme

O quarto teste foi realizado para que se pudesse comparar a remoção de metal no sistema proposto, contendo biofilme, e a remoção através da biossorção na fibra de coco sem o biofilme. Para isso foram utilizadas duas colunas, uma delas foi reutilizada do 3º teste onde já havia o biofilme formado e adaptado sobre a fibra através da alimentação do efluente contaminado com cádmio. A segunda coluna foi recheada com uma fibra de coco nova sem qualquer biofilme. Essas colunas foram alimentadas com uma solução com 10ppm de cádmio ($CdCl_2.H_2O$) preparada com água destilada e deionizada, como as do teste anterior, mantendo a mesma vazão de alimentação dos testes anteriores (12mL/min). Foram realizadas análises de cádmio semanalmente e ao final do teste foi realizadauma análise de MEV da fibra de

coco. Esse último teste durou um mês. O Quadro 3 mostra, de maneira simplificada, um resumo dos quatro testes realizados, apresentando seus objetivos e os parâmetros monitorados.

Quadro 3 – Resumo dos testes realizados

Teste	Nº colunas	Duração (meses)	Objetivo	Característica do afluente	Parâmetro monitorado	Técnica aplicada
1º	2	6	Otimização operacional (vazão e TRH) e remoção de DQO e nutrientes	Esgoto (CETE)	DQO, vazão, NO_3^-, PO_4^{3-}, nitrogênio amoniacal.	
2º	2	6	Implantação da metodologia de quantificação de biofilme formado sobre a fibra de coco	Esgoto (CETE)	Quantificação do biofilme	
3º	4	6	Remoção de matéria orgânica, nutriente e de metal	Esgoto (CETE) + Cádmio	DQO, DBO, Fósforo total, NKT, pH e SS, cádmio,	MEV, DRX e FRX
4º	2	1	Captação de metal pela fibra e/ou fibra com biofilme	Solução de Cádmio	Cádmio.	MEV

4.7. Monitoramento do sistema

Amostras do afluente e efluente foram coletadas das colunas para análise de DQO, DBO, nitrito, nitrato, nitrogênio total e fósforo (na forma de fosfato e fósforo total), pH, OD, SS e quantificação microbiana. Esses parâmetros devem ser aferidos, pois a legislação vigente estabelece padrões de lançamento de efluentes considerando o monitoramento dos mesmos. A comparação dos valores de concentração obtidos nos testes com os padrões de lançamento vigentes na legislação nos permite avaliar a eficiência do

sistema estudado. A freqüência das análises realizadas encontra-se no Quadro 4.

Quadro 4– Freqüência das análises realizadas

Análises (Afluente e Efluente)	Freqüência de análise
DQO	1/7
DBO	1/7
NO_3^-	1/30
NKT e/ou NH_4	1/15
PO_4^{3-} e/ou P total	1/15
pH	1/7
SS	1/7
OD	1/7
Quantificação Microbiana	1/7
Cádmio	1/30
MEV[1]	2/12
DRX[2]	1/12
FRX[2]	1/12

1- Uma análise ao final do terceiro teste e outra ao final do quarto teste.
2- Ao final do terceiro teste apenas na fibra contaminada com metal.

Freqüência: 1/7 = semanal

1/15 = quinzenal

1/30 = mensal

2/12 = 2 vezes ao ano

1/12 = 1 vez ao ano

A seguir serão descritas as metodologias das análises realizadas e mencionadas anteriormente.

4.7.1. Análise de Nitrato

As análises de nitrato foram iniciadas no primeiro teste segundo a metodologia realizada pela COAM/CETEM, que foi a da extração com KCl, seguida de destilação por arraste de vapor com liga de Devarda, que é uma mistura redutora composta de 50% de cobre, 45% de alumínio e 5% de zinco (BREMNER *et al*, 1966). Esta mistura reduz íon nitrato e íon nitrito a íon amônio, sendo a determinação destes íons feita pelo método espectrofotométrico do indofenol, em 630 nm. Porém como os resultados não tiveram um mesmo perfil ao longo das análises, dificultando a interpretação dos mesmos, a quantificação desse nutriente foi realizada apenas no primeiro teste.

4.7.2. Análise de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e Nitrogênio Amoniacal

Num primeiro momento, foram realizadas análises de nitrogênio amoniacal na COAM/CETEM, utilizando uma metodologia similar a descrita no item 4.7.1, com alteração no reagente utilizado, onde a liga de Devarda foi substituída por MgO (BREMNER *et al*, 1966). Porém resultados analíticos devem ser analisados com cautela, uma vez que diferenças, até mesmo pequenas na metodologia de análises podem levar a erros de interpretação. Por esse motivo a partir do terceiro teste foram realizadas análises de NKT no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Dra Magali Christe Cammarota na Escola de Química/UFRJ, não somente esta análise, mas também análises de fósforo, DQO e DBO. Dessa forma, as análises ficaram todas concentradas em um único laboratório. O método utilizado para análise seguiu o procedimento descrito no *Standard Methods (*APHA; AWWA; WEF, 1998).

4.7.3. Análise de Fosfato e Fósforo Total

Primeiramente foram realizadas análises de fosfato, referente ao primeiro teste na COAM/CETEM. A metodologia utilizada para determinar a concentração de fosfato foi a de digerir a amostra com ácido clorídrico (1:1), em seguida separar do resíduo insolúvel por filtração, coletar uma alíquota da solução para que a mesma fosse tratada com solução de metavanadato, medindo-se a absorvância do complexo formado, a 420nm (JEFFERY, 1975).

Pelos motivos já citados anteriormente deu-se início as análise de fósforo total no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Dra Magali Christe Cammarota. O fósforo foi analisado pelo método colorimétrico do ácido vanadomolibdofosfórico, conforme procedimento contido no *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 1998).

4.7.4. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é empregada na quantificação de matéria orgânica presente numa amostra, que é susceptível à oxidação por um oxidante químico forte. A metodologia utilizada para análise de DQO seguiu procedimento do Método HACH , que consiste na adição de 2mL de amostra nos tubos de DQO seguido da adição de 1,2mL de solução digestora (dicromato de potássio e sulfato mercúrico em solução de ácido sulfúrico) e 2,8mL de solução catalítica (sulfato de prata em ácido sulfúrico), os frascos foram hermeticamente fechados, homogeneizados e colocados no termo-digestor da HACH a 150^0C por 2h. Os tubos foram resfriados e levados para o espectrofotômetro, marca HACH, modelo DR/2000 para a leitura da absorvância a 600nm contra um branco preparado da mesma forma que as amostras. As amostras foram feitas em duplicata (Cammarota *et al*, 1999).

4.7.5. Análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Esse parâmetro retrata a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar, biologicamente, a matéria carbonácea, a 20°C, após 5 dias. A DBO é usada como parâmetro básico para o dimensionamento de uma estação de tratamento de esgoto. A metodologia utilizada para análise de DBO seguiu procedimento estabelecido no *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 1998).

4.7.6. Quantificação Microbiana

O procedimento de quantificação microbiana de biofilme formado em materiais fibrosos ainda não foi descrito na literatura, sendo, assim foi feita uma analogia com o procedimento utilizado na quantificação microbiana de biofilme formado em cupons no estudo da biocorrosão utilizado no Laboratório de Microbiologia Industrial II da EQ/UFRJ e cedido pela professora Eliana Flávia C. Sérvulo. O procedimento foi realizado adicionando-se uma massa de fibra, retirada da "coluna de sacrifício", a um erlenmeyer contendo solução salina 0,9% no volume de 100mL, submetendo-o, em seguida ao ultra-som, marca COLE PARMER modelo 8893 (80W e 47KHz), por 15 segundos. Após este tempo adicionou-se Tween-80, (diferentes quantidades foram testadas: 0; 0,5; 1,0 e 1,5mL), agitando-se o sistema por 15 minutos a 150rpm (foi realizado um estudo da necessidade ou não da utilização deste surfatante) . A quantificação celular foi realizada em meio de TSA , cuja composição encontra-se na Tabela 4. Foram realizadas diluições sucessivas a partir da amostra inicial, sendo o plaqueamento realizado através do método *pour plate* em meio orgânico TSA descrito acima. Após 48h de incubação, em estufa a 30ºC, foi feita a contagem das colônias nas placas, sendo os resultados expressos em termos de UFC/g de fibra seca.

Tabela 4 - Composição do meio TSA

Componente	Concentração (g/L)
Glicose	10,0
Peptona de Carne	5,0
Extrato de Lêvedo	2,0
NaCl	5,0
Agar-Agar	20,0

4.7.7. pH

A determinação do pH foi feita em um pH-metro da marca Analion, modelo NA 2000 com microprocessador. Antes das leituras foram feitas calibrações com soluções tampão de pH 4 e 7.

4.7.8.Oxigênio Dissolvido (OD)

A concentração de oxigênio dissolvido foi monitorada por meio de um medidor de oxigênio dissolvido portátil modelo DO5510, marca Lutron na entrada (afluente) e na saída (efluente) das colunas.

4.7.9.Sólidos Sedimentáveis (SS)

Através deste teste pôde-se verificar a concentração de sólidos sedimentáveis. A análise é realizada adicionando o efluente, devidamente

homogeneizado, ao cone de Imhoff até o volume de 1L (volume máximo do cone).O equipamento é posto em repouso por 45min; após este período passa-se um bastão de vidro cuidadosamente na parede do cone, e espera mais 15 minutos. Após os 60min do teste mede-se os sólidos sedimentáveis direto no cone em ml/L (Manual do Meio Ambiente).

4.7.10. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada também ao final do terceiro e do quarto teste, sendo utilizada como ferramenta para monitorar o biofilme formado podendo-se fazer a comparação do MEV da fibra pura, já descrito no item 4.3, com o MEV da fibra após o tratamento, além de comparar ao final do quarto teste a estrutura da fibra após a passagem da solução de cádmio pela fibra recoberta com biofilme e sem o mesmo.

4.7.11. Análise da concentração de Cádmio

A determinação da concentração deste metal, realizada pela COAM/CETEM, é feita direto na amostra, usando a técnica da Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

4.7.12. Difração de Raios X

O difratograma de raios X da amostra, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co Kα (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,020 2θ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e

coletados de 4 a 80º 2θ, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em *software* Bruker DiffracPlus.

4.7.13. Análise de Fluorescência de Raios X

As amostras foram preparadas por fusão do material a 1100^{0}C utilizando como fundente tetraborato de sódio na razão 1:6. A pérola fundida foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios X BRUKER-AXS modelo S4-Explorer, equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semi-quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software Spectra plus v.1.6 no modo *standardless method*, sem curva de calibração específica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação preliminar do comportamento mecânico da fibra e pó de coco.

Como citado anteriormente, esses testes foram adaptados de testes realizados em trabalhos anteriores pela CPMA /CETEM.

5.1.2. Absorção de água

Os resultados obtidos indicaram uma diferença na absorção de água entre os materiais estudados (fibra e pó de coco). Após a adição de diferentes volumes de água, como descrito anteriormente na metodologia, foi verificado que o pó de coco absorveu um maior volume de água (40mL) em relação a fibra de coco (24mL). Esse fato pode ser justificado pelo maior superfície de contato apresentada pelo pó de coco, que permite uma maior absorção. Portanto, pode-se estabelecer uma razão de absorção para esses materiais: 4mL água/g material e 2,4mL água/g material para o pó e fibra de coco, respectivamente.

5.1.3. Determinação da alteração do volume ocupado pelo material após absorção de água.

Os resultados obtidos nesse experimento, após 24h de contato entre a fibra e o pó de coco com a água, com a adição de 24mL e 40mL de água, respectivamente, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Alteração de volume após absorção de água

	Volume ocupado (mL)	
Material	Início	Fim
Fibra	165	165
Pó	60	60

Verifica-se na Tabela 5 que não houve alteração no volume ocupado pelos materiais após o tempo de 24h. Esse resultado é importante, pois a utilização desses materiais em colunas de tratamento de efluente não compromete o projeto das mesmas, não havendo, dessa forma, preocupação com a expansão do volume ocupado tanto pelo pó quanto pela fibra com a passagem do efluente.

5.1.4.Teste de resistência mecânica

Após o período de 15 dias, estabelecido para o teste, não foi verificada qualquer alteração visual da estrutura física dos materiais.

Esse resultado se mostrou interessante, pois indicam que os materiais ao serem utilizados em reatores de tratamento de efluente não terão suas estruturas comprometidas.

5.1.5. Densidades da fibra e pó de coco

Os resultados obtidos com relação à densidade, tanto para a fibra quanto para o pó de coco, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Densidades da fibra e pó de coco

Material	Densidade (g/mL)
Fibra	0,23
Pó de coco	0,17

Como não foram verificadas diferenças no comportamento mecânico dos materiais analisados (fibra e pó de coco), optou-se pela utilização da fibra de coco nos testes a serem realizados em coluna. Isso se deve, principalmente, à facilidade operacional e à capacidade de retenção do material na coluna.

5.1.6. Caracterização física da fibra

Como mencionado na metodologia, foram realizadas duas análises para a caracterização da fibra de coco: a espectroscopia de infravermelho (IV) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pela análise de espectroscopia de infravermelho (IV) podem-se identificar os principais grupos funcionais presentes na fibra. A Figura 24 mostra a análise de IV da fibra de coco, sendo realizada, normalmente, a varredura de biomassas entre 400 – 4000 cm^{-1} (QUINTELAS, 2007; QUINTELAS, 2007).

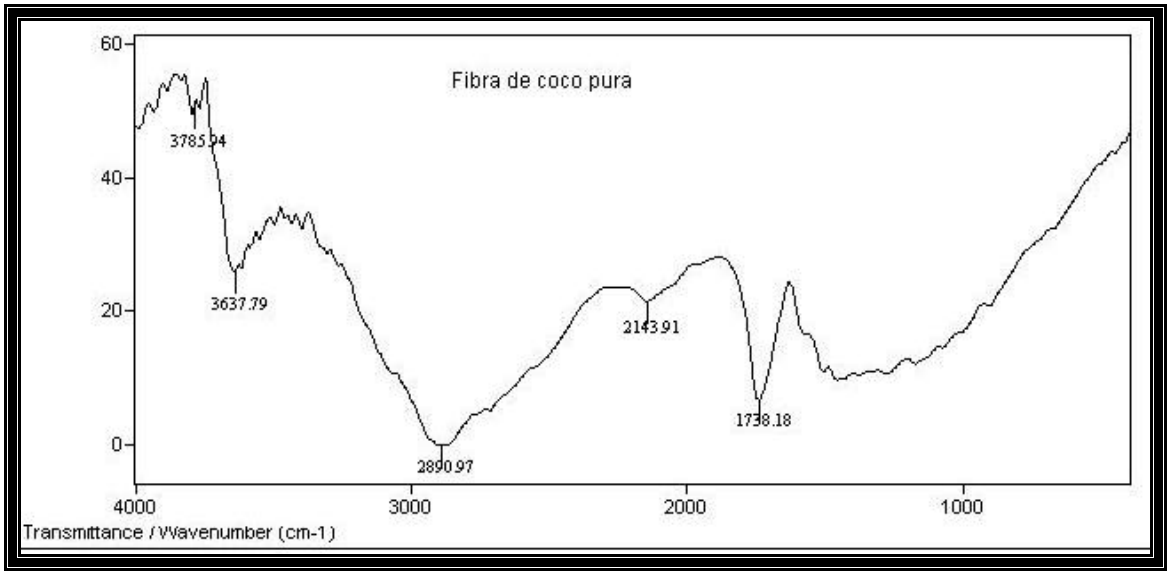

Figura 24 - Espectro de Infravermelho da fibra de coco.

Analisando-se o espectro da Figura 24 se pode verificar a banda característica da vibração axial da ligação simples entre oxigênio e hidrogênio (O-H) em 3637cm^{-1}, uma banda em 1738cm^{-1}, característica de deformação axial da ligação dupla entre o carbono e oxigênio (C=O) e uma banda larga em 2890cm^{-1}, referente à deformação axial de alifáticos, ou seja, ligação simples entre o carbono e hidrogênio (C-H). Esses dados retirados do espectro estão de acordo com os obtidos por Gomes (2000).

A caracterização da fibra foi realizada por MEV em diferentes ampliações: 100, 500, 1000 e 2000 vezes. As micrografias são apresentadas na Figura 25 (a, b, c e d respectivamente)

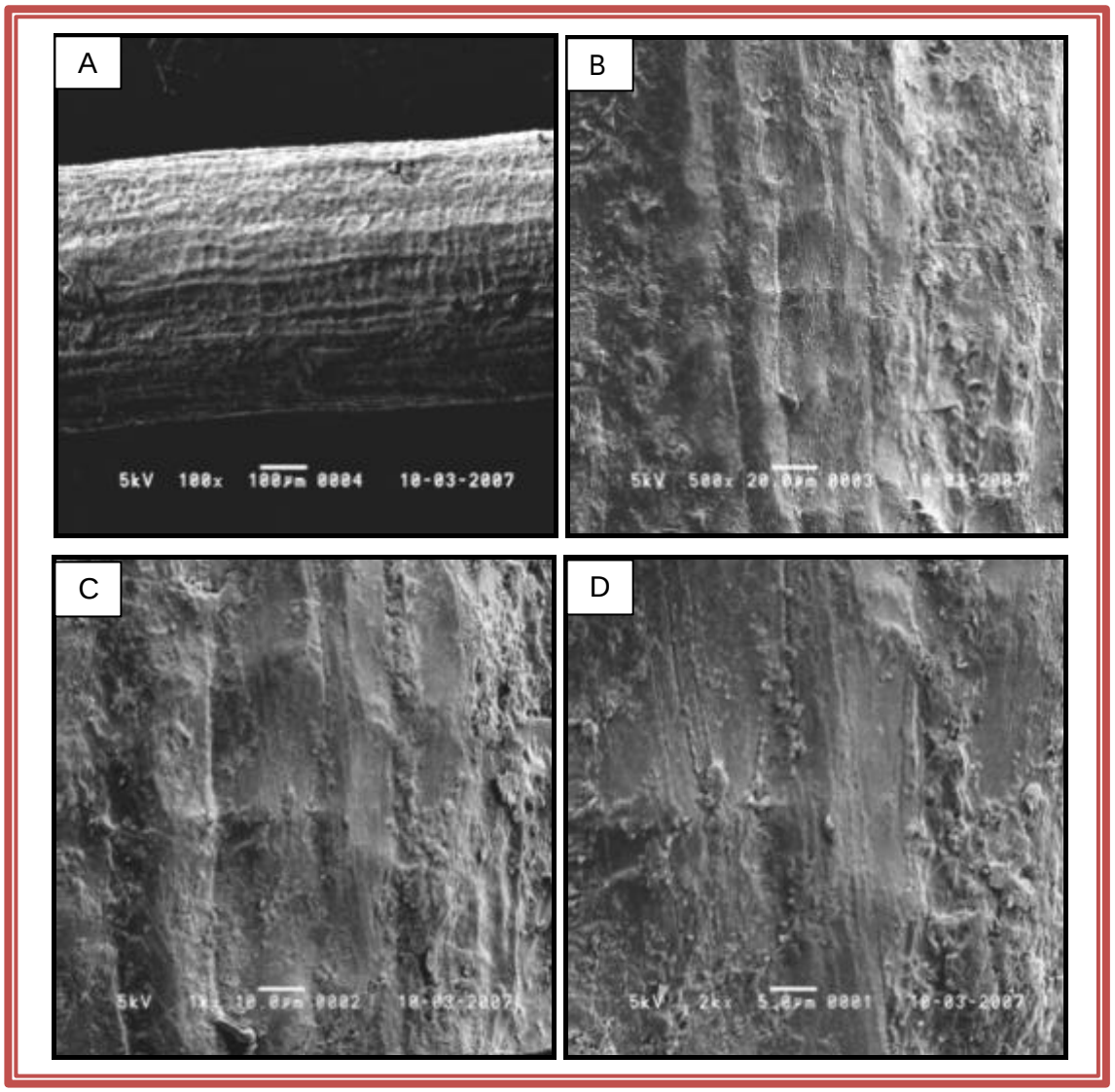

Figura 25 - Micrografias da fibra de coco em diferentes ampliações (A-100, B- 500, C- 1000 e D- 2000 vezes).

A Figura 25 apresenta a morfologia da fibra pura sem qualquer tratamento, que servirá, posteriormente, para a comparação com as micrografias obtidas após a realização dos testes de remoção de matéria orgânica e cádmio.

5.2.Sistema Experimental

Após as avaliações preliminares do material e a escolha da fibra de coco como suporte para crescimento de biofilme, iniciaram-se os testes de remoção de matéria orgânica e cádmio. Os ensaios foram realizados em colunas de acrílico, que funcionaram como filtros biológicos de fluxo ascendente.

5.2.1. 1º teste - Experimentos preliminares para verificar a remoção de matéria orgânica

Nesse primeiro teste foram estabelecidas as condições de funcionamento das colunas, como a melhor vazão e o tempo de retenção hidráulico (TRH). A vazão foi verificada diariamente e re-ajustada para 12mL/min. (vazão determinada) quando necessário, mantendo, assim, o TRH de 24,4min. Além disso, foram realizadas análises de DQO na entrada e na saída das colunas (A e B). Ambas foram submetidas às mesmas condições operacionais de alimentação, vazão e TRH.

A Figura 26 mostra o acompanhamento da DQO na adaptação do sistema.

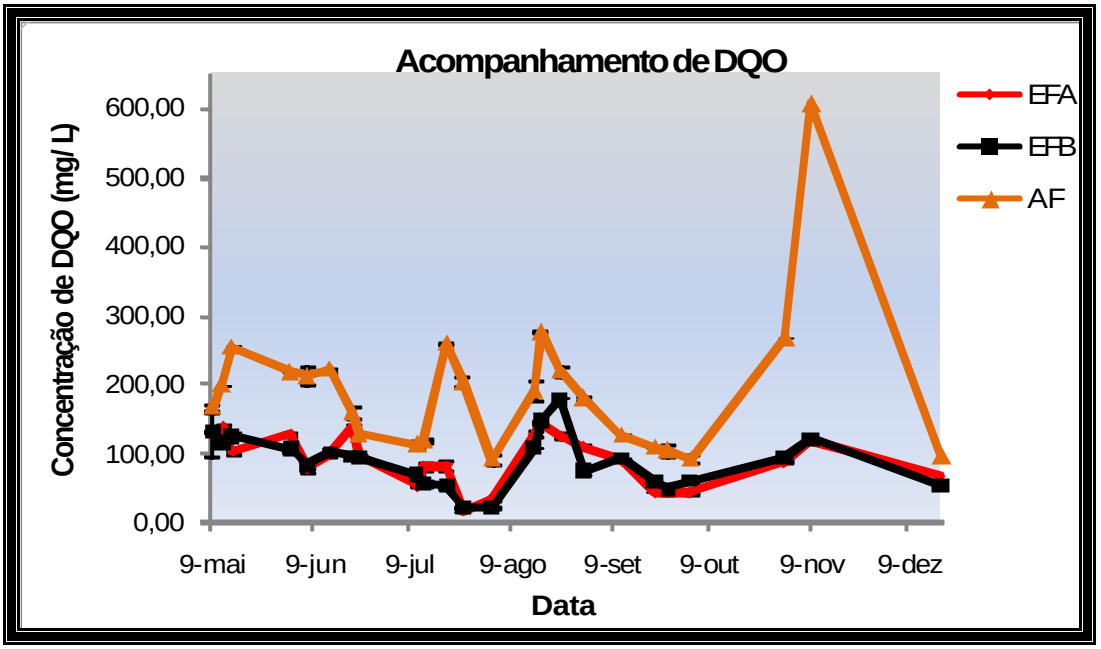

Figura 26 - Concentrações de DQO medidos durante o tempo de operação do sistema.

Legenda: **AF** – afluente; **EFA** – efluente coluna A; **EFB** – efluente coluna B

Como citado anteriormente, foi utilizado um afluente real coletado no CETE, não havendo, portanto, uma composição fixa do mesmo, sendo verificadas algumas flutuações na concentração de alguns parâmetros de caracterização.

Analisando-se a Figura 26 verifica-se que os menores valores de DQO do afluente foram obtidos no período do mês de julho e setembro com, exceção de um pico de alta concentração em julho. Essa concentração baixa pode ser justificada como resultado do período de férias em julho no campus universitário, que fez com que o afluente coletado no CETE tivesse uma menor DQO. Com relação à coleta no mês de setembro, ocorria chuva torrencial na semana da coleta, o que pode ter acarretado a diluição do efluente no tanque de coleta, já que o mesmo fica exposto às intempéries.

Considerando como sendo de 195mg/L a média da DQO do afluente, verifica-se a diminuição do valor desse parâmetro no efluente das colunas ao

longo das análises, obtendo-se, em média, nas colunas A e B, 88mg/L de DQO. Os valores de DQO medidos encontram-se na Tabela 1A do Anexo A.

Não há uma legislação estadual (FEEMA) que estabeleça o valor máximo de DQO para descarte de efluentes domésticos, nem mesmo no Conselho Nacional do Meio ambiente (CONAMA) – órgão federal de controle ambiental. Por esse motivo, a comparação dos resultados de DQO desse trabalho, com relação aos padrões desse parâmetro para lançamento de efluentes, foi realizada segundo a Deliberação Normativa COPAN nº 10 do Estado de Minas Gerais, como realizado pelo CETE e levando em consideração o fato de se tratar de uma legislação ambiental de um estado localizado na região sudeste. Essa legislação estabelece padrões para a qualidade das águas e lançamento de efluentes nas coleções de águas para o Estado de Minas Gerais, sendo de 90mg/L de DQO o valor máximo permitido.

Analisando-se os resultados dos valores de DQO do efluente frente aos padrões de lançamento vigentes (COPAN nº 10) verifica-se que em 50% das análises realizadas (Tabela 1 – Anexo A) as concentrações obtidas estão dentro dos limites permitidos pela legislação.

Na Figura 27 são apresentados os resultados de remoção (%) de DQO, que foram calculados a partir dos resultados mostrados na Figura 26.

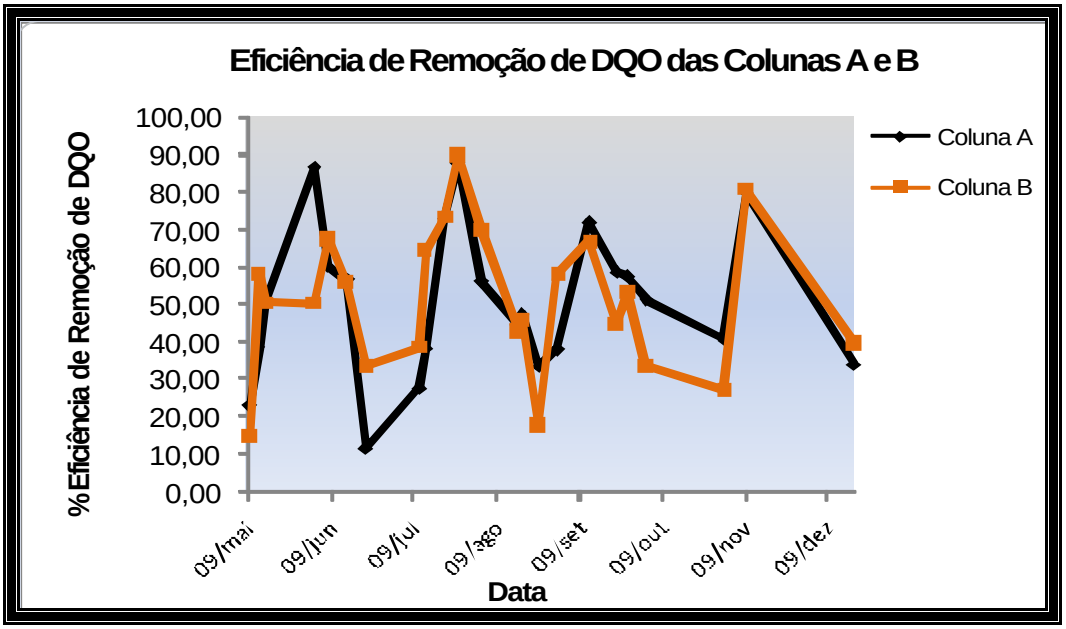

Figura 27 – Eficiência de remoção de DQO.

A Figura 27 mostra uma remoção média de 50% de DQO em ambas as colunas. A oscilação da remoção é bem evidente, havendo picos de remoção de aproximadamente 90%. Apesar da remoção média (55%), deste trabalho, ser considerada baixa, este resultado é satisfatório, pois mesmo com o TRH tãomuito baixo (24,4min) obteve-se remoção da matéria orgânica.

Mesmo tendo, os autores (REIS, 2007; IZQUIERDO, 2006; GEBARA, 2006), alcançado valores de remoção (%) de DQO mais elevados, em relação ao obtido nesse teste, os mesmos não atingiram o valor limite de 90mg/L para descarte do efluente estabelecido para esse trabalho, destacando-se o estudo realizado por Gebara (2006), que estudou o desempenho de um reator aeróbio de leito fluidizado, no tratamento de esgoto sanitário. O autor realizou diferentes estudos com relação à concentração do material suporte utilizado (areia), TRH e dois diferentes diâmetros do reator. Em nenhum dos ensaios realizados a concentração máxima permitida para descarte, com relação à DQO, foi alcançada.

As figuras a seguir apresentam os resultados obtidos com relação à concentração de alguns nutrientes ao longo do tratamento. Sendo esses os principais causadores da aceleração do processo de eutrofização dos corpos hídricos.

Na Figura 28 estão apresentadas as concentrações obtidas de nitrato ao longo do 1º teste.

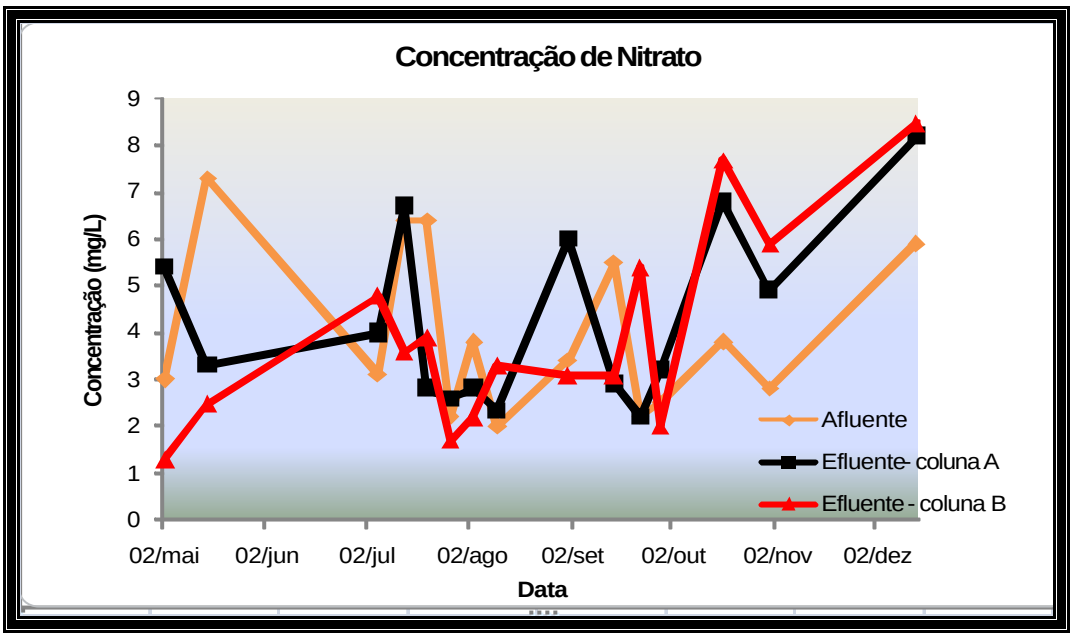

Figura 28 - Acompanhamento da concentração de nitrato ao longo do experimento.

A Figura 28 mostra um perfil extremamente confuso, dificultando a interpretação dos resultados obtidos. O valor médio do afluente foi de 4,01mg/L de nitrato e a concentração média do efluente das colunas (A e B) foi de 4,1mg/L de nitrato. Não houve uma alteração significativa em relação ao valor da concentração de nitrato do afluente. Porém, como as concentrações oscilaram muito, interpretar este valor médio calculado seria um erro.

É sabido que a redução da concentração de nitrato (desnitrificação) ocorre preferencialmente em condições anóxicas, ou seja, os microrganismos utilizam o $N\text{-}NO_3^-$ e o $N\text{-}NO_2^-$ como fonte de oxigênio no lugar do oxigênio do ar (GEBARA, 2006).

Normalmente, para remoção de nitrato em estações de tratamento é comum o uso de um sistema em duas etapas. Isso requer dois reatores separados ou dois reatores seqüenciais em sistema intermitente, para proporcionar duas condições ambientais diferentes (VICTORIA, 2006), o que não se caracteriza no processo do presente estudo, visto que se trata de um

sistema aeróbio que ocorre em apenas uma etapa. Portanto, não seria mesmo esperada remoção de nitrato.

Um estudo realizado para a remoção total de nitrogênio em um filtro biológico, que tinha como alimentação o efluente de um reator do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*), conseguiu a etapa de desnitrificação no filtro biológico fazendo uma separação na coluna, obtendo, assim, duas fases, uma aeróbia e uma anóxica (VICTORIA, 2006).

Dando continuidade a análise da concentração dos nutrientes, na Figura 29 são apresentados os resultados obtidos com relação à concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do ensaio.

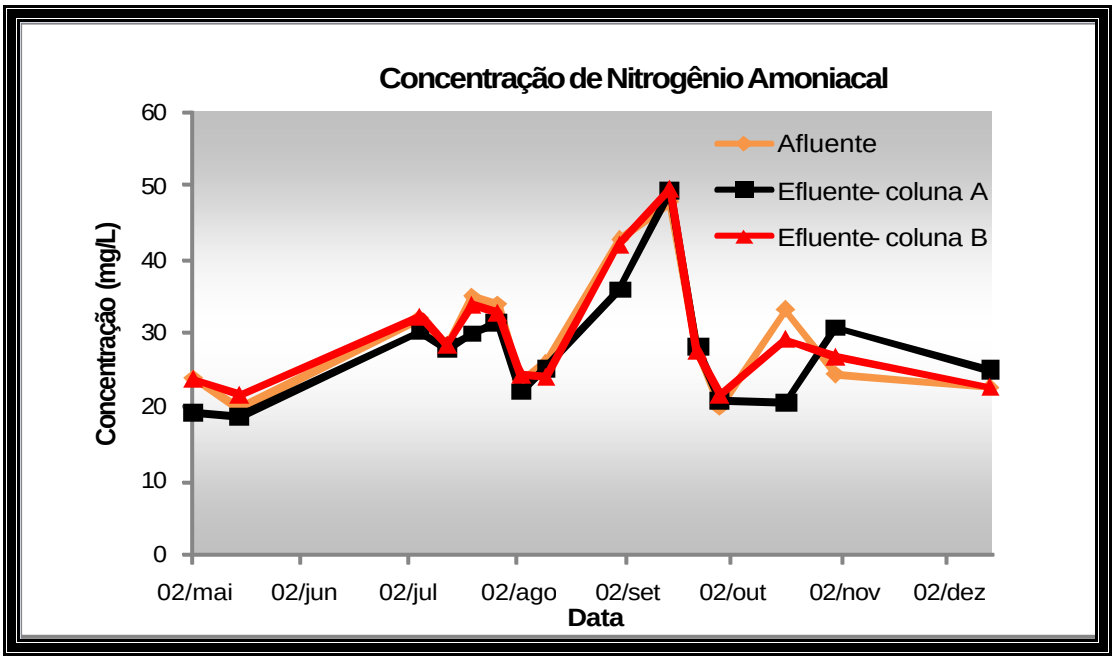

Figura 29 - Acompanhamento da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do experimento.

Pelos dados da Figura 29 verifica-se uma concentração média de nitrogênio amoniacal no afluente de 29mg/L e de 28mg/L no efluente, não havendo, assim, uma remoção significativa desse nutriente.

O valor de concentração obtido no efluente não atende a legislação vigente. A FEEMA (NT 202.R-10) estabelece um limite de descarte de 5mg/L de nitrogênio amoniacal, e o CONAMA (Resolução 357) limita a concentração para descarte de 20mg/L de nitrogênio amoniacal.

Na Figura 30 estão apresentados os valores de concentração de fosfato ao longo do ensaio.

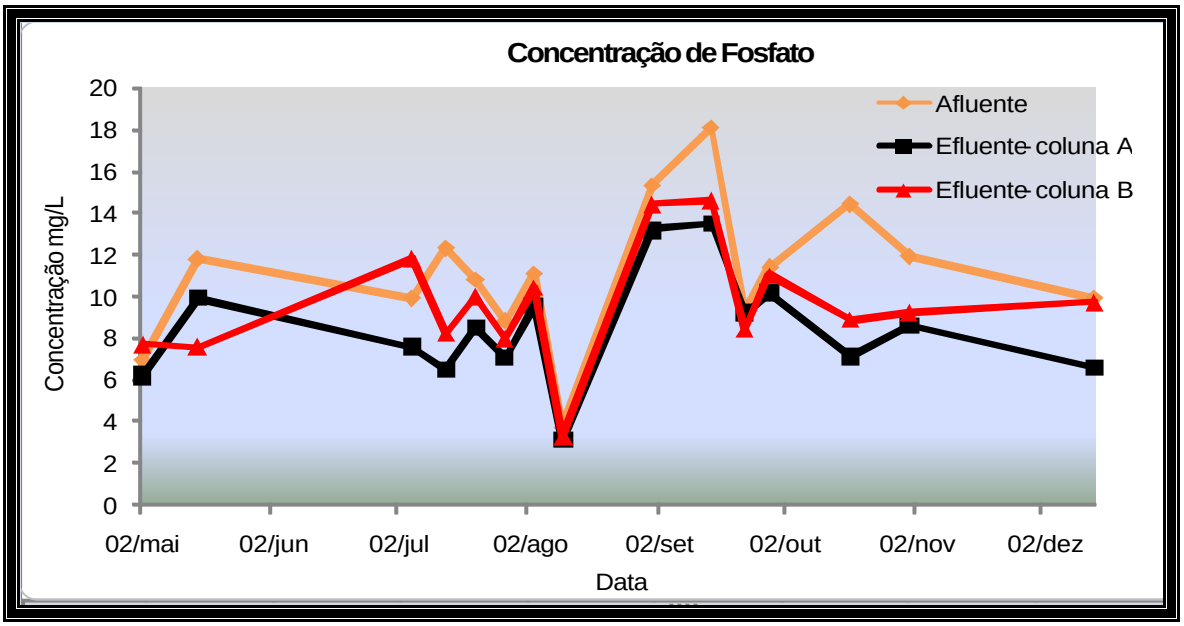

Figura 30 - Acompanhamento da concentração de fosfato ao longo do experimento.

A concentração média de fosfato, na alimentação das colunas, foi de 11,0mg/L. A concentração nos efluentes (colunas A e B) foi , em média, de 9,0mg/L de fósforo, havendo, assim, uma remoção de 18%.

Não está previsto na resolução 357 do CONAMA valores referentes à concentração máxima permitida de fosfato a ser lançada nos corpos hídricos. Nem a FEEMA segundo a NT-202.R-10 estabelece o limite de lançamento de efluente com relação à concentração de fosfato, porém há o valor limite estipulado com relação à concentração de fósforo total de 1,0mg/L. A concentração de fósforo total inclui compostos fosfatados inclusive sob a forma de fosfato, sendo assim espera-se que o valor da concentração de fosfato obtido no efluente seja menor ou igual ao valor do fósforo total de 1,mg/L. No

entanto o valor médio obtido no efluente após o tratamento excedeu esse valor, estando assim fora dos padrões de lançamento previsto na legislação.

Essa baixa remoção pode ser explicada considerando que para haver remoção efetiva de fósforo e seus compostos o sistema operacional precisa trabalhar em condições anaeróbias e aeróbias simultaneamente (METCALF & EDDY, 1991).

Esse primeiro teste mostrou a capacidade de remoção de DQO com o sistema proposto; porém, não foi satisfatório com relação à remoção de nutrientes, por não oferecer condições adequadas para que os processos biológicos aeróbios e/ou anóxicos aconteçam. Provavelmente o TRH não foi o bastante para permitir a atuação das bactérias nitrificantes nem anóxico o suficiente para remoção de nitrato.

5.2.2. 2º Teste- Estabelecimento da metodologia para quantificação do biofilme formado

Nesse segundo ensaio foram determinadas as melhores condições para a quantificação microbiana do biofilme formado sobre a fibra de coco. O resultado obtido para a determinação da melhor concentração de Tween-80 a ser utilizada está apresentado na Figura 31.

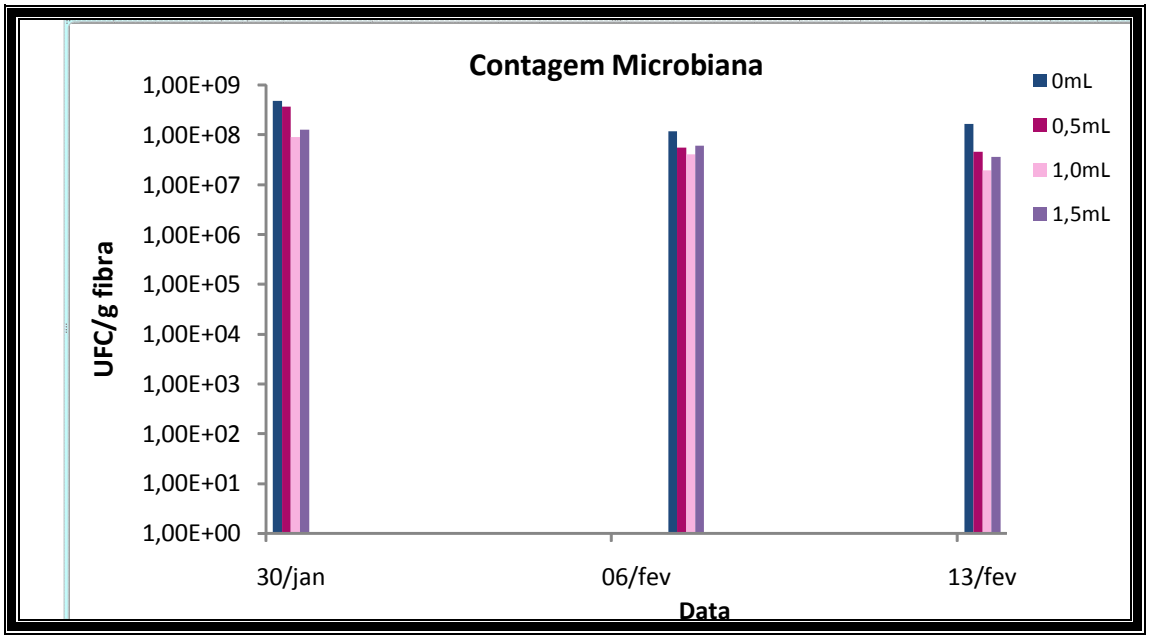

Figura 31 - Avaliação da utilização do Tween-80 na quantificação microbiana a partir do biofilme.

Analisando a Figura 31 verifica-se uma diferença em relação ao valor obtido de UFC (Unidades formadoras de colônia) comparando os diferentes volumes utilizados do surfatante. A contagem de UFC chegou a ser 10 vezes menor, comparando a utilização de 1,5mL (10^7UFC/g fibra seca) e a não utilização (0mL – 10^8UFC/g fibra seca) de Tween-80. O que mostra que diferentes quantidades de surfatante adicionadas podem influenciar na remoção do biofilme formado sobre a fibra. A adição de 1,0 e 1,5mL de Tween-80 teve um efeito negativo, visto que em todas as análises realizadas foi obtido um valor menor de UFC comparado a utilização de 0,5mL e a não utilização. do surfatante. Este fato pode ter ocorrido por conta da lise da membrana celular causado por uma possível ação detergente do surfatante.

Além disso, um segundo estudo, como já descrito na metodologia, foi realizado na tentativa de auxiliar a remoção do biofilme da fibra. Para esse ensaio optou-se por utilizar, em conjunto com o ultra-som, a quantidade do surfatante que favoreceu a remoção do biofilme na análise anterior (0 e 0,5mL).

Os resultados obtidos como o uso do ultra-som estão apresentados na Figura 32.

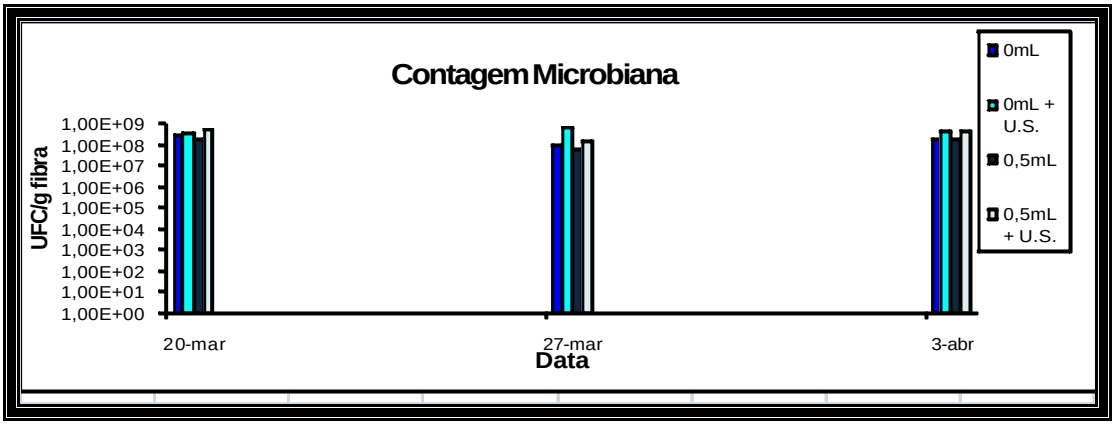

Figura 32 - Avaliação do uso do ultra-som na quantificação microbiana a partir do biofilme.

A Figura 32 apresenta uma pequena diferença na contagem de UFC comparando a utilização ou não do ultra-som. A utilização do Tween-80 demonstrou ser apenas um gasto a mais nas análises, visto que não houve diferença significativa na contagem de UFC utilizando ou não o surfatante químico. Já a utilização do ultra-som se mostrou um pouco melhor quando comparada à sua não utilização, justificando, portanto, o seu uso. Os resultados obtidos com a utilização do ultra-som vêm a confirmar o estudo feito por diversos autores (PITT, 2000; OULAHAL, 2007; MAGIC-KNEZEV, 2004), que avaliaram a utilização do ultra-som como ferramenta para eliminar o biofilme com a destruição celular. Porém, concluíram que apenas o ultra-som não teve influência sobre população microbiana, que manteve sua atividade biológica. Os autores citados utilizaram equipamentos com diferentes freqüências e potências, sendo na maioria das análises realizadas utilizado valores superiores ao ultra-som utilizado nesse trabalho.

Um estudo sobre a aplicação de uma série de sonicações de 2min cada, para eliminar o biofilme formado em carvão ativado, realizado por Magic-Knezev (2004), mostrou que nos primeiros 2min de sonicação não houve qualquer alteração da população microbiana.

Sendo assim, através dos resultados obtidos sobre o estudo do ultra-som e do Tween-80, como ferramentas no auxílio à remoção do biofilme, optou-se pela utilização apenas do ultra-som por 15 segundos nas

quantificações a serem realizadas no 3º Teste. Esse ensaio confirma, também, a formação do biofilme sobre a fibra que será apresentada, posteriormente, através da análise morfológica realizada pela microscopia eletrônica de varredura.

As quantificações realizadas foram comparadas com os valores obtidos para contagem microbiana da fibra pura, onde a mesma não teve um valor significativo de UFC, o que vem a confirmar que todos os resultados obtidos de quantificação são referentes a presença dos microrganismos constituintes do biofilme formado sobre a fibra.

5.2.3. 3º Teste - Experimentos de remoção de matéria orgânica, nutrientes e cádmio.

Nesse terceiro teste, com a metodologia de quantificação microbiana já definida, deu-se início a uma série de análises para melhor monitoramento do sistema, a saber: DQO, DBO, quantificação microbiana, quantificação dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) e análise de cádmio.

O resultado da quantificação microbiana realizada nas "colunas de sacrifício" com e sem a presença de cádmio, estão apresentados na Figura33.

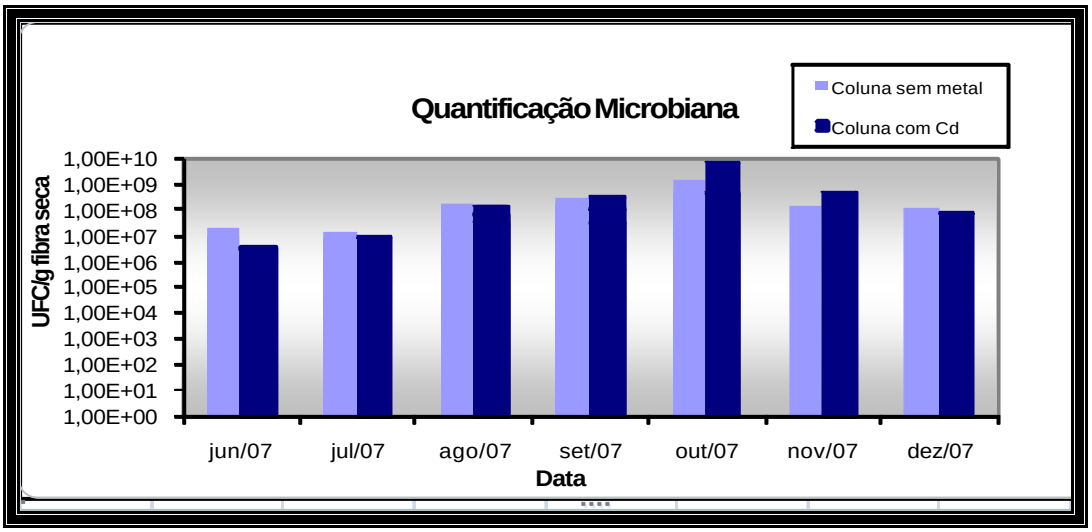

Figura 33 - Quantificação microbiana ao longo dos experimentos.

Verifica-se, através da Figura 33, que a quantificação microbiana oscilou de 10^6 a 10^9UFC/g fibra seca, nas duas condições estudadas, havendo um aumento gradual no crescimento microbiano entre os meses de Junho e Outubro. Após este período houve uma ligeira queda de Outubro a Novembro e a estabilização do crescimento de Novembro a Dezembro. A presença do cádmio não se mostrou inibitória para o crescimento microbiano, visto que em algumas análises, como em outubro e novembro, esse crescimento atingiu

valores ligeiramente superiores para a coluna contaminada com o metal. Mostrando não haver inibição do crescimento microbiano como um todo frente à toxicidade do cádmio.

O acompanhamento da concentração dos nutrientes foi, também, realizado. Os resultados referentes ao monitoramento da concentração de fósforo ao longo do teste são apresentados na Figura 34.

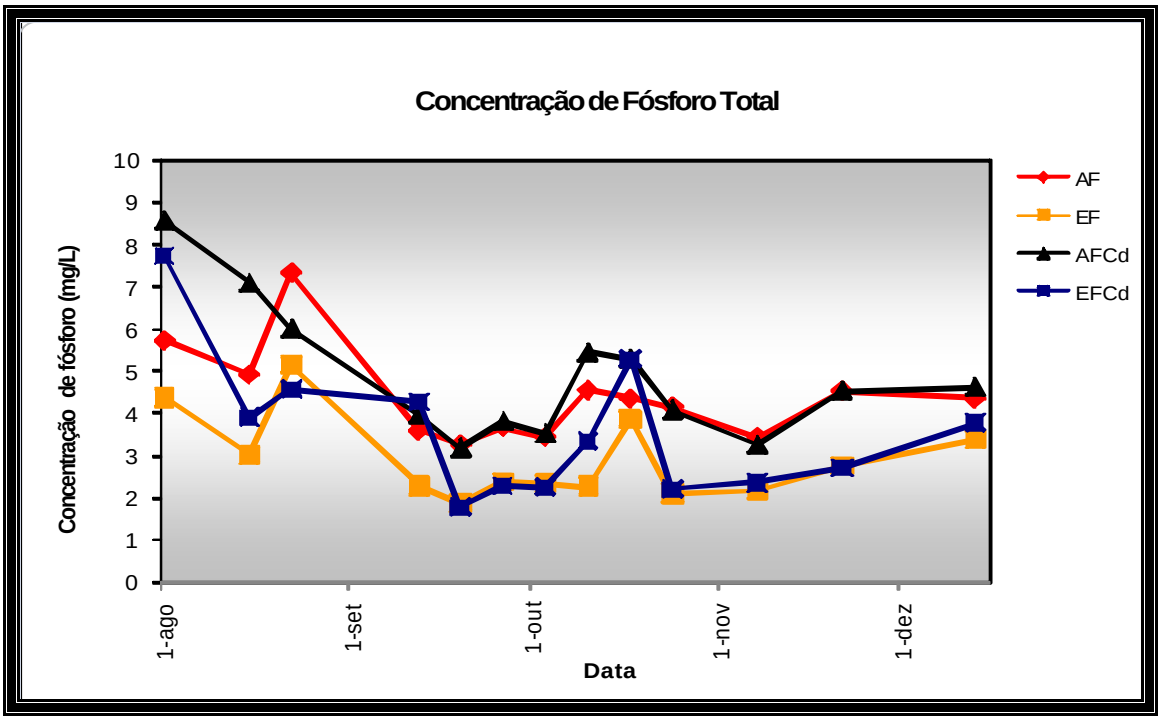

Figura 34 - Concentrações de fósforo ao longo do tempo.

Legenda: AF – Afluente da coluna sem metal

EF – Efluente da coluna sem metal

AFCd – Afluente da coluna com cádmio

EFCd – Efluente da coluna com cádmio

Analisando a Figura 34 pode-se verificar uma concentração média do afluente da coluna sem a presença do metal de 4,0 mg/L de fósforo e do efluente dessa mesma coluna de 3,0mg/L de fósforo, representando uma remoção média de 25%. Entretanto, para a coluna contaminada com cádmio o afluente apresenta 5,0mg/L de fósforo e o efluente dessa coluna 4,0mg/L de fósforo, representando 20% de remoção. Assim como no primeiro teste (vide item 5.2.1), o valor obtido, tanto para o efluente com cádmio quanto para o efluente sem o mesmo, não estão dentro do limite previsto na legislação (NT 202.R-10 – FEEMA) que é de 1,0mg/L de fósforo.

Apesar de outros autores (YENDO, 2003; GEBARA, 2006) em seus trabalhos terem obtido uma maior remoção (%) desse nutriente, não atingiram o limite de 1,0mg/L previsto na legislação do Rio de Janeiro.

Em um estudo realizado por Yendo (2003), sobre a aplicação de um biofiltro aerado submerso, como pós-tratamento de um reator anaeróbio do tipo UASB, obteve-se ao final do tratamento 4,0mg/L de fósforo no efluente do biofiltro partindo de uma concentração de 15mg/L na alimentação do UASB. A remoção foi de 73%; porém, o valor obtido no efluente é ainda maior do que o obtido no efluente das colunas do presente trabalho.

Em outro estudo sobre a utilização de um reator de leito fluidizado em escala piloto, no tratamento de esgoto sanitário, realizado por Gebara (2006), atingiu-se a concentração mínima (efluente) de 7mg/L de fósforo, partindo de uma concentração inicial (afluente) de 11mg/L.

A dificuldade de atingir o limite de descarte vigente na legislação confirma o que já havia sido anteriormente explicado. Para haver a efetiva remoção de fósforo precisa haver um sistema aeróbio/anaeróbio. Segundo Fonseca (2005) e Metcalf & Eddy (1991), a remoção de fósforo ocorre apenas no tratamento terciário. Sua remoção no tratamento secundário só ocorre quando o sistema é adaptado para funcionar em condições aeróbia e anaeróbia, simultaneamente.

O monitoramento referente à concentração de Nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) está apresentado na Figura 35.

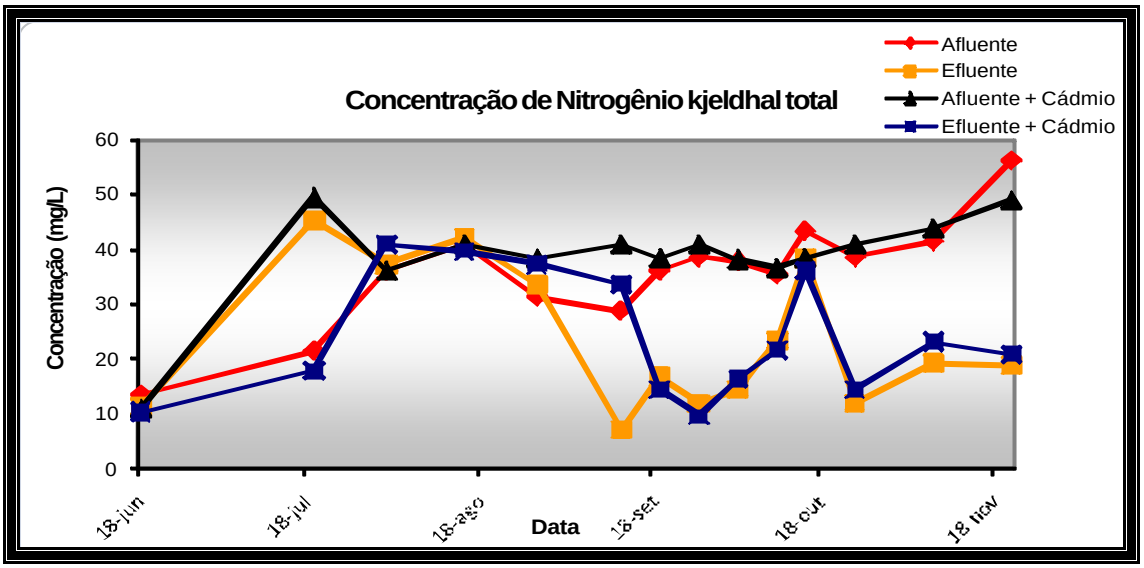

Figura 35 - Monitoramento da concentração de nitrogênio durante o experimento.

Através da Figura 35 verifica-se uma concentração média de 37mg/L de NKT no afluente da coluna sem a contaminação de cádmio, e uma concentração de 25mg/L de NKT no seu respectivo efluente, representando uma remoção média ao longo dos experimentos de 32%. Na coluna contaminada com cádmio teve-se uma concentração média de NKT no afluente de 40mg/L de e 28mg/L de para o efluente, representando uma remoção média de 30%.

O valor de concentração obtido no efluente (assim como no primeiro teste) não atende a legislação vigente, que é de 20mg/L de nitrogênio amoniacal segundo o CONAMA (resolução 357) e de 5mg/L segundo a FEEMA (NT-202.R-10). Como não há valores de NKT estabelecidos na legislação, optou-se pela comparação com a concentração de nitrogênio amoniacal , visto que NKT é a soma da concentração de nitrogênio orgânico com nitrogênio amoniacal. Apesar dos limites da legislação estabelecidos não terem sido alcançados, ao final do teste o sistema mostrou uma tendência a estabilidade,

que pode ter favorecido o aumento da população de bactérias nitrificantes e conseqüentemente a remoção desse nutriente.

O processo de nitrificação, mencionado anteriormente, ocorre em duas etapas, e a eficácia dessas etapas depende da concentração de bactérias nitrificantes presentes no meio (SEDLAK *apud* REIS, 2007).

Alguns fatores podem influenciar a nitrificação, Eddy *apud* Victoria (2006) observou que para iniciar o processo de nitrificação a concentração de DBO do afluente deve ser menor que 30mg/L e Isoldi e Koetz *apud* Reis (2007), relatou que a alcalinidade e a concentração de oxigênio dissolvido (<3,5mg/L) influenciam a cinética de nitrificação. Zhang *apud* Victoria (2006) afirma que para concentrações de DQO no afluente maiores que 170mg/L a população de nitrificantes pode ser de 4 a 5 vezes menor que a de bactérias heterótrofas.

Dentre os fatores supracitados, acredita-se que os valores obtidos quanto à concentração de DBO e DQO possam ter influenciado, de maneira negativa, a etapa de nitrificação, pois os mesmos encontraram-se acima da concentração ótima (resultados serão apresentados posteriormente). A alcalinidade não teve influencia, visto que o monitoramento do pH mostrou-se próximo à neutralidade (valores obtidos encontram-se na Tabela 2A do Anexo A), assim como a concentração de OD, que esteve sempre acima de 3,5mg/L de oxigênio (Tabela 3A do Anexo A).

Esses estudos confirmam a necessidade de uma etapa posterior ao tratamento proposto para remoção de nitrogênio, corroborando o estudo realizado por Reis (2007).

A seguir, serão apresentados, na Figura 36, os resultados obtidos no monitoramento de DQO.

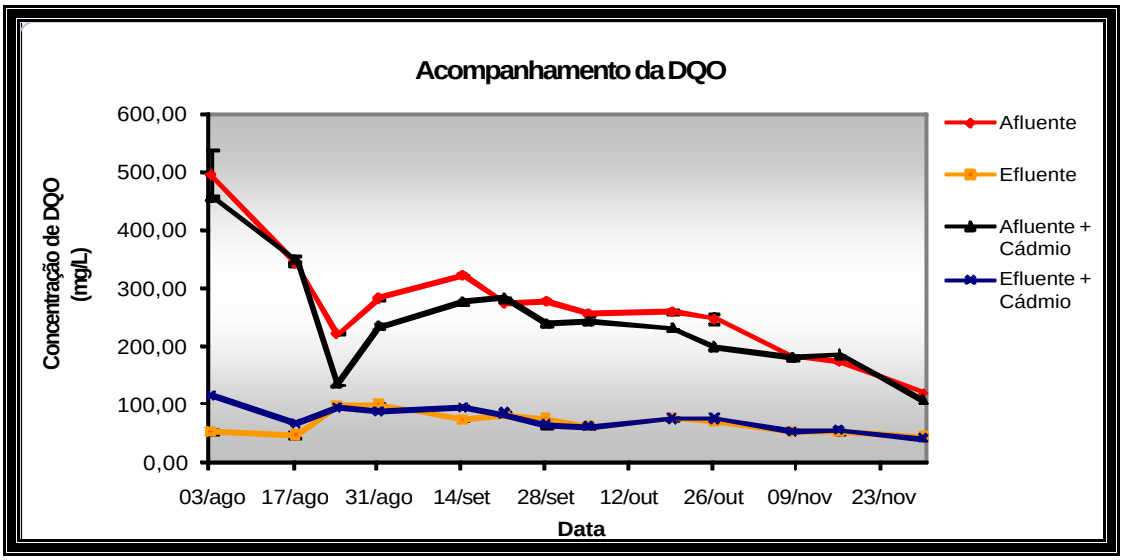

Figura 36 - Concentrações de DQO medidas ao longo do 3º Teste.

Verifica-se, na Figura 36, uma diferença na concentração de DQO do afluente e do efluente nas duas colunas (com e sem cádmio), havendo uma redução nessa concentração em todas as análises realizadas.

Na coluna sem contaminação a concentração média de DQO do afluente foi de 262mg/L e no seu efluente foi de 74mg/L. Já para a coluna com cádmio a concentração média do afluente foi de 241mg/L e de seu efluente 76mg/L (Todos os valores de DQO obtidos encontram-se na Tabela 4A do Anexo A).

Mais uma vez, assim como no primeiro teste, quase todos os valores obtidos para a DQO estão dentro dos padrões de lançamento vigentes, que é de 90mg/L de DQO (COPAN nº 10).

Pelos dados apresentados na Figura 36 pôde-se calcular a eficiência de remoção (%) de DQO. Os dados são apresentados na Figura 37.

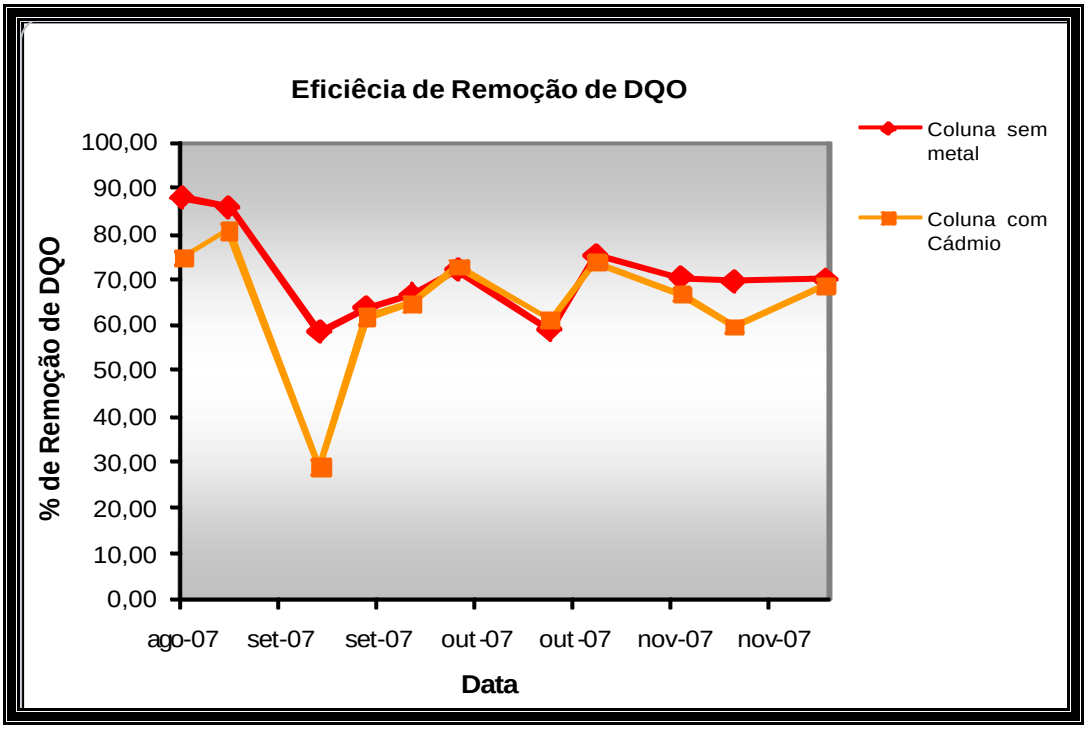

Figura 37 - Eficiência de remoção de DQO.

Na Figura 37 pode-se verificar uma remoção média de 70% para a coluna sem cádmio e de 65% de remoção para a coluna com esse metal, havendo picos de remoção de mais de 80% paras ambas as colunas.

Um estudo foi realizado por Santos (2005), sobre o desempenho de um filtro biológico percolador com diferentes suportes plásticos. Esse estudo foi desenvolvido no CETE, mesmo local onde foram realizadas as coletas para o presente trabalho. O autor encontrou, também, dificuldade em obter uma alta taxa de remoção de DQO, obtendo, em várias análises, valores de DQO do efluente fora dos padrões de lançamento, que também foram comparados com o da legislação de Minas Gerais. A remoção média, calculada a partir dos dados fornecidos pelo trabalho, apresenta um valor de 44% (que representa 96mg/L de DQO). O autor concluiu, ainda, não haver diferenças significativas quanto ao tipo de suporte avaliado com relação à remoção de DQO.

A dificuldade encontrada no trabalho supracitado, bem como no presente trabalho (embora tenham sido obtidos, nesse último, valores dentro do padrão de descarte), pode ser explicada pela composição do efluente que, apesar de possuir características de esgoto doméstico, não é muito bem definida e inclui compostos orgânicos e inorgânicos recalcitrantes. Esse fato ocorre, pois o CETE, onde foi realizada a coleta, recebe o esgoto gerado no campus universitário, como citado, anteriormente. Esse esgoto inclui o esgoto gerado nas unidades de ensino e pesquisa da UFRJ, que muitas vezes lançam no sistema de esgoto componentes químicos que não são segregados. Outro fator que comprova a pouca biodegradabilidade do afluente é a baixa relação DBO/DQO que foi de 0,32 e 0,38 para o afluente sem contaminação com metal e com o metal respectivamente.

Outros autores (MATOSO, 2005; IZQUIERDO, 2006), que também realizaram seus experimentos no CETE, para alcançarem o valor de concentração de DQO previsto na legislação (90mg/L), lançaram mão da aplicação simultânea de diferentes tecnologias para o tratamento de efluente. Matoso (2005) utilizou a lagoa aerada seguida da lagoa de sedimentação, obtendo, assim, valores baixos de DQO – 70mg/L, 82%, em média, de remoção de DQO. Já Izquierdo (2006) acrescentou ao sistema de lodos ativados suportes para crescimento de biofilme, favorecendo a remoção da matéria orgânica atingindo, assim, 90% de remoção.

Outro parâmetro importante, que deve ser avaliado no tratamento de efluentes domésticos, é a concentração de DBO. Sendo assim, os resultados referentes ao monitoramento desse parâmetro são apresentados na Figura 38.

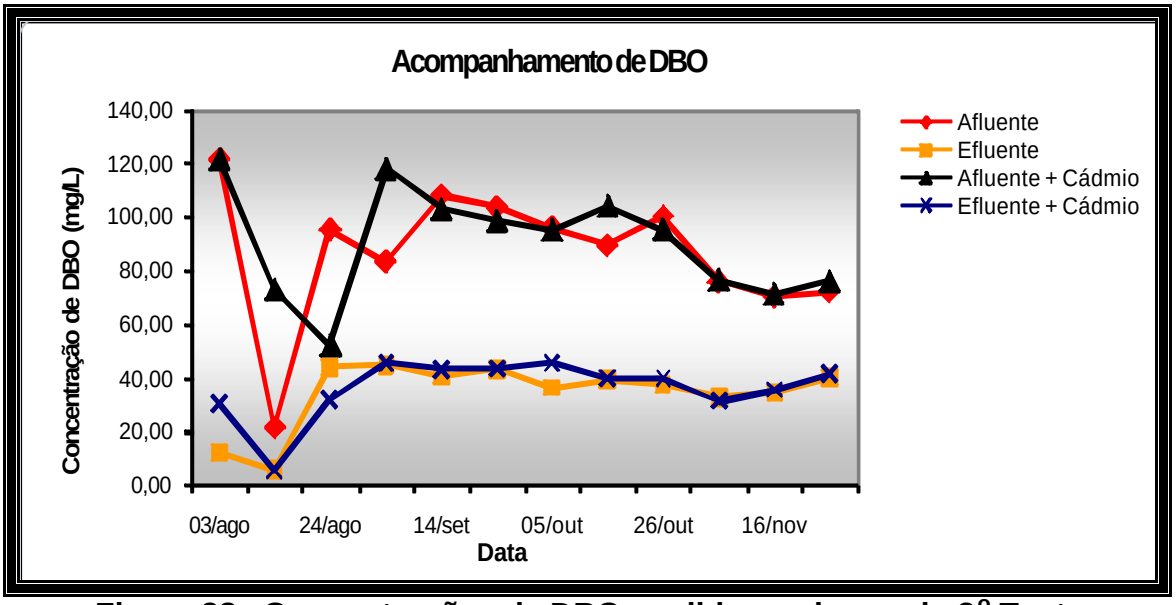

Figura 38 - Concentrações de DBO medidas ao longo do 3º Teste.

A Figura 38 apresenta o acompanhamento da concentração de DBO ao longo do tempo. Na coluna sem contaminação com cádmio a concentração média de DBO do afluente foi de 87mg/L e de 35mg/L no seu efluente, representando 60% de remoção de DBO. Já para a coluna com cádmio a concentração média do afluente foi de 91mg/L e de 36mg/L para o efluente dessa coluna, representando, também, 60% de remoção.

Esses resultados apresentam a eficiência do sistema com relação à redução da concentração de DBO. No estudo realizado nas duas colunas o valor obtido de DBO para o efluente, em todas as análises realizadas (Tabela 5A do Anexo A), ficou abaixo do valor máximo permitido pela legislação vigente do Estado do Rio de Janeiro – FEEMA – através da diretriz DZ-215.R4 (Diretriz de controle de matéria orgânica biodegradável em efluentes líquidos de origem sanitária), que restringe ao valor de 180mg/L de DBO conforme apresentado na Tabela 7. A matéria orgânica bruta calculada para o afluente foi de 1,56 x 10^{-3} kg O_2/dia.

Tabela 7 - Padrões de lançamento de efluente para DBO e SST segundo a DZ-215.R-4.7

MATÉRIA ORGÂNICA BRUTA (C) (1) (kg DBO/dia)	CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS EM DBO E SST(2) (mg/L)
C £ 5	180 (3)
5 < C £ 25	100
25 < C £ 80	60
C > 80	40

Notas: 1 Matéria orgânica bruta por dia.

2 Concentrações máximas permitidas de DBO e RNFT(ou SST) no efluente tratado.

3 Condição válida, considerando-se a possibilidade de infiltração adequada do efluente da fossa séptica no solo ou a existência de rede coletora; caso contrário, deverá ser implantado tratamento complementar através de filtro anaeróbio, ou similar de eficiência equivalente.

Apesar dos valores de DBO obtidos no afluente estarem sempre abaixo do limite máximo estabelecido na legislação, os valores obtidos para DQO e DBO são característicos do tipo de afluente da unidade de origem que possui pouca matéria orgânica biodegradável. Essa baixa biodegradabilidade foi mais uma vez confirmada pelo fato da remoção de DBO ter sido menor que a remoção de DQO, o que normalmente não ocorre em tratamentos biológicos de efluentes domésticos. Outro fato, que poderia justificar uma maior remoção de DQO foi porque no afluente estudado havia muito sólido em suspensão, sendo assim, a fibra de coco pode ter agido com um filtro retendo os sólidos em suspensão presentes na alimentação das colunas.

A partir dos dados obtidos na Figura 38 puderam-se calcular as eficiências de remoção de DBO que estão apresentadas na Figura 39.

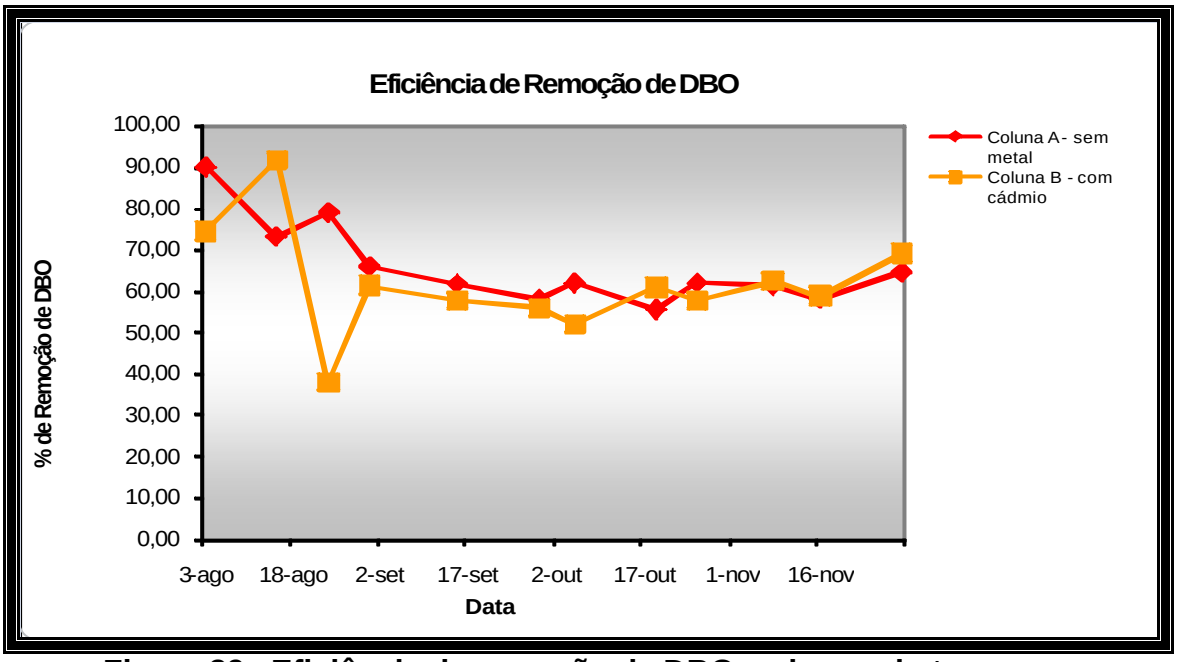

Figura 39 - Eficiência de remoção de DBO ao longo do tempo.

Conforme citado, os resultados apresentados na Figura 39 mostram uma remoção média de 60% para ambas as colunas, havendo picos de mais de 70% de remoção nas duas colunas estudadas, sendo considerada como satisfatória, em função do valor de DBO do efluente, embora essa remoção não seja considerada alta.

Outros monitoramentos foram realizados, como o acompanhamento do pH e de sólidos sedimentáveis (SS). Todos os valores obtidos para a concentração de SS (Tabela 6A do Anexo A) ficaram dentro do estabelecido na legislação vigente da FEEMA - NT-202.R-10, que define um valor máximo de 1mL/L de SS para o lançamento de efluentes líquidos. Não havendo, assim, a necessidade de um decantador na saída das colunas. O valor médio de pH obtido ao longo do teste foi de 7,4 para o efluente sem contaminação com metal e de 7,2 para o efluente com cádmio. Todos os valores obtido de pH encontram-se na Tabela 2A do Anexo A.

Além da quantificação microbiana realizada na fibra, para acompanhar o crescimento do biofilme formado, foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para acompanhar a morfologia desse biofilme.

Na Figura 40 são apresentadas as micrografias da fibra recoberta com biofilme sem a presença do metal ao final do tratamento, sendo as mesmas comparadas às obtidas com a fibra pura, sem biofilme.

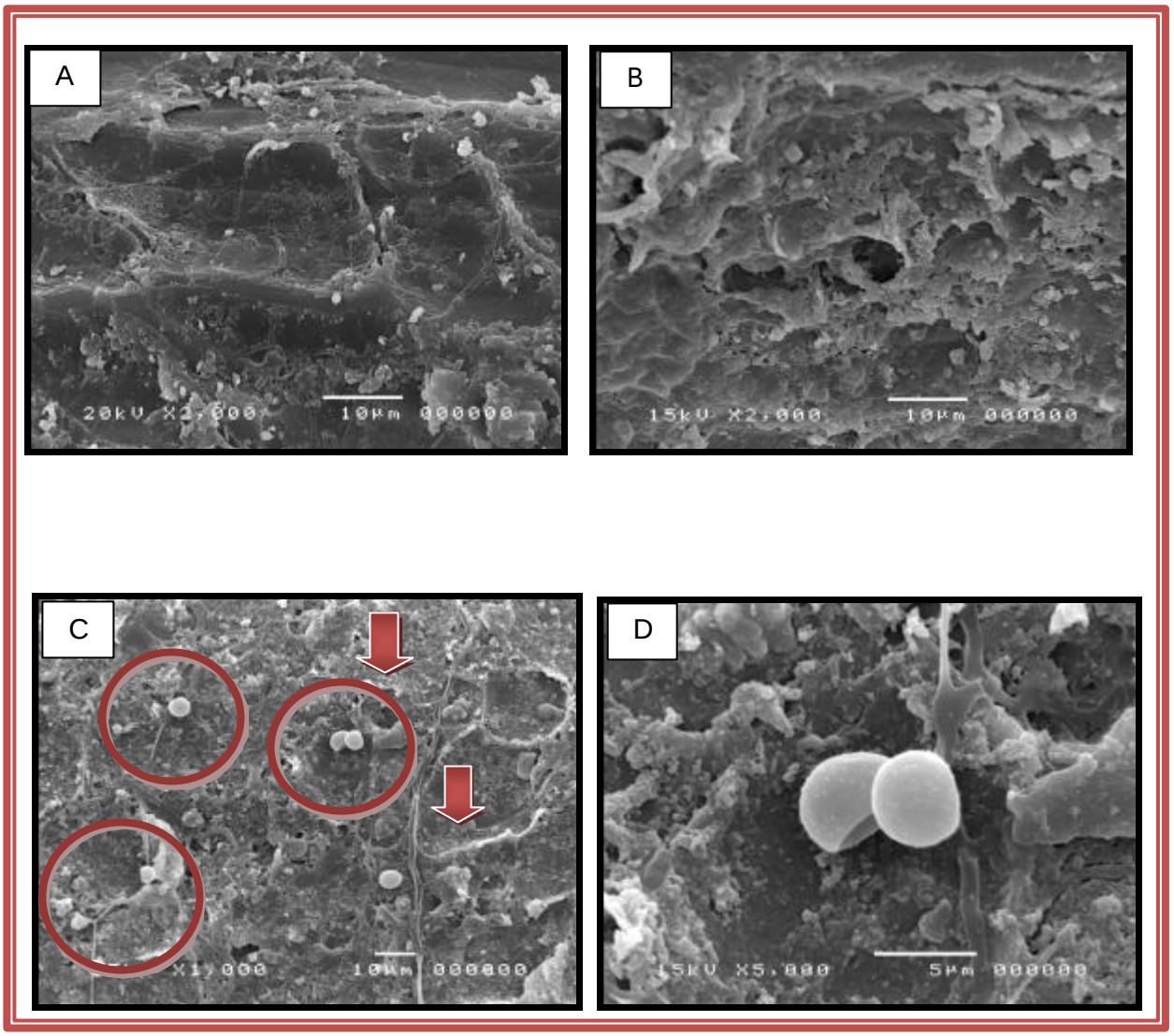

Figura 40 - Micrografias do biofilme formado sobre a fibra de coco (A- fibra pura sem biofilme, B, C e D – fibra recoberta com biofilme em diferentes ampliações).

A Figura 40A apresenta a micrografia da fibra de coco pura. Já as micrografias B, C e D mostram a fibra de coco após o tratamento, com o biofilme formado, onde se pode verificar o filme microbiano formado sobre a fibra. Encontra-se destacado nas Figuras 40 C e D a presença de microrganismos. As setas indicam a presença de microrganismos filamentosos e os círculos indicam a presença de uma espécie microbiana que aparece em vários pontos do biofilme. A mesma encontra-se destacada na Figura 40D. Devido à morfologia apresentada por esse microrganismo, o mesmo foi considerado como um protozoário, evidenciando a estabilidade do biofilme. Porém, testes específicos precisariam ser realizados para que tal consideração fosse comprovada ou não.

A mesma comparação foi realizada para o biofilme formado na presença de cádmio. Na Figura 41 são apresentadas as micrografias obtidas ao final do tratamento da coluna contaminada com cádmio.

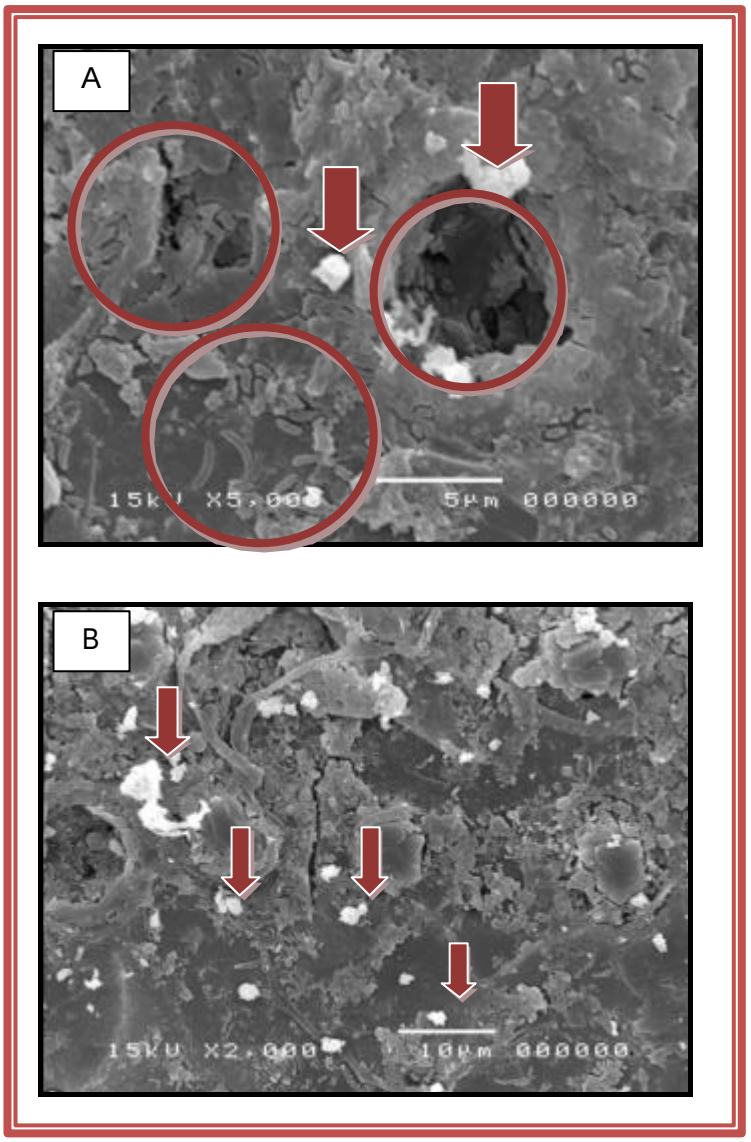

Figura 41 - Micrografias do biofilme formado sobre a fibra de coco (A e B – fibra recoberta com biofilme + cádmio em diferentes ampliações).

Pela análise das micrografias da Figura 41 verifica-se que a presença do metal não inibiu o crescimento microbiano. Os círculos destacam, na Figura 41A, a presença de bactérias dos tipos bacilos. As setas chamam a atenção para o aparecimento de pontos brancos sobre o biofilme, que indicam a formação de precipitados de cádmio. Comparando as micrografias obtidas nos dois tratamentos (com e sem cádmio) notou-se que na presença do metal não houve o crescimento dos microrganismos considerados como protozoários no tratamento sem cádmio, levantando a hipótese de que a toxicidade do metal pode ter inibido o crescimento dos mesmos.

A presença de metal foi constatada, também, por outras duas análises: a Difração de Raios-X (DRX) e a Fluorescência de Raios-X (FRX). A Figura 42

apresenta o difratograma da fibra exposta ao efluente contaminado com cádmio.

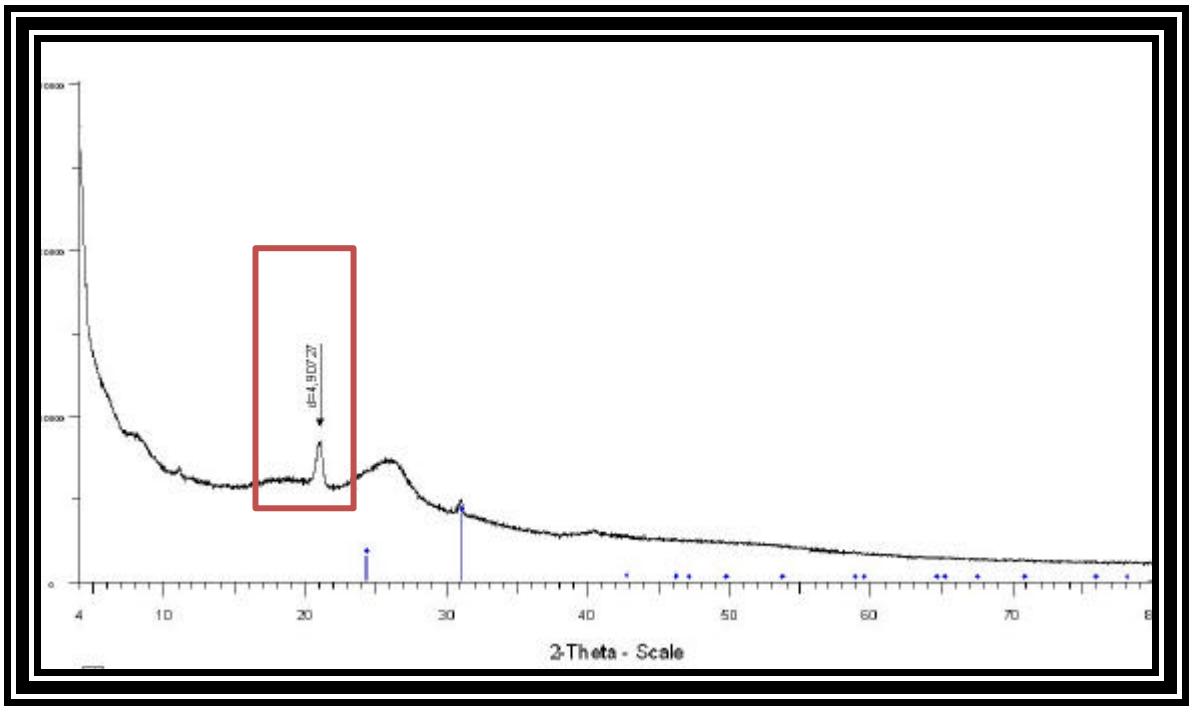

Figura 42 - DRX da fibra de coco tratada com efluente contaminado com cádmio.

Foi identificado no difratograma acima apenas um pico, em destaque, que pode corresponder ao quartzo contendo cádmio. Destaca-se que não foram encontrados na literatura trabalhos semelhantes, que utilizassem essa ferramenta para que pudesse haver comparação dos resultados. A Figura 43 apresenta o resultado obtido na análise de FRX.

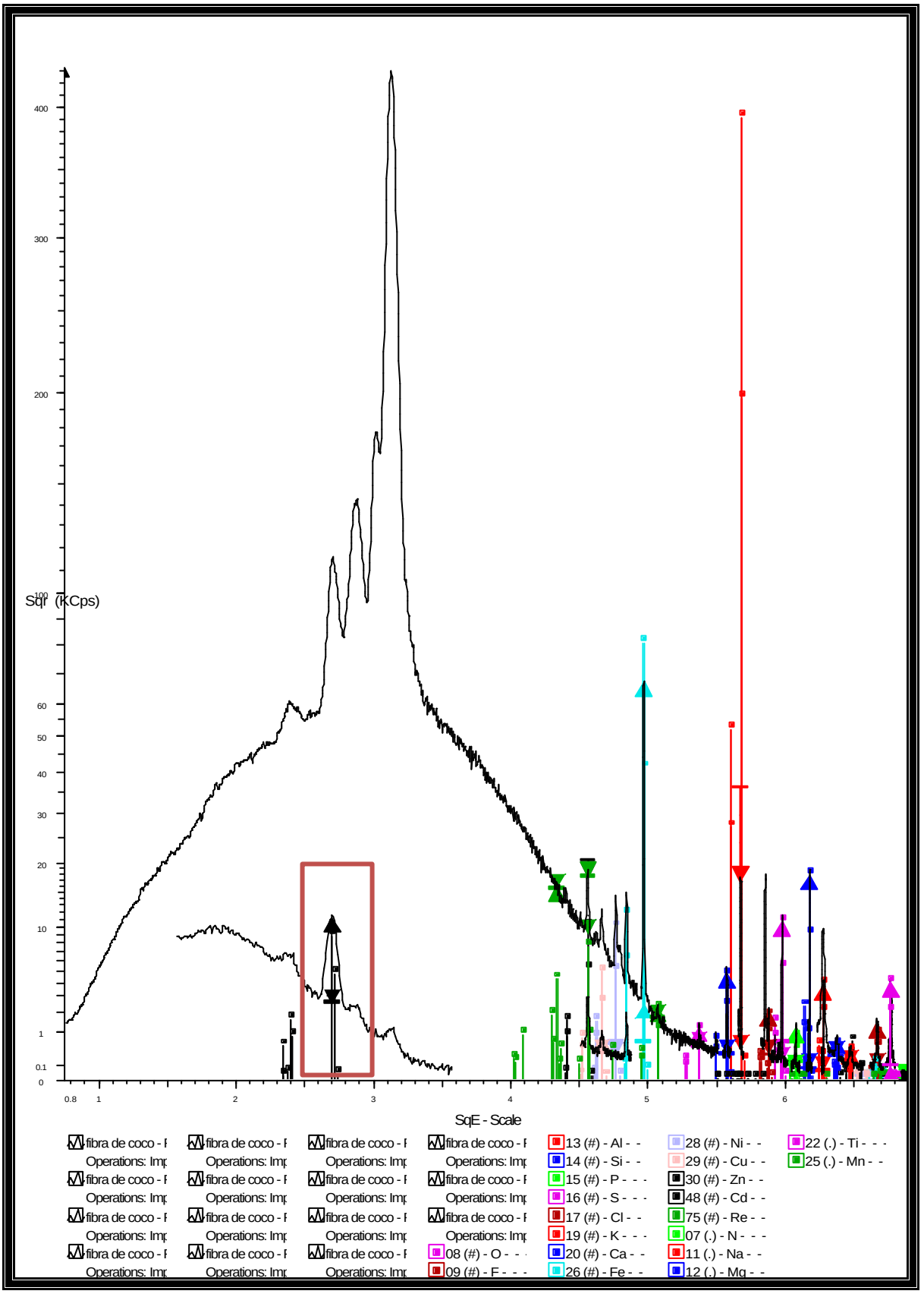

Figura 43 - FRX da fibra de coco tratada com cádmio.

O pico em destaque na Figura 43 evidencia a presença de cádmio, ratificando a análise de DRX realizada. A partir dos dados obtidos na FRX foi possível montar uma tabela (Tabela 8) com a composição dos elementos e substâncias presentes na fibra após o tratamento, destacando-se o composto CdO.

Tabela 8 - Composição química da fibra após o tratamento com efluente contaminado com cádmio.

Composição elementar expressa em óxidos	Concentração(%)
Al_2O_3	0,85
CaO	0,33
CdO	2,72
Cl	0,21
CuO	0,03
F	7,61
Fe_2O_3	1,59
K_2O	0,17
MgO	0,04
Na_2O	0,06
P_2O_5	0,28
SiO_2	4,74
SO_3	1,87
TiO_2	0,04
ZnO	0,01

Embora a composição tenha sido mostrada em termos de porcentagem, essa análise foi apenas qualitativa e não quantitativa, sendo apenas realizada para se saber quais elementos e /ou substâncias estavam presentes na fibra após o tratamento, além do cádmio. Para a realização dessa análise foi

utilizado apenas o banco de dados do equipamento para fazer os cálculos de concentração. Para se fazer uma análise quantitativa seria indispensável a confecção de uma curva de calibração baseada em padrões (materiais com características semelhantes ao analito e com composições conhecidas), que cobrissem a faixa de concentração das amostras de interesse. No entanto essa curva não foi feita (informação fornecida pela COAM/CETEM).

A última análise realizada, nesse terceiro teste, foi a quantificação do cádmio no afluente e no efluente da coluna alimentada com o efluente contaminado com o dito metal. Na Figura 44 estão apresentados os resultados obtidos nesse teste.

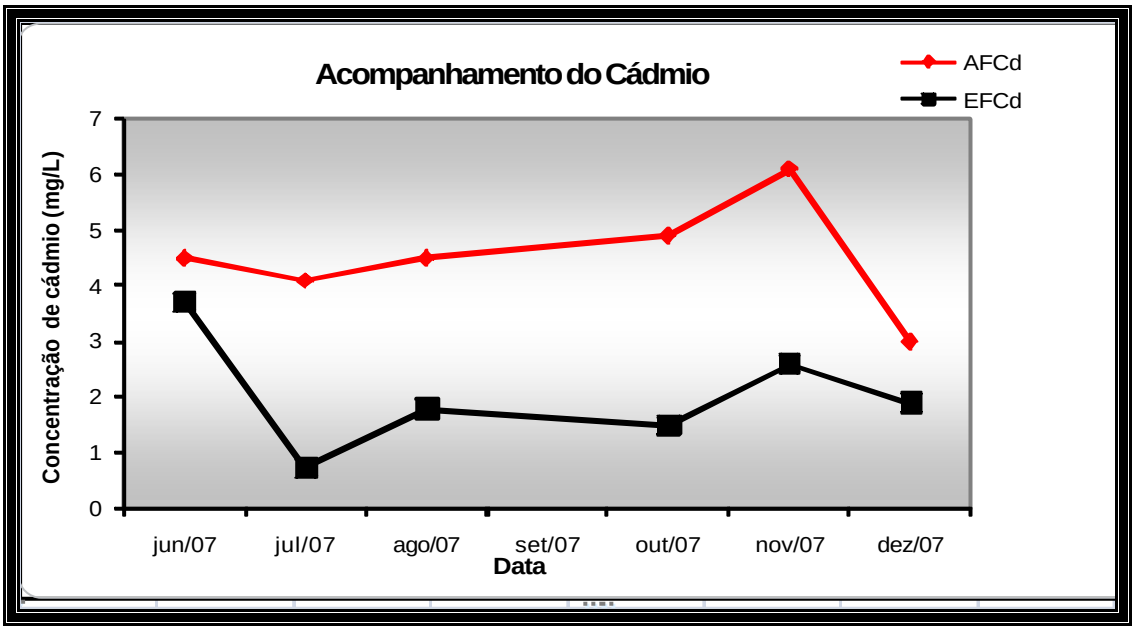

Figura 44 - Concentração de cádmio ao longo do tempo.

Legenda: AFCd – afluente contaminado com cádmio

EFCd – Efluente contaminado com cádmio

Analisando-se a Figura 44 verifica-se uma diminuição na concentração de cádmio em relação ao afluente ao longo de todo o período de monitoramento do processo. O valor médio de concentração, obtido para o efluente, foi de 2,0mg/L de cádmio representando uma remoção média de 56%.

Uma observação que deve ser levada em consideração é o fato de que em nenhuma das análises realizadas o valor da concentração de cádmio no afluente atingiu o valor estabelecido de 10mg/L. O fato foi explicado pelo analista que realizou as análises, o mesmo justificou a menor concentração encontrada no afluente ao fato de o metal não ter ficado na forma “livre” para ser analisado, ficando retido na matéria orgânica, o que dificultou a quantificação do cádmio.

Verifica-se que no período compreendido entre Julho e Novembro houve a maior porcentagem de remoção do metal. De Novembro a Dezembro houve uma queda na remoção de cádmio, que pode estar associada à saturação dos sítios de captação do metal tanto no biofilme quanto na fibra. Para saber se haveria um patamar na remoção, ou seja, se o sistema chegaria a estabilidade, o processo deveria ter sido monitorado por um tempo maior.

A concentração média de cádmio no efluente não está dentro da concentração permitida pela legislação, que estabelece uma concentração de 0,2mg/L de cádmio segundo o CONAMA (resolução 357), e de 0,1mg/L segundo a FEEMA (NT-202.R-10). Assim sendo, o sistema não se mostrou eficiente com relação à remoção de cádmio. Necessitando assim, uma otimização de alguns parâmetros operacionais, que possibilite a captação do metal.

Ao final do terceiro teste pôde-se verificar que o sistema proposto foi eficiente com relação à remoção de matéria orgânica (DBO e DQO), sendo a fibra capaz de ser utilizada como suporte à formação de biofilme. Porém, não se mostrou eficiente com relação à remoção de NKT e fósforo, concordando com os trabalhos publicados e discutidos anteriormente. A remoção de metal também não foi satisfatória.

5.2.4. 4ºTeste - Experimentos de remoção de metal pela fibra de coco com e sem biofilme

Esse último teste realizado teve o objetivo de comparar a remoção de cádmio através da formação do biofilme com a biossorção pela fibra de coco, cujos resultados são visualizados na Figura 45.

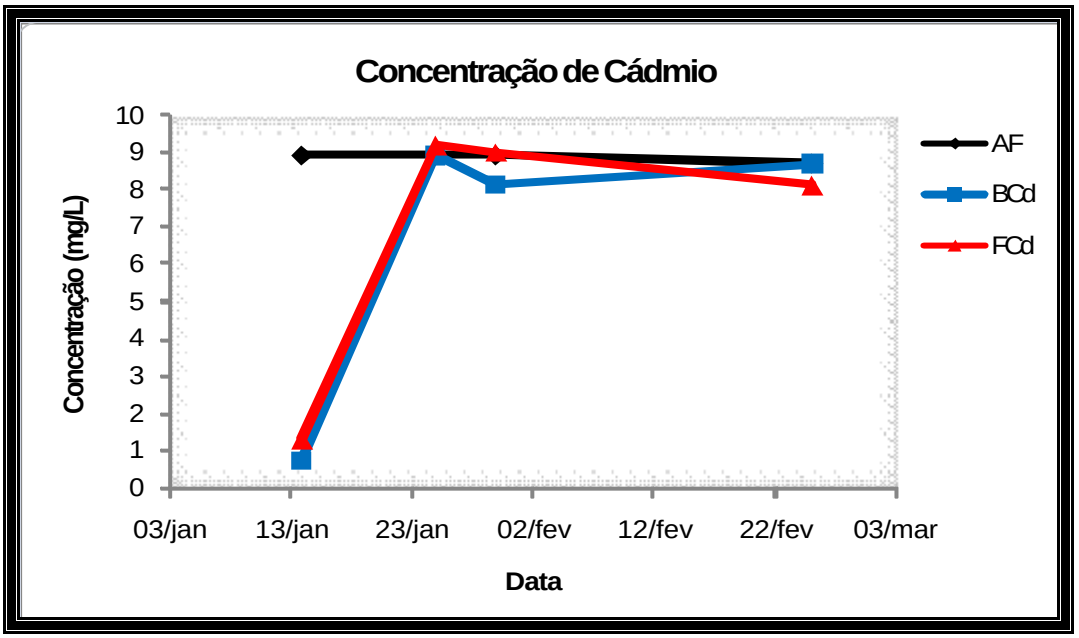

Figura 45 - Concentração de cádmio ao longo do 4º Teste.

Legenda: AF – afluente -solução de cádmio

BCd – Efluente da coluna com fibra + biofilme

FCd – Efluente da coluna com fibra sem biofilme

Após 15 dias de contato da solução de cádmio com a fibra de coco nas duas colunas houve uma remoção de 91,6% do metal no efluente da coluna contendo fibra com biofilme e de 85,4% de remoção no efluente da coluna preenchida com a fibra, sem o biofilme. Essa remoção representou uma concentração de 0,75mg/L e 1,3mg/L de cádmio para fibra com biofilme e fibra sem biofilme, respectivamente. Esse resultado indica que a presença do

biofilme causou um aumento de 6,2% na eficiência de remoção do metal no sistema.

Após os primeiros 15 dias de teste não foi verificada remoção do metal em nenhuma das colunas. Acredita-se que tenha ocorrido a saturação dos sítios de captação da fibra pura. Já na fibra com biofilme, por não haver a manutenção do mesmo, pode ter ocorrido morte dos microrganismos constituintes do biofilme, já que a alimentação das colunas foi feita apenas com solução de cádmio preparada com água deionizada, associada à saturação da própria fibra.

O estudo realizado por Gomes (2000), já citado na revisão bibliográfica, onde o mesmo realizou experimentos de biossorção em batelada utilizando fibra de coco triturada que foi mantida por 2h em contato com uma solução de cádmio10mg/L. Como resultado foi obtido 99,9% de remoção de cádmio, porém, a fibra utilizada nesse trabalho foi triturada aumentando a superfície de contato, facilitando a biossorção.

Um trabalho realizado por Kumar (2005) teve o objetivo de estudar a utilização de casca de arroz em colunas para biossorção de cádmio. As dimensões da coluna utilizada pelo autor eram semelhante a das colunas utilizadas no presente trabalho. Foram estudadas diferentes concentrações da casca de arroz e de cádmio. Destacando-se as seguintes condições estudadas: vazão 15ml/min, solução de cádmio 10mg/L. Após 24h de contato da solução com a casca houve 100% de remoção do metal.

Estes estudos indicam a necessidade de um maior tempo de contado entre o material sorvente e a solução do metal.

Ao final do 4º teste foram realizadas as micrografias da fibra das duas colunas. As micrografias estão apresentadas na Figura 46.

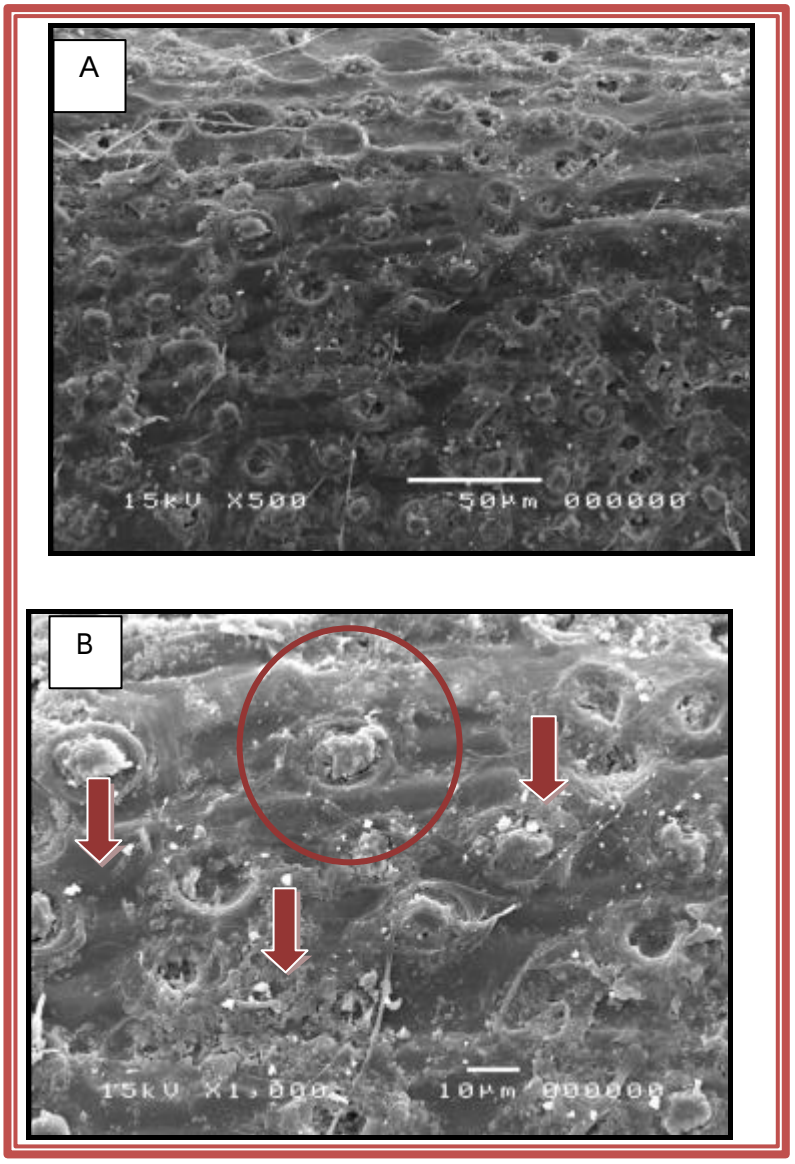

Figura 46 - Micrografias da fibra com biofilme submetida à solução de cádmio (Fibra + Biofilme+ Cádmio).

Observa-se na Figura 46 (A e B) a presença de aglomerados microbianos que foram destacados através de círculo feito sobre a Figura B, as setas indicam alguns pontos brancos que poderiam ser precipitados de cádmio.

Na Figura 47 estão apresentadas as micrografias da fibra de coco pura submetida ao contato com uma solução de cádmio.

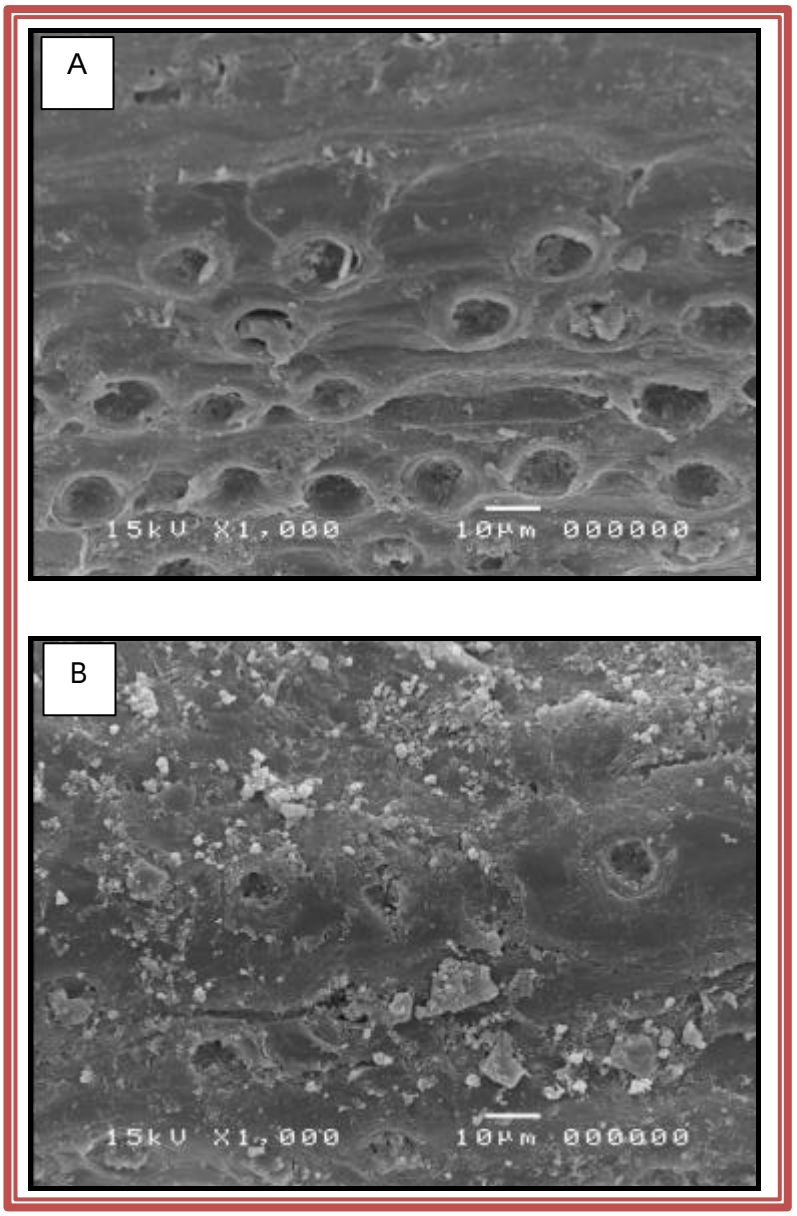

Figura 47 - Micrografias (A e B) da Fibra de coco sem biofilme submetida ao contato com uma solução de cádmio

Na Figura 47A observa-se a presença de inúmeros orifícios na superfície da fibra. Na Figura 47 B verifica-se a presença de muitos pontos brancos evidenciando a presença de precipitados de cádmio.

Esse último teste serviu como confirmação de que o sistema proposto não é indicado para a remoção de metal, visto que o mesmo resultado já havia sido obtido no teste anterior, onde também não foi alcançada a concentração limite para descarte de 0,2mg/L de cádmio, segundo o CONAMA (resolução 357). Embora a remoção de 100% do metal não tenha sido observada nos

resultados obtidos, o mesmo não pode ser conclusivo, havendo a necessidade da realização do acompanhamento da concentração de cádmio em menores intervalos de amostragem.

6. CONCLUSÕES

- Os ensaios preliminares mostraram os dois materiais estudados, fibra e pó de coco, como possíveis de serem estudados como suporte à formação de biofilme, porém pela facilidade operacional e à capacidade de retenção do material na coluna optou-se pela utilização da fibra de coco.

- O primeiro teste mostrou que o sistema proposto foi capaz de remover matéria orgânica (DQO), obtendo uma concentração média de 88,42mg/L de DQO no efluente, atingindo os limites de DQO estabelecidos na legislação (90mg/L). Como no período das análises houve uma flutuação grande com relação à matéria orgânica, esse fato pode ter prejudicado a remoção de DQO, embora o limite previsto na legislação tenha sido alcançado. Nesse mesmo teste verificou-se que a remoção de nutrientes não foi satisfatória, não atingindo o limite de concentração estabelecido na legislação.

- No segundo teste foi implantada, com sucesso, uma metodologia de quantificação microbiana do biofilme formado sobre a fibra, utilizando o ultra-som como ferramenta no auxílio à remoção do biofilme. A utilização do Tween-80 se mostrou desnecessária acarretando um gasto a mais no processo.

- O terceiro teste confirmou a eficiência do sistema na remoção da matéria orgânica não só com relação a DQO, mas também, com relação a remoção de DBO em ambas colunas, com e sem metal. A concentração de DQO do efluente sem metal foi de 74mg/L em média e para o efluente contaminado com cádmio foi de 76mg/L de DQO. Com relação à DBO a concentração média do efluente sem cádmio foi de 35mg/L e para o efluente com cádmio 36mg/L de DBO. Os resultados obtidos, tanto para DQO quanto para DBO, atingiram o limite de concentração estabelecido na legislação de 90 e 180mg/L, respectivamente.

- A remoção de nutrientes assim como no primeiro teste não foi satisfatória, necessitando de um tratamento terciário para a remoção dos mesmos. O mesmo ocorreu com a remoção de cádmio, onde o limite estabelecido pela legislação (0,2mg/L) não foi alcançado.

- Através da análise de microscopia eletrônica de varredura pôde-se observar nas micrografias obtidas a morfologia do biofilme formado sobre a fibra, sendo, ainda, possível observar diferentes tipos de microrganismos presentes no biofilme. No caso específico da fibra exposta a um efluente contaminado com cádmio, foi possível verificar a formação de precipitados brancos, possivelmente de cádmio.

- Foram, também, realizadas análises de difração de raios-X e de fluorescência de raios-X, onde foi possível verificar a presença do metal.

- No quarto e último teste, que comparou a remoção de metal pela fibra de coco com e sem a presença de biofilme confirmou que o sistema proposto não é indicado para a remoção de metal, visto que o mesmo resultado já havia sido obtido no teste anterior, onde também não foi alcançada a concentração limite para descarte de 0,2mg/L de cádmio, segundo o CONAMA (resolução 357).

7. SUGESTÕES

- Investigar a aplicação de tempos de retenção hidráulica (TRH) superiores, possibilitando um maior contato do suporte com o afluente, e, possivelmente, uma maior eficiência na remoção do metal.
- Realizar a quantificação do metal em intervalos menores de amostragem
- Alterar as dimensões das colunas de forma a permitir um maior contato do afluente contendo matéria orgânica e metal, com a fibra e com biofilme.
- Avaliar a possibilidade de uso do sistema proposto para tratamento de esgoto sanitário com maior teor de matéria orgânica.
- Estudar a influência de diferentes concentrações de cádmio no crescimento microbiano.
- Investigar a utilização de colunas em série.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile For Cadmium, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service, 1999.

APHA; AWWA; WEF (1998). American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. ***Standard Methods for Examination of Water and Wastewater,*** 20th. ed., Washington, D.C., USA.

AZEVEDO, B.S.M.; RIZZO, A.C.L.; LEITE, S.G.F.; WALCHAN, G.; REICHWALD, D.; SANTOS, R.L.C., SOBRAL, L.G.S. Utilização da casca de coco verde como suporte à formação de biofilmes microbianos visando o tratamento de efluentes. In: **XXII ENTMME e VII MSHMT**, 2007, Ouro Preto- Minas Gerais.

BRANDA, S.S.; VIK, A.S., FRIEDMAN, L.; KOLTER, R. Biofilms: the matrix revisited, **TRENDS in Microbiology**, v.13, p. 20-26,2005.

BRASIL, Resolução CONAMA Nº 357, 17 de março de 2005. *Estabelece a Classificação das águas Doces, Salobras, Salinas e Padrão de Lançamento de Efluente*. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Brasília/DF, 2005.

BREMNER J.M., KEENEY D.R. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soil: 3 exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by extraction-distillation methods. **Soil Science Society of American Proceedings**, v.30, p.577-582, 1966.

CAMMAROTA, M.C., FREIRE, D.D.C., ***Roteiro Analítico – Sistema de Tratamento de Efluentes***, Apostila Cooperativa Agropecuária de Cantagalo, Convênio de Cooperação: GCT e LTA/UFRJ, 1999.

CHERNICHARO, C.A.L.; GONÇALVES, R.F.; NETO, C.O.A.; SOBRINHO, P.A.; KATO, M.T.; COSTA, R.H.R.; AISSE, M.M.; ZAIT, M., **Pós-**

tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por Reatores com Biofilme. Projeto PROSAB. 1997. Disponível em: http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabCarlos/Cap-4.pdf. Consultado em Setembro de 2007.

CHERNICHARO, C.A.L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. v. 5. Reatores Anaeróbios. Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 1997.

COPAM N°10. **Deliberação Normativa Para Qualidade das águas e Lançamento de Efluentes nas Coleções de Águas**.Minas Gerais,1986.

COSTA, F.C.;, RODRIGUES, F.A.M.; FONTOURA, G.A.T.; CAMPOS, J.C.;, DEZOTTI, M. Tratamento do efluente de uma indústria química pelo processo de lodos ativados convencional e combinado com carvão ativado, **Engenharia Sanitária e Ambiental** v. 8 - Nº 4 - out/dez, 274-284, 2003.

DEL RIO, D.T. **Biossorção de Cádmio por Leveduras *Saccharomyces cerevisiae***, Tese Mestrado. Universidade de São Paulo, Departamento de Microbiologia Agrícola, Piracicaba, SP, Brasil, 2004

DIRETRIZ N° 215.R-4. **Diretriz de Controle de Matéria orgânica Biodegradável em Efluentes Líquidos de Origem Sanitária**. Rio de Janeiro – FEEMA, 2007.

FERRANI, H., **Determinação de teores nutricionais do milho por espectroscopia no Infravermelho e Calibração Multivariada**, Tese M.Sc.,Universidade Federal do Paraná, Instituto de Química, Curitiba, Brasil, 2004.

FLEMMING, H.C. Biofilm and Environmental Protection, ***Water Research***. v. 27, p.1-10, 1993.

FONSECA, P.W. **Avaliação do Desempenho e Caracterização de Parâmetros em Lagoas Facultativa e de Maturação**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Civil, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

GEBARA, F. Activated Sludge Biofilm Wastewater Treatment System. **Water Research**. v. 33, p.230-238, 1998.

GEBARA, D. **Desempenho de um Reator Aeróbio de Leito Fluidizado no Tratamento de Esgoto Sanitário**, Tese Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, Brasil, 2006.

GOMES, L.M.B. **Remoção de Cádmio de Soluções Aquosas Utilizando Fibra de Coco-da-Baía Visando o Tratamento de Efluentes**. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

HADJIEV, D.; DIMITROV, D.; MARTINOV, M. Enhancement of the biofilm formation on polymeric supports by surface conditioning. **Enzime and Microbial Technology.** v. 40, n. 4, p. 840-848, 2006

HTTP://www.atsdr.cdc.gov/es. Site consultado em 11/04/2008

HTTP://www.empraba.br. Site consultado em consultado em 20/11/07

HTTP://www.canaldaciencia.com.br. Site consultado em 20/11/07

HTTP://www.alimentosegura.com.br. Site consulado em 21/11/07

HTTP://www.unifra.br/profesosres. Site consultado em 02/12/200

HTTP://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm. Site consultado em 06/03/2008

IZQUIERDO, B.K.H. **Estudo do Comportamento de um Sistema de Lodos Ativados com Reator de Leito Móvel**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro , Engenharia Civil, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

JEFFERY, P.G. **Chemical Methods of Rock Analysis. Pergamon Press**, New York, p.362 – 3, 1975.

JIANLONG W. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 847–850, 2002.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A., **Tratamento de esgotos domésticos**. 3ª ed. Rio de Janeiro/RJ: ABES, 1995.

KUMAR. U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology** v. 97,p.104-109, 2005.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Fixed bed columm study for Cd(II) removal wastewater using treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**,v.B129, p. 253-259, 2006.

LAZAROVA, V.,; MANEM, J. Biofilm Characterization and Activity Analysis in Water and Wastewater Treatment. **Water Research**, v. 29, p.2227-2245, 1995.

MATHEICKAL, J.T.; YU, Q. Biosorption of lead (II) and copper (II) from aqueous solutions by pré-treated biomass of Australian marine algae, **Bioresource Technology** , v.69, p. 223-229, 1999.

MAGIC-KNEZEV, A.; VAN DER KOOIJ, D. Optimisation and significance of ATP analysis for measuring active biomass in granular activated carbon filters used in water treatment. **Water Research**, v. 38, p. 3971-3979, 2004.

Manual do Meio Ambiente – **Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras** – SLAP. V. II – Métodos FEEMA – Rio de Janeiro – 1983, 39p.

MATOSO, O.S. **Avaliação do Desempenho e Caracterização de Parâmetros em Lagoa Aerada Seguida de Lagoa de Sedimentação**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

MESQUITA, L.M.S., CUNHA, C., LEITE, S.G.F. **Avaliação da Biossorção de Cádmio por Micrococcus luteus**. Comunicação Técnica apresentada no XIII Simpósio Nacional de Fermentações, Teresópolis, Rio de Janeiro, 2000.

METCALF & EDDY **Wastewater Engineering: Treatment. Disposal and Reuse.** McGraw-Hill – International Editions : New York: 3º ed., 1991.

NEUMANN, L.G., *et al* **Desenvolvimento e Otimização de Rotinas Não Destrutivas de Análise de Tanino em Café Empregando Algorítimo Genético**, XXII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 23 a 25/10/02, Paraná.

NORMA TÉCNICA NT 202.R-10. **Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro – FEEMA, 1986.

ORTEGA, F.S.; ROCHA, K.M.; ZAIT M.; PANDOLFELLI, V.C. Aplicação de Espumas Cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, p.199-203, 2001.

OULAHAL, N.; MARTIAL-GROS, A.; BONNEAU, M.; BLUM, L.J. Removal of meat biofilms from surface by ultrasounds combined with enzymes and/or chelating agent. **Innovative Food and Emerging Technologies**, v. 8, p.192-196, 2007.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (cocos nucifera).** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

PINO, G.A.H.; MESQUITA, L.M.S.; TOREM, M.L.; PINTO, G.A.S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering,** v. 19, p. 380-387, 2006.

PINTO, G.A.S. **Rotas Tecnológicas para o Aproveitamento da Casca de Coco Verde.** EMBRAPA, 2003.

PITT, W.G.; PETERSON, R.V. The effect of frequency and power density on the ultrasonically-enhanced killing of biofilm-sequestred *Escherichia coli*. **Colloids and Surfaces**, v. 17, p. 219-227, 2000.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) by a *Bacillus coagulans* Biofilm Supported on Granular Activated Carbon (GAC). **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 195-203, 2007.

QUINTELAS, C.; FERNANDES, B.; CASTRO, J.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T. Biosorption of Cr(VI) Using a Bacterial Biofilm Supported on Granular Activated Carbon and on Zeolite, **Bioresource Technology**, v. 99, p.801-806, 2007.

REIS, G.G. **Influência da Matéria orgânica no Desempenho de Reatores de Leito Móvel com Biofilme (MBBR),** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Química/COPPE, Rio de Janeiro,Brasil, 2007.

RIBEIRO, A.V. **Sistemas de Lodos Ativados para Tratamento de Efluente Recalcitrante: Impacto dos Parâmetros Operacionais.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

RODGERS, M.; KHAN, M.; PRENDERGAST, J. (2005), Wastewater Treatment Using a Vertically Moving Biofilm System Followed by a Sand Filter. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3132-3136, 2005.

ROMÃO, A.C.; SALVADOR, C.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.S., TONSO S.,PELEGRINI, R. **Tratamento de Efluentes da Indústria de Curtume**. III Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas – Rio Claro – SP – Brasil, 2003.

SANTOS, A.S.P. **Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador em diferentes meios de suporte plásticos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

SANTOS, L.F. **Caracterização e Tratamento de Efluentes da Fabricação de Nitrocelulose**. Tese Doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Biotecnologia, Lorena, SP , Brasil, 2006.

SANTOS, R.M. **Avaliação da Adição do Pó da Casca de Coco Verde, como Material Estruturante, na Biorremediação de Solo Contaminado por Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a Ameaça dos Resíduos em Oportunidades Eco-Eficientes**. Monografia apresentada ao Instituto de Economia da Universidade Estadual de Campinas, 2003. Disponível em: http://www.cocoverderj.com.br/CocoMonografia.pdf Consultado em: outubro de 2007.

SINGH, R.; Paul, D.; JAIN, R.K. Biofilms: Implications in Bioremediation. **Trends in Microbiology**, v.14, p. 389-397, 2006.

VICTORIA, J.A.R. **Filtro Biológico aeróbio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB**. Tese Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 2006.

VIRARAGHAVAN, T.; YAN, G.Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M.rouxii* biomass. **Bioresource Technology**. v. 78, p. 243-249, 2001.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Princípios básicos do tratamento de esgotos**. v. 2, 1ª ed., Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), Brasil,1996.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos Ativados**. v. 4, Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), Brasil, 1997.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** v.1 .3ª ed. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), Brasil, 2005.

WAGNER, M.; NOGUEIRA, R.,; MELO, L.F.; PURKHOLD, U.; WUERTZ S. Nitrifying and Heterotrophic Population Dynamics in Biofilm Reactors: Effects of Hydraulic Retention Time and the Presence of Organic Carbon. **Water Research**, v. 36, p.469-481, 2002.

YENDO, A.Y. **Uso de um Biofiltro Aerado Submerso como unidade de Pós - Tratamento de Efluente de Tratamento Anaeróbio de Curtume**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Engenharia Civil, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2003.

ANEXO A

Tabela 1A- Valores de DQO obtidos do 1º Teste

Data	9-mai	12-mai	15-mai	2-jun	7- jun	14-jun	21-jun	23-jun	11-jul	13/jul	20-jul	3-ago	16-ago	24-ago	12-set
Afluente	171,14		255,60	219,17	223,33	221,00	154,00	130,50	116,83	119,70	259,33	96,50	182,17	221,67	120,83
Afluente	164,14	199,80	255,60	218,83	203,17	225,50	166,67	128,33	111,33	118,33	262,00	86,83	201,17	219,33	132,67
Efluente A	173,43	141,60	101,60	126,60	76,80	100,40	131,80	98,60	60,50	85,50	79,83	36,83	126,67	127,33	88,83
Efluente A	128,57	136,60	105,80	130,40	81,40	98,60	141,80	96,80	64,50	78,83	88,17	34,83	132,17	125,00	93,83
Efluente B	133,00	116,80	121,80	103,20	81,60	98,40	98,40	95,40	56,17	54,83	57,67	24,33	109,83	182,17	93,83
Efluente B	132,00	120,80	130,00	113,00	86,20	107,40	95,40	95,60	53,33	59,50	50,83	20,67	108,17	179,50	93,83

Data	22-set	28-set	3-out	1-nov	9-nov	19-dez	22-set
Afluente	133,33	144,17	92,33	275	612,5	96,67	133,33
Afluente	136,33	143,00		260	603,5	97,33	136,33
Efluente A	62,17	53,00	44,67	89	120,5	67,83	62,17
Efluente A	68,17	52,00		87,5	120,25	69,83	68,17
Efluente B	58,00	65,00	60,50	95	120,25	55,17	58,00
Efluente B	63,50	63,83	62,00	242,5	124	53,67	63,50

Tabela 2A – Valores de Oxigênio Dissolvido (OD) obtidos no 3º Teste

Data	Afluente	Efluente	Afluente + Cádmio	Efluente + Cádmio
2/jul	6,3	4,2	6	5,7
12/jul	5,5	4,1	5,3	4,9
22/jul	6,2	5,1	5,8	4,5
6/ago	8,2	8,1	8,8	8,7
14/ago	6,1	5,4	5,9	4,7
26/set	5,9	5,5	5,8	4,7
1/set	6,1	5,8	5,8	4,6
9/set	6,2	5,7	5,7	4,9
23/set	5,9	5,4	5,8	5,1
7/out	6	5,6	5,8	5,2
14/out	6,1	5,9	6	5,6
23/out	6,2	5,6	5,9	5,2
28/out	6	5,5	5,9	5,1
9/nov	5,4	5,1	6	5,5
11/nov	5,4	4,9	5,7	5
18/nov	6,2	5,2	5,9	5,1
25/nov	6,1	5,6	5,8	5,4

Tabela 3A – Monitoramento de pH ao longo do 3º Teste

Data	Afluente	Efluente	Afluente + Cádmio	Efluente + Cádmio
2/jul	7,526	7,869	7,588	7,089
12/jul	7,045	7,456	6,999	7,033
22/jul	7,367	7,458	7,023	7,189
6/ago	7,492	7,502	7,146	7,249
14/ago	7,605	7,628	7,530	7,683
26/set	7,582	7,602	7,003	7,178
1/set	7,490	7,532	7,588	7,589
9/set	7,639	7,702	7,256	7,167
23/set	7,442	7,574	7,348	7,356
7/out	7,397	7,267	7,023	7,033
14/out	7,246	7,428	7,389	7,239
23/out	7,527	7,456	7,176	7,156
28/out	7,367	7,401	7,167	7,256
7/nov	7,588	7,073	7,526	6,999
11/nov	7,581	7,531	7,210	7,234
18/nov	7,491	7,528	7,217	7,267
25/nov	7,311	7,357	7,223	7,237

Tabela 4A – Valores de DQO obtidos no 3º Teste

Data	3/ago	17/ago	24/ago	31/ago	14/set	21/set	28/set	5/out	19/out	26/out	8/nov	16/nov
Afluente	527	342,5	225	282,5	325	277,5	280	257,5	262,5	242,5	182,5	175
Afluente	467,5	347,5	222,5	287,5	325	277,5	280	257,5	260	255	185	175
Efluente	55,1	45	97,5	102,5	75	82,5	77,5	65	75	72	55	55
Efluente	50	52,5	97,5	100	75	82,5	77,5	60	77,5	70	55	50
Afluente + Cd	460	345	138,5	237,5	275	285	242,5	245	232,5	200	180	187,5
Afluente + Cd	457,5	355	138,6	232,5	280	282,5	237,5	242,5	232,5	200	185	185
Efluente + Cd	117,5	67,5	97,5	90	97,5	87,5	67,5	62	75	77,5	55	57,5
Efluente + Cd	117,5	67,5	95	90	95	82,5	62,5	62,5	77,5	75	52,5	57,5

Tabela 5A – Valores de DBO obtidos no 3º Teste

Data	3/ago	17/ago	24/ago	31/ago	14/set	28/set	5/out	19/out	26/out	8/nov	16/nov	30/nov
Afluente	122,00	21,50	95,55	83,50	108,50	104,00	96,45	89,50	100,50	75,89	70,42	72,23
Efluente	12,30	5,76	44,20	45,40	41,40	43,60	36,78	39,80	38,20	33,35	34,98	40,45
Afluente + Cd	122,00	73,00	52,20	118,50	103,50	99,00	95,46	104,50	95,50	76,56	71,34	76,34
Efluente + Cd	30,70	5,73	32,20	45,40	43,40	43,60	45,67	39,80	40,20	31,56	35,67	41,45

Tabela 6A – Monitoramento dos sólidos sedimentáveis (SS) ao longo do 3º Teste

Data	Afluente	Efluente	Afluente + Cádmio	Efluente + Cádmio
1/jul	0,3	0	2,5	0
15/jul	0,3	0	0,1	0
22/jul	0,4	0	0,4	0,1
5/ago	6	0,1	6	0,1
19/ago	5	0,1	6	0,1
2/set	1	0	1,5	0
16/set	0,9	0	0,9	0,1
23/set	0,7	0	0,6	0
7/out	1,5	0	1,2	0,1
21/out	0,9	0	0,9	0
4/nov	1	0	1	0
11/nov	1,5	0	1,2	0,1
18/nov	1,5	0,1	1,5	0