

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO:

LABORATOIRE D'INGÉNIERIE DES SYSTÈMES BIOLOGIQUES ET PROCÉDES
Estudo experimental da influência da desestruturação de lodos em reatores aeróbios
na biodegradação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em águas residuais
proveniente da indústria petroquímica.

Felipe Andre Pavan

Florianópolis, Fevereiro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO:
LABORATOIRE D'INGÉNIERIE DES SYSTÈMES BIOLOGIQUES ET PROCÉDES
Estudo experimental da influência da desestruturação de lodos em reatores aeróbios
na biodegradação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em águas residuais
proveniente da indústria petroquímica.

Relatório de estágio submetido à Universidade
Federal de Santa Catarina como requisito para
a aprovação na disciplinas: EQA 5611 E EQA
5612 - Estágio supervisionado em indústria de
alimentos I e II.

Jorge Luiz Ninow
Professor Orientador

Mathieu Sperandio
Supervisor

José Miguel Muller
Coordenador de Estágios

Felipe Andre Pavan

Florianópolis, 2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
COORDENADORIA DE ESTÁGIO/EQA**

**AVALIAÇÃO DO ESTÁGIO
(Para uso do Supervisor)**

1. IDENTIFICAÇÃO:

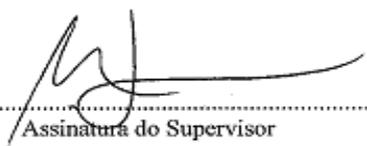
Nome: Felipe Andre Pavan
Nº de Matrícula: 06245052 **Fase:** 10+
Curso: Engenharia de Alimentos
Coordenador de Estágios: José Miguel Muller
Nome do Supervisor: Mathieu Sperandio
Local do Estágio: *Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés*
Endereço: 135 avenue de Rangueil, 31077 Cedex 04
Fone: +33 05 61 55 97 55 **Cidade:** Toulouse **País:** França

2. AVALIAÇÃO (Nota de 01 a 10)

Conhecimentos Gerais (*General Knowledge*):9.....
Conhecimentos específicos (*Expertise*):9.....
Assiduidade (*Assiduity*):10.....
Criatividade (*Creativity*):9.....
Responsabilidade (*Responsibility*):10.....
Iniciativa (*Initiative*):10.....
Disciplina (*Discipline*):10.....
Sociabilidade (*Sociability*):8.....
Média (Average):9,4.....

Outras Observações (*Other comments*): Felipe did a really good job during this training period. I hope he will have the opportunity to realise a Master and maybe a PhD.

Data da Avaliação (*Date*): .10./12./2012.


.....
Assinatura do Supervisor

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTAS DE SIGLAS	5
1 INTRODUÇÃO.....	6
2 A EMPRESA.....	7
3 ESTUDO EXPERIMENTAL	10
3.1 Atividades Realizadas.....	14
3.1.1 Operação do biorreator.....	14
3.1.2 Caracterização físico-química e biológica do meio	14
3.1.2.1 Demanda química de oxigênio (DCO)	14
3.1.2.2 Granulometria	15
3.1.2.3 Microscopia.....	15
3.1.2.4 Caracterização dos sólidos.....	16
3.1.2.5 Cromatografia de troca iônica	16
3.1.2.6 Medida de absorvância.....	17
3.1.2.7 Testes de decantação.....	17
3.1.3 Análise estatística dos dados	18
4 CONCLUSÃO	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema operacional dos equipamentos experimentais.	11
Figura 2 - Biorreatores piloto em funcionamento.....	11
Figura 3 - Equipamento de ultrassom.....	13

LISTAS DE SIGLAS

HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
DCM	<i>Dissolved and Colloidal Matter</i>
LISBP	Laboratoire d'ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés
INSA	Institut National de Sciences Appliquées
DCO	Demanda química de oxigênio
LALLS	<i>Low Angle Laser Light Scattering</i>
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
CI	Cromatografia Iônica
SVI 30	Sludge Volume Index

1 INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) são compostos que, devido a sua alta hidrofobicidade, tendem a adsorver em matéria orgânica. Reduzindo assim sua disponibilidade na fase líquida, limitando sua biodegradação. O dimensionamento de estações de tratamento de efluentes é baseado na eliminação de compostos de carbono e nutrientes como nitrogênio e fósforo pela ação de microrganismos. A remoção de micropoluentes nestas estações de tratamento, incluindo HAPs, eram considerados como sendo um benefício adicional.

O presente trabalho é referente ao estudo onde buscou-se otimizar as estações de tratamento de efluentes a fim de aumentar a biodegradação dos HAPs. A estratégia escolhida foi tentar aumentar a acessibilidade dos microrganismos aos HAPs, acelerando a cinética de biodegradação. Através de distúrbios mecânicos causados por um equipamento de ultrassom, matéria coloidal (*Dissolved and Colloidal Matter* - DCM) foi gerada, favorecendo a mobilidade dos HAPs. O estudo experimental foi feito utilizando dois biorreatores pilotos, onde diversos graus de estresse hidrodinâmico foram aplicados para avaliar a estratégia escolhida.

O estudo foi realizado no Laboratoire d'ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés (LISBP), localizado na cidade de Toulouse, França. A pesquisa tem sido feita nos últimos 3 anos, porém o estágio foi realizado no período de Setembro de 2012 a Fevereiro de 2013.

Desenvolvido em parceria com uma empresa petroquímica, os resultados obtidos neste estudo são de caráter confidencial, pois podem representar uma vantagem industrial.

2 A EMPRESA

O LISBP tem sede em Toulouse, na França. É situado nas instalações da escola de engenharia Institut National de Sciences Appliquées (INSA). O laboratório é especializado em biotecnologia, sistemas biológicos e engenharia química, tendo como campos de atuação a agricultura e indústrias de alimentos; água e meio ambiente; biotecnologia aplicada a processos industriais (*White Biotechnology*); cosméticos e farmacêuticos; e engenharia bioquímica.

O laboratório é estruturado em cinco grupos de pesquisa:

- Biocatálise

Neste grupo é realizada pesquisas, aperfeiçoamento e exploração racional de biocatalizadores enzimáticos de alto desempenho. Uso integrado da microbiologia e metagenômica com biologia molecular e modelagem 3D, assim como o conhecimento tecnológico na produção, estabilização e imobilização de enzimas, tanto em reatores em batelada quanto em contínuos.

- Fisiologia microbológica e metabolismo

Reúne abordagens complementares, tais como, topologia e regulação funcional de complexas redes metabólicas, análise de fluxo metabólico e modelagem baseadas em atividades enzimáticas e análises quantitativas de metabólitos, juntamente com abordagens moleculares na regulação gênica. Este grupo de pesquisa também é especializado em engenharia metabólica.

- Sistemas microbológicos e engenharia de bioprocessos

Análise e compreensão do comportamento dinâmico de populações microbianas em biorreatores com ambiente controlado, baseado no uso integrado de tecnologias de

fermentações, fisiologia microbiana e engenharia de processos. Análise sistêmica do comportamento microbiano em condições reprodutíveis e completamente caracterizadas, levando em conta os requisitos industriais para desenvolver bioprocessos inovadores. O estudo em questão foi realizado nesta equipe.

- Separação, oxidação e processos híbridos

Este grupo conta com grande experiência na área de engenharia de reatores na realização de uma abordagem multidisciplinar, integrando conceitos físico-químicos com o complexo meio biológico e análise ambientais para desenvolver conhecimentos em separações. Identificação dos fenômenos limitantes em meios complexos permite a modelagem matemática e a criação de processos híbridos inovadores.

- Transferência, Interfaces e mistura

Análises experimentais e modelagem matemática em hidrodinâmica, fenômenos físico-químicos e mecânicos envolvendo ambientes multifásicos e processos envolvendo reações químicas. Utiliza mecânica dos fluidos e princípios da engenharia química para determinar as principais características fenomenológicas envolvidas na difusão em fluidos contendo dispersões. Estudos detalhados de fenômenos específicos identificados em escala piloto são extrapolados para obter conhecimento comportamental de complexas reações em níveis industriais.

O LISBP conta com a participação de mais de 220 pessoas, onde 55% desse total são doutorandos e pós-doutorandos, 20% são professores universitários (INSA) e o restante são pesquisadores e técnicos. Dos rendimentos do laboratório, aproximadamente dois terços são provenientes do programa de pesquisa nacional

da França (*National Research Funding*), 13% vêm da indústria e o restante de outras fontes, totalizando um montante de 6 milhões de euros anuais.

3 ESTUDO EXPERIMENTAL

Micropoluentes orgânicos, como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, apresentam baixa solubilidade em água e grande hidrofobicidade. Dessa forma, os mecanismos biológicos de degradação são limitados pela biodisponibilidade destes micropoluentes (CARRÈRE, 2010).

Com a finalidade de aumentar o acesso e conseqüente biodegradação destes poluentes, um equipamento de ultrassom foi introduzido ao processo tradicional de tratamento de águas residuais. Com o uso do ultrassom, espera-se que os flocos de microrganismos sejam desestruturados fazendo com que as moléculas de PHA adsorvam a matéria em suspensão.

Para tal, dois biorreatores foram empregados no estudo, R1 e R2. Os biorreatores operavam de forma independente em modo contínuo, a composição e fluxo da alimentação em ambos reatores eram iguais, assim como os equipamentos envolvidos, excetuando-se pelo uso do ultrasonador no R2. O biorreator 1 foi usado como controle, a fim de se mensurar os efeitos do ultrassom.

O equipamento experimental é composto por um biorreator aerado de 11 l de capacidade e agitado por duas turbinas de 4 pás planas cada; por um decantador com capacidade de 2,6 l e por um reservatório agitado de 300 ml aonde ocorre a mistura das correntes de entrada com a corrente de reciclo proveniente do decantador. Os biorreatores eram encamisados e a temperatura de operação era de 20 °C. O esquema completo do processo pode ser visto na Figura 1.

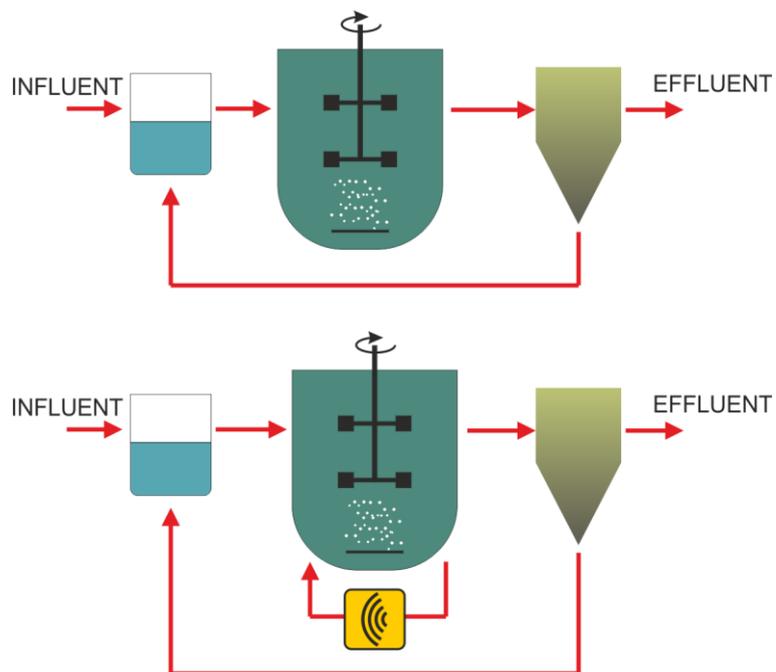


Figura 1 - Esquema operacional dos equipamentos experimentais.

Na Figura 2 encontra-se as instalações do equipamento experimental.



Figura 2 - Biorreatores piloto em funcionamento.

Os reatores foram alimentados com uma solução aquosa contendo os nutrientes necessários para o crescimento celular, uma solução contendo DCO facilmente biodegradável e a solução com os HAPs. A composição de cada solução é apresentada na Tabela 1. A composição da corrente de alimentação em HAPs é similar à do efluente da indústria petroquímica.

Tabela 1 - Composição das correntes de entrada.

Solução de alimentação (NF ISSO 9408)	Solução DCO
MgSO ₄ .7H ₂ O	C ₂ H ₆ O (Etanol)
CaCl ₂ .2H ₂ O	C ₂ H ₃ NaO ₂ (Acetato de Sódio)
FeCl ₃ .6H ₂ O	
NaH ₂ PO ₄ .12H ₂ O	
KHCO ₃	
NH ₄ Cl	
HAPs	
Naphtalène	Benzo(a)anthracène
Acénaphthylène	Chrysène
Acénaphthène	Benzo(b)fluoranthène
Fluorène	Benzo(k)fluoranthène
Phénanthrène	Benzo(a)pyrène
Anthracène	Dibenzo(ah)anthracène
Fluoranthène	Benzo(ghi)Pérylène
Pyrène	Indéno(1,2,3-c,d)pyrène

concentrações

O dispositivo de ultrassom consiste em um balão de vidro com capacidade de 300 ml e um aparato gerador de ondas, como pode ser visto na Figura 3. No momento em que inicia-se o funcionamento do dispositivo, o fluxo biorreator -- equipamento de ultrassom -- biorreator é cessado, retornando após a inativação do ultrasonador.



Figura 3 - Equipamento de ultrassom.

Nos cinco primeiros dias de experimento não houve a alimentação de HAPs, sendo este um período de estabilização e aclimação do lodo. Após 22 dias de funcionamento, quando foi verificado que os biorreatores estavam operando nas mesmas condições físico-químicas e biológicas, iniciou-se o uso do equipamento de ultrassom no biorreator R2. Configurou-se o equipamento para operar em três ciclos diários de 30 minutos, onde, segundo o modelo teórico, ter-se-ia 30% de solubilização do lodo que passasse pelo equipamento.

O experimento seguiu nas condições descritas por 92 dias. Análises para a caracterização físico-química e biológica do meio eram feitas semanalmente, conforme item 3.1.

3.1 Atividades Realizadas

3.1.1 Operação do biorreator

Por se tratar de um biorreator em operação contínua dever-se-ia frequentemente preparar as soluções de alimentação e administrar o volume dos tanques de alimentação e saída de fluido para que o biorreator não operasse fora das condições padrão.

No início do experimento, as bombas foram calibradas e as vazões foram configuradas para corresponder ao fluxo estabelecido pelos modelos matemáticos, Entretanto, para corresponder às variações que poderiam ocorrer na operação do reator piloto, mediam-se diariamente as massas dos tanques de alimentação e de saída, determinando-se assim, o fluxo real.

A fim de se manter as condições de operação do biorreator, algumas atividades de manutenção dever-se-iam ser executadas. Tais como, a limpeza dos tubos que ligavam uma operação unitária a outra pois, como havia o fluxo constante de material biológico, ocorria o acúmulo de biomassa no encanamento podendo levar a obstrução do fluxo.

Para a determinação das características físico-químicas e biológicas do meio, amostras eram coletadas de todos os compartimentos do reator duas vezes por semana durante todo o experimento. O volume coletado variava de acordo com as análises a ser realizada na semana corrente.

3.1.2 Caracterização físico-química e biológica do meio

3.1.2.1 *Demanda química de oxigênio (DCO)*

Efluentes urbanos e industriais são uma mistura complexa e é de grande dificuldade analisar os poluentes que os compõem. Dessa forma, métodos globais de caracterização são empregados a fim de determinar as propriedades ou

categorias de produtos (matérias oxidáveis, matérias biodegradáveis, compostos de nitrogênio, etc.).

A demanda química de oxigênio é a quantidade de oxigênio consumida pelo material oxidável em uma amostra em condições específicas. É geralmente expressa em mgO_2/l . O método utilizado baseia-se na redução do bicromato de potássio em meio ácido.

Este método foi empregado para a caracterização das correntes de alimentação do reator, meio reacional (total e fração aquosa) e da corrente de saída (total e fração aquosa). O procedimento foi realizado duas vezes por semana durante os 92 dias em que o reator esteve em funcionamento.

3.1.2.2 *Granulometria*

A análise granulométrica visa caracterizar o tamanho das partículas em uma amostra. No estudo realizado, utilizou-se da técnica por difração a laser (*Low Angle Laser Light Scattering - LALLS*). Este método é aplicável a um grande intervalo de tamanho de partículas, de 0,2 a 2000 μm . O método baseia-se no fato que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

Este método foi utilizado para caracterizar fisicamente as partículas no interior do reator, assim como a distribuição no tamanho das partículas na saída do ultrasonador. Análises eram realizadas quinzenalmente a partir do trigésimo dia de operação do biorreator até o fim do experimento.

3.1.2.3 *Microscopia*

Empregou-se um microscópio ótico para descrever microbiologicamente o meio reacional. Através desta análise podia-se verificar se havia nutrientes suficientes no meio (presença de protozoários) e se havia crescimento de

microrganismos indesejáveis para o processo, tais como microrganismos filamentosos.

Análises microscópicas foram realizadas semanalmente durante todo o experimento.

3.1.2.4 *Caracterização dos sólidos*

Análises de descrição dos sólidos eram feitas a fim de se determinar o comportamento operacional do meio reativo e a qualidade do efluente. Os Sólidos Suspensos Totais (SST) são os sólidos não solúveis, parte orgânica e inorgânica, e sua concentração pode ser determinada através da filtração em filtro microporoso de fibra de vidro, seguido pela secagem da fração sólida a temperatura constante (105 °C) por 24 horas. Procura-se manter os valores de SST no efluente tão baixo quanto possível.

Após a determinação dos SST, os Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) eram calculados a fim de se determinar a concentração biológica no reator. O filtro utilizado no cálculo dos SST é levado a um forno a 500 °C por 2 horas, a perda de massa após a queima representa os sólidos suspensos voláteis na amostra.

Realizava-se também a determinação dos Sólidos Totais e Sólidos Voláteis do meio reacional, assim como a realização do testes mensais de SST e SSV no lodo proveniente do equipamento de ultrassom a fim de se determinar o grau de solubilização. A análise do lodo e do efluente era realizada duas vezes por semana.

3.1.2.5 *Cromatografia de troca iônica*

A cromatografia de troca iônica (CI) é uma técnica de separação e análise de espécies orgânicas ou inorgânicas na forma iônica em uma solução de misturas complexas. A alta eficiência do método de cromatografia iônica em identificar anions

inorgânicos (cloreto, sulfato, etc.) e certos cátions inorgânicos, como os da família dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, fazem da CI um excelente instrumento na caracterização de águas.

A separação dos íons é baseada na adsorção de moléculas carregadas do soluto com um grupo trocador de íons de carga oposta imobilizados na resina. A mistura de solutos é separada devido a diferença de carga iônica. Os íons são identificados pelo tempo de retenção na coluna, os solutos com interação mais fraca com o grupamento trocador acabam ligando-se menos à resina e saem primeiro na coluna.

Análises cromatográficas eram realizadas duas vezes por semana. Verificava-se a qualidade das correntes de alimentação e da corrente de saída (após centrifugação e filtração).

3.1.2.6 *Medida de absorbância*

Diariamente era realizada a medição da absorbância em um comprimento de onda único da corrente de saída do reator com o objetivo de se relacionar esta medida com a concentração de sólidos suspensos totais.

3.1.2.7 *Testes de decantação*

Para verificar a capacidade de decantação do lodo, realizava-se o teste chamado de Sludge Volume Index (SVI30), cujo resultado é dado em ml/g. Caso o valor do SVI30 ultrapassa-se 200 ml/g era indicativo de problemas de decantação. Para a realização do teste, a amostra coletada era colocada em uma proveta com volume de 1 l e media-se o volume de lodo decantado ao longo de 30 minutos. Para o cálculo do valor do SVI30 relaciona-se o volume de lodo ao final do período de decantação com a concentração de sólidos suspensos totais.

3.1.3 Análise estatística dos dados

Ao final do experimento houve o tratamento dos dados obtidos. Hipóteses eram levantadas a fim de relacionar os diversos resultados das análises realizadas.

Efetou-se também o balanço material para a determinação do desempenho do processo na eliminação dos HAPs

4 CONCLUSÃO

Através deste estágio pude aprofundar os meus conhecimentos em uma área que não é diretamente a de atuação de um engenheiro de alimentos, abordando tópicos de engenharia química e engenharia ambiental. Entretanto, tive plena capacidade de compreender e participar ativamente do projeto.

Tive a oportunidade de trabalhar com pessoas extremamente capacitadas e dedicadas em um laboratório com uma infraestrutura excepcional, contando com todos os equipamentos analíticos necessários para o desenvolvimento do projeto.

Pelo fato do estágio ter sido realizado em outro país, além da experiência profissional proporcionada, pude entrar em contato com outra língua e com outras culturas, enriquecendo o aprendizado.

Não tive contato com a indústria e com processos de grande porte, mas experiência foi de grande proveito, atendendo as minhas expectativas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRET, M.; CARRÈRE, H.; LATRILLE, E.; WISNIEWKI, C.; PATUREAU, D.
Micropollutant and Sludge Characterization for Modeling Sorption Equilibria.
Environmental Science & Technology, Vol. 44, n. 3, 2010.

WWW.LISBP.FR - Acessado em 20 de janeiro de 2013.

Protocolos de equipamentos e análises disponíveis no Laboratoire d'ingénierie des
Systèmes Biologiques et Procédés