

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO**

JOÃO PAULO DA SILVA SIQUEIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO PRÉ-OZONIZADA EM
REATOR ANAERÓBIO COM BIOMASSA IMOBILIZADA TRATANDO ESGOTO
SANITÁRIO**

Maceió
2013

JOÃO PAULO DA SILVA SIQUEIRA

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO PRÉ-OZONIZADA EM
REATOR ANAERÓBIO COM BIOMASSA IMOBILIZADA TRATANDO ESGOTO
SANITÁRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nélia Henriques
Callado

Maceió
2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S618i Siqueira, João Paulo da Silva.
Influência da adição de água de produção pré-organizada em reator anaeróbico com biomassa imobilizada tratando esgoto sanitário / João Paulo da Silva Siqueira. – 2013.
99 f. : il.

Orientadora: Nélia Henriques Callado.
Dissertação (mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 91-99.

1. Água residual – Produção de petróleo. 2. Água residual – Tratamento. 3. Água residual – Biodegradabilidade. 4. Água residual – Pré-ozonização. 5. Água residual – Tratamento anaeróbio. I. Título.

CDU: 628.16.094/.098.3



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Centro de Tecnologia – CTEC
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamentos – PPGRHS



**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO PRÉ-OZONIZADA
EM REATOR ANAERÓBIO COM BIOMASSA IMOBILIZADA TRATANDO
ESGOTO SANITÁRIO**

JOÃO PAULO DA SILVA SIQUEIRA

Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 24 de maio do ano de 2013.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Nélia Henriques Callado

Orientadora - (PPGRHS/UFAL)

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

(PPGRHS/UFAL)

Prof.^a Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic

(USP)

*A DEUS, fonte inesgotável de inspiração e fidelidade,
a minha Família, por todo o suporte e vivências.*

AGRADECIMENTOS

Às providências de Deus, que não foram poucas. Pela sua presença real em cada dia fora de casa e em cada pessoa que conheci.

À minha orientadora professora Nélia Callado pela confiança, ensinamentos e o crescimento adquirido nas partilhas e reuniões.

Aos companheiros de estudos, turma 2011 do mestrado em Recursos hídricos e Saneamento da UFAL, pelo convívio.

À fiel amizade de Emmanuelle Wanderley, quem convivi e partilhei os assuntos de pós-graduando e conversas engraçadas.

Aos companheiros de laboratório Clyvia, Edcléa, Antônio, Aline, Morgana, Elyziana, Lílian, Odete, Mayra, Milena, Elyson e Florilda Vieira.

Aos componentes da banca pelo apoio e correções.

Aos irmãos da Comunidade Católica Shalom missão Maceió, pelo acolhimento e proporcionar um ambiente familiar mesmo longe dos meus.

À meus pais, Paulo e Luiza, por ter aberto as portas à educação através do exemplo e dedicação.

À minhas irmãs Nayanna Paula e Nayara Paula, pelo incentivo.

A minha namorada Ana Paula pelo incentivo e compreensão.

Quero ainda expressar os meus agradecimentos aos grandes amigos, que embora não citados, forneceram coragem e que de alguma forma contribuíram para a conquista de mais este desafio.

Tudo posso naquEle que me fortalece (Filipenses: 4,13)

RESUMO

Água produzida, assim chamada por estar associada à produção do petróleo, é um subproduto indesejável que está sempre presente nas extrações do petróleo. Este resíduo se destaca, pelo volume gerado, toxicidade e elevada salinidade. Estas características implicam em difícil tratabilidade por processos biológicos, sendo necessário um pré-tratamento e/ou a sua diluição com outro resíduo a fim de aumentar a sua biodegradabilidade. Desta forma esta pesquisa propõe uma alternativa de tratamento para água de produção de petróleo em reator biológico sob condição anaeróbia precedida de tratamento por pré-ozonização. A água de produção pré-ozonizada (APPOz) foi misturada a um substrato sintético simulando esgoto sanitário (SES) em proporções crescentes, em 5 fases operacionais. Um reator anaeróbio com biomassa imobilizada operado em bateladas sequenciais (RBSBlan) com ciclos de 24 horas era alimentado diariamente com 8 L da mistura (APPOz+SES). Os resultados mostraram um valor médio de 75% de remoção de matéria orgânica em termos de DQO, para a fase 1 (sem adição de APPOz). Nas fases subsequentes verificou-se que a eficiência decrescia com o aumento do percentual de adição de APPOz, com valores de 73%, 64%, 47% e 23% para as fases 2 (2% de APPOz), 3 (5% de APPOz), 4 (8% de APPOz) e 5 (10% de APPOz), respectivamente. Comportamento semelhante foi verificado no processo de amonificação. As constantes cinéticas de decaimento de matéria orgânica e de amonificação confirmaram a inibição do processo anaeróbio. Mesmo assim, o estudo do perfil temporal de amonificação e decaimento da matéria orgânica mostraram que o tempo de reação da batelada podia ser reduzido de 22 para 8 horas. Esses resultados permitiram concluir que 5% é o maior percentual de diluição de APPOz em SES, para que o RBSBlan opere com estabilidade e eficiência de remoção de DQO superior 60%. A inibição do processo anaeróbio pode ser atribuída ao estresse osmótico causado pela elevada salinidade, que nas fases 4 e 5 eram respectivamente de $7,9 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ e $11,7 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

Palavras-chave: Água de produção de petróleo, biodegradabilidade, pré-ozonização e tratamento anaeróbio.

ABSTRACT

Produced water, so called because it is associated with oil production, is an undesirable by-product that is always present in the extraction of oil. This residue is highlighted by the volume generated, toxicity and high salinity. These features imply hard treatability by biological processes, necessitating a pretreatment and / or dilution thereof with another residue to enhance their biodegradability. Thus this research proposes an alternative treatment for water oil production in biological reactor under anaerobic condition treatment preceded by pre-ozonation. The water pre-production ozonated (WPPOz) was mixed with a synthetic substrate simulating sewage (SSS) in increasing proportions in 5 operational phases. An anaerobic reactor with immobilized biomass operated sequencing batch (RBSBlan) cycles with 24 hours was fed daily with 8 L of the mixture (WPPOz + SSS). The results showed an average 75% removal of organic matter in terms of COD for stage 1 (no addition of WPPOz). In the subsequent phases has been found that the efficiency decreased with the increase of the percentage addition WPPOz, with values of 73%, 64%, 47% and 23% for stages 2 (2% WPPOz), 3 (5% WPPOz) 4 (8% WPPOz) and five (10% WPPOz), respectively. Similar behavior was observed in the process of ammonification. The kinetic constants of the decay of organic matter and ammonification confirmed the inhibition of anaerobic process. Nevertheless, the study of the temporal profile of ammonification and decay of organic matter showed that the batch reaction time could be reduced from 22 to 8 hours. These results showed that 5% is the highest percentage of dilution WPPOz in SSS for the RBSBlan operates with stability and COD removal efficiency exceeding 60%. The inhibition of anaerobic process may be attributed to osmotic stress caused by high salt, in that steps 4 and 5 were respectively $7.9 \text{ gCL}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ and $11.7 \text{ gCL}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key-words: anaerobic treatment, biodegradability, pre-ozonation and water oil production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Produção internacional de petróleo no período de 2001 a 2010.....	15
Figura 2 - Produção nacional de petróleo no período de 2001 a 2010.....	16
Figura 3 - Utilização microbiana de compostos aromáticos por via aeróbia e anaeróbia, demonstrando os diferentes aceptores de elétrons na respiração.	31
Figura 4 - Etapas de operação de um reator em bateladas sequenciais.	35
Figura 5 - Croqui experimental	38
Figura 6 - Instalação experimental.	39
Figura 7 - Preparo da placa de petri para alocação dos cistos.....	47
Figura 8 - Preparo do recipiente para eclosão dos cistos	47
Figura 9 - Ensaios toxicológicos com as amostras.....	48
Figura 10 - Fotografia da água de produção de petróleo	49
Figura 11 - Fotografia da AP bruta, ozonizada e decantada	49
Figura 12 - Variação da temperatura em valores máximos e mínimos	52
Figura 13 - Reator UASB da cidade de São Miguel- AL.....	53
Figura 14 - Lodo de inóculo do RBSBlan	53
Figura 15 - Variação da DQO bruta ao longo do tempo	59
Figura 16 - Variação de DQO solúvel ao longo do tempo.	59
Figura 17 - Variação da DBO ao longo do tempo.....	62
Figura 18- Perfil da concentração do Δ DQO no período de 12 horas	64
Figura 19 - Ajustes cinéticos para o decaimento da matéria orgânica.	65
Figura 20 - Variação dos valores de pH ao longo dos ciclos operacionais.	67
Figura 21 - Variação da concentração de alcalinidade total ao longo dos ciclos.....	68
Figura 22 - Variação da concentração de alcalinidade parcial ao longo do tempo.....	68
Figura 23 - Variação da concentração de ácidos voláteis totais ao longo dos ciclos.....	70
Figura 24 - Variação da relação AV/AP ao longo dos ciclos operacionais.	71
Figura 25 - Variação da concentração de N-orgânico ao longo do tempo.	71
Figura 26 - Variação da concentração de N-amoniacal ao longo do tempo.	72
Figura 27 - Formação de N-amoniacal em perfil de 12 horas de cada fase.	74
Figura 28 - Ajustes cinéticos para o decaimento de N-orgânico.	74
Figura 29 - Ajuste cinético para a formação de N-amoniacal.....	75
Figura 30 - Variação da concentração de sulfato ao longo do tempo.	77
Figura 31 - Variação da concentração de cloretos ao longo do tempo	77
Figura 32 - Variação de relação SF/ST ao longo dos ciclos operacionais	79
Figura 33 - Variação da cor aparente ao longo dos ciclos operacionais.	80
Figura 34 - Variação da cor verdadeira ao longo dos ciclos operacionais.	81
Figura 35 - Ilustração do reator nas suas respectivas fases.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção da produção de óleo, gás e água de produção.....	18
Tabela 2 - Síntese de variáveis analisados de água de produção de petróleo	19
Tabela 3 - Processos tecnológicos usuais relacionados a biodegradação	30
Tabela 4 - Composição do substrato sintético simulando esgoto sanitário.	40
Tabela 5 - Parâmetros analisados, métodos e frequência de análises	44
Tabela 6 - Caracterização da Água de Produção.....	50
Tabela 7 - Valores médios obtidos na fase 1 de operação do RBSBlan.....	54
Tabela 8 - Médias afluentes e efluentes dos parâmetros monitorados nas fases operadas.	58
Tabela 9 – Concentração do Δ DQO	61
Tabela 10 - Valores de COT nas fases de operação do RBSBlan.....	63
Tabela 11 - Coeficiente cinético e velocidade de remoção de DQO em cada fase.....	66
Tabela 12 - Valores médios e desvio padrão do pH.....	67
Tabela 13 - Valores médios afluentes e efluentes para a alcalinidade.....	69
Tabela 14 - Coeficiente cinético e velocidade de remoção de N-ORG em cada fase.....	75
Tabela 15 - Coeficiente cinético e velocidade de produção de N-NH ₄ ⁺ em cada fase.	76
Tabela 16 - Valores médios afluentes e efluentes de sólidos totais, fixos e voláteis.	78
Tabela 17 - Caracterização de sólidos do fundo do reator no final de cada fase.	82
Tabela 18 - Massa de lodo do fundo do reator, relação F/M e U.	83
Tabela 19 - Resultados obtidos com a exposição as amostras.....	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS E METAS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1	Considerações iniciais	15
3.2	Características da água de produção	18
3.3	Impactos causados pela água de produção	20
3.4	Processos oxidativos por ozonização	23
3.5	Tratamento biológico anaeróbio de resíduos	26
3.5.1	Etapas da digestão anaeróbia	26
3.5.2	Estabilização do sistema anaeróbio.....	27
3.5.3	Biodegradação de hidrocarbonetos	29
3.5.4	Sistemas de tratamento anaeróbio em meio salino	33
3.6	Reatores em bateladas sequenciais	35
4	METODOLOGIA	38
4.1	Instalação experimental	38
4.2	Resíduos utilizados	40
4.2.1	Esgoto Sintético	40
4.2.2	Água de produção de petróleo.....	41
4.3	Operação do sistema de ozonização	41
4.4	Operação do sistema biológico	42
4.4.1	Lodo de inóculo.....	43
4.4.2	Avaliação da Biomassa.....	43
4.4.3	Variáveis analisadas	44
4.5	Cinética dos processos de amonificação e remoção de DQO	45
4.6	Teste de Toxicidade com <i>Artemia salina</i>	46
4.6.1	Análise de toxicidade aguda das amostras com <i>Artemia salina</i>	46
4.6.2	Realização dos testes toxicológicos	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Caracterização da água de produção de petróleo	49
5.2	Temperatura ambiente	52
5.3	Partida do reator biológico anaeróbio	52
5.4	Operação do reator com adição de APPOz	57
5.4.1	Remoção de matéria orgânica	59
5.4.2	Estabilidade do sistema	66
5.4.3	Processo de amonificação	71
5.4.4	Interferência da salinidade	76
5.4.5	Remoção de cor.....	80
5.5	Avaliação da biomassa	81
5.6	Teste de toxicidade	84
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	86
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação dos corpos hídricos. O lançamento de rejeitos líquidos domésticos ou industriais são formas caracterizadas de degradação de corpos hídricos, portanto é de suma importância reduzir a quantidade e/ou melhorar a qualidade dos efluentes lançados nos corpos aquáticos. Esse é um desafio enfrentado pela comunidade industrial para obter um desenvolvimento adequado em consonância com o meio ambiente equilibrado.

Normalmente, uma importante parcela do processo de contaminação dos recursos naturais pode ser atribuída às atividades de extração e refino de petróleo (FREIRE *et al.*, 2000). Os efluentes gerados no beneficiamento do petróleo podem conter contaminantes químicos como metais pesados, ferro, sólidos em suspensão, óleos e graxas, hidrocarbonetos (totais, livres e emulsionados), cianetos, soluções cáusticas e ácidas, sulfídricas, fenólicas e amoniacais entre outras (COELHO *et al.*, 2006).

Entre os rejeitos líquidos gerados pela indústria do petróleo, a água de produção é motivo de preocupação pela quantidade gerada a partir da extração do óleo do poço (AHMADUN *et al.*, 2009), que pode superar em até dez vezes a quantidade de óleo gerado (MCCORMACK *et al.*, 2001). Somando aos compostos tóxicos citados anteriormente, a água de produção apresenta, ainda, alta salinidade (FAKSNESS, GRINI & DALING, 2004), o que pode dificultar tratamentos específicos, como por exemplo, o biológico.

O descarte da água de produção ao meio ambiente só pode ser realizado em sob determinadas especificações, regulamentadas pelo órgão de controle do meio ambiente que limita a quantidade de poluentes (teor de óleo, graxa, H₂S) nos corpos receptores (THOMAS, 2004).

A presença de hidrocarbonetos descartados de forma irregular no meio gera um risco sanitário e ambiental, já que estes compostos apresentam propriedades modificadoras irreversíveis devido a sua alta toxicidade (SEO *et al.*, 2009). Já a salinidade pode comprometer o crescimento vegetal e/ou inibir tanto osmoticamente quanto por fitotoxicidade direta, ou pela alteração do balanço nutricional destes organismos (THOMAS, 2004).

A fim de evitar sobrecarga orgânica ou impactos tóxicos sobre o processo de tratamento biológico a jusante, alguns resíduos industriais devem ser submetidos a um pré-tratamento específico (COELHO *et al.*, 2006).

A utilização de métodos de tratamento oxidativos, com o objetivo de diminuir o peso molecular dos compostos presentes e aumentar a degradabilidade do efluente, tem sido estudada (PRIAMBODO & KARNANINGROEM, 2010). O tratamento oxidativo, como a pré-ozonização, apresenta a vantagem de não produzir resíduos remanescente em estágio posterior ao tratamento e nem aumentar a concentração de sais (CARBALLA *et al.*, 2007), possibilitando um tratamento biológico em sequência.

O desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de águas de produção, que aliem índices cada vez menores de substâncias tóxicas e baixo custo, é de extrema importância.

Dentro deste contexto, existem várias iniciativas governamentais de pesquisa no Brasil, com o objetivo de contribuir com avanços tecnológicos para auxiliar na mitigação dos impactos ambientais causados pela atividade da indústria petrolífera. Uma delas é a Recupetro - Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas, que reúne 13 Sub-redes Cooperativas de Pesquisa do Setor de Petróleo e Gás Natural nas Regiões Norte e Nordeste.

Uma das Sub-redes Cooperativas de Pesquisa da Recupetro é a RELINE - Resíduos Líquidos do Nordeste, a qual a Universidade Federal de Alagoas (UFAL) é integrante. Assim este trabalho foi continuação de pesquisas iniciadas na RELINE com tendo como foco estudar uma alternativa de tratamento de resíduo líquido *in natura* (água de produção de petróleo), combinando processos químicos e biológicos. O processo de tratamento contou com uma pré-ozonização da água de produção, com posterior mistura a um substrato complexo simulando esgoto sanitário, sendo este efluente final conduzido a tratamento anaeróbio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição de água de produção de petróleo em reator biológico operado em regime de bateladas sequenciais em escala laboratorial, sob condição anaeróbia tratando esgoto sanitário sintético, considerando um pré-tratamento com ozônio.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterização físico-química da água de produção de petróleo e ozonizada;
- Avaliar o desempenho do reator com biomassa imobilizada alimentado com substrato sintético sanitário submetido ao aumento crescente do percentual de água de produção ozonizada;
- Investigar a aclimatação, bem como a capacidade de suporte da biomassa inoculada no reator as diferentes fases com o aumento gradual de água de produção de petróleo ozonizada a ser tratada no reator anaeróbio;
- Avaliar o processo de amonificação no reator anaeróbio.

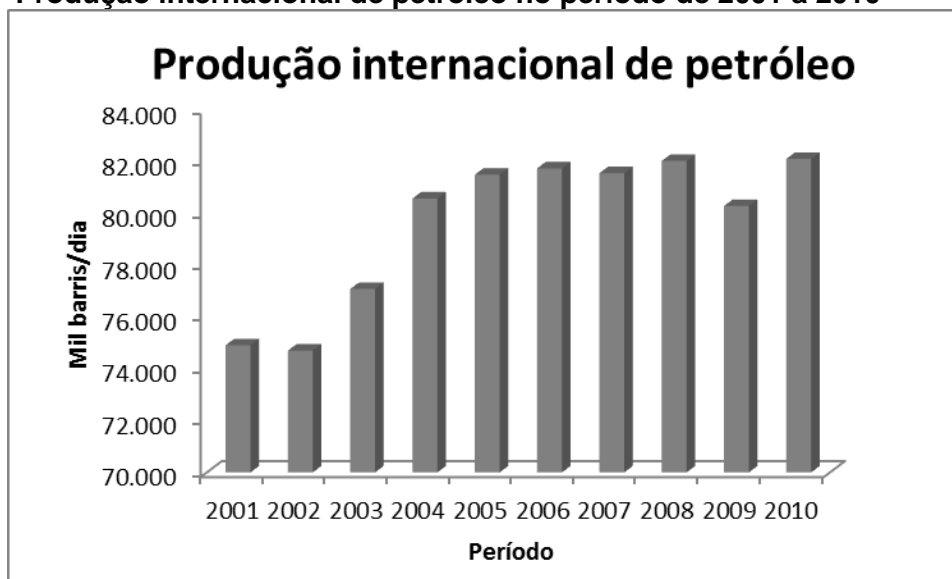
3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Considerações iniciais

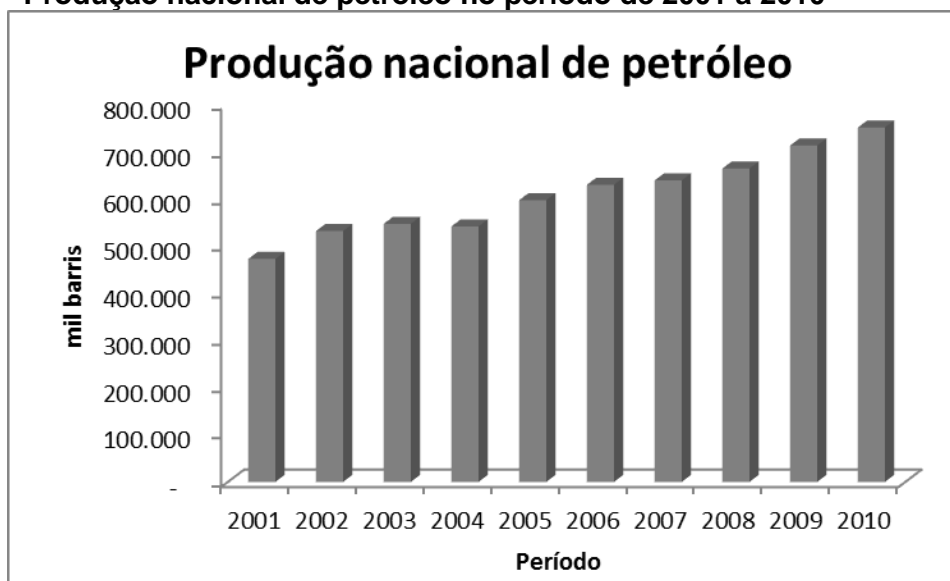
O petróleo é encontrado nas bacias sedimentares, que são depressões na superfície da terra, preenchidas por sedimentos que se transformaram, ao longo de milhões de anos em rochas sedimentares. O acúmulo de petróleo depende de alguns fatores, como a necessidade de existência de rochas geradoras que contenham a matéria-prima (pasta orgânica), a qual se transforma em petróleo, e a presença de camadas de rochas reservatório, que possuem espaços vazios (poros), capazes de armazenar o petróleo. Essas rochas devem estar envolvidas em armadilhas, formando compartimentos isolados no subsolo, onde o petróleo se acumula e de onde não tem condições de escapar, constituindo assim jazidas de petróleo (CEPETRO, 2012).

A produção internacional e nacional de petróleo compreendida entre os anos de 2001 a 2010 está ilustrada nas Figuras 1 e 2, onde se observa um aumento significativo da produção.

Figura 1- Produção internacional de petróleo no período de 2001 a 2010



Fonte: ANP, 2011.

Figura 2 - Produção nacional de petróleo no período de 2001 a 2010

Fonte: ANP, 2011.

Os óleos obtidos dos diversos reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios podem ainda produzir somente gás (THOMAS, 2004).

Independente das variações físicas ou químicas, quase todos os tipos de petróleo variam de 82 a 87% de carbono em peso e 12 a 15 % de hidrogênio. Além do enorme número de hidrocarbonetos que formam o petróleo, geralmente ainda estão presentes o enxofre, nitrogênio e oxigênio em quantidades pequenas, mas muito importantes (CEPETRO, 2012).

As atividades da cadeia produtiva do petróleo envolvem inúmeros processos, dentre eles pode-se citar a extração, armazenamento, transporte e o processamento para a produção de derivados, como sendo os principais responsáveis pela geração de diferentes tipos de resíduos. Entre esses resíduos o mais preocupante é a quantidade de água produzida a partir de processos de extração e de beneficiamento da matéria-prima em questão (AHMADUN *et al.*, 2009).

Água de produção, assim chamada por estar associada à produção do petróleo, é um subproduto indesejável que está sempre presente nas extrações do petróleo. A água de produção se destaca, entre os resíduos gerados, pelo volume envolvido. Esta pode ser definida como a parcela de água que se separa do óleo durante o armazenamento, composta primariamente pela água de formação (naturalmente presente na formação geológica onde se realiza a prospecção do

petróleo) e água de injeção, quando processos de recuperação secundária do petróleo são empregados (HAYES; ARTHUR, 2004).

Ekins, Varnner e Firabrece (2007) explicam que reservatórios de petróleo e gás têm uma camada de água natural que, por ser mais densa, está sob os hidrocarbonetos. Além disso, para conseguir a recuperação de óleo, a água adicional é geralmente injetada nos reservatórios para ajudar a forçar o óleo flotar para a superfície. Nos estágios iniciais de produção, o conteúdo de água produzida, em geral, é pequeno. Entretanto, com o amadurecimento do campo produtor este volume pode atingir uma proporção de 7 a 10 vezes o volume de óleo extraído (MCCORMACK *et al.*, 2001). Contudo é difícil obter explicação da relação exata de água produzida e óleo extraído, pois a produção de água de produção depende de alguns fatores que influenciam a sua quantidade.

Campos *et al.* (2002) relatam que a produção de água de produção depende da tecnologia de extração utilizada, das características do reservatório e da taxa de extração de petróleo. Reynolds & Kiker (2003) completam falando que diferentes tipos de técnicas de perfuração e manejo podem afetar a quantidade de água produzida durante as diferentes fases da vida de um poço como, por exemplo, em seu trabalho é citado que um poço horizontal, dependendo da operação, pode produzir menos água de produção que um poço vertical.

Boysen *et al.* (2003), em parte de seus estudos, caracterizaram a quantidade de produção de água gerada na extração e beneficiamento do petróleo. Segundo os autores foram entrevistados 250 produtores de petróleo *on shore* (no continente), para obtenção do gerenciamento dos mesmos em relação à água de produção. Algumas estatísticas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Proporção da produção de óleo, gás e água de produção

Região explorada	Localização	Ano	Óleo (barris)	Gás (m ³)	Água de produção (barris)
Bacia de Bighorn	Centro sul de Montana	2001	560.863	36.734	2.997.926
Bacia de Denver	Região nordeste do Colorado	2000	8.795.804	5.108.461	33.203.115
Bacia de Green Big River	Sudoeste do Wyoming	2000	9.361.314	20.912.769	92.754.523
Bacia de Las Animas Arch	Leste do Colorado	2000	2.147.903	349.027	8.961.769
Bacia do Paradox	Sudoeste do Colorado	2000	288.202	7.795.969	1.181.047

Fonte: Boysen *et al.*, 2002.

3.2 Características da água de produção

Água produzida é uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos. Alguns fatores como localização geológica do campo, sua formação geológica, tempo de vida de seus reservatórios, e tipo de produto de hidrocarbonetos produzido interferem sobre as propriedades físicas e químicas da água produzida (VEIL *et al.*, 2004).

Segundo Ahmadum *et al.* (2009) as características desse resíduo líquido dependem da natureza de formação, produção e/ou armazenamento de onde é retirado, as condições operacionais, e produtos químicos utilizados em instalações de processo. No entanto, a composição da água produzida é qualitativamente semelhante ao petróleo e/ou de gás produzido. A Tabela 2 apresenta valores em mg/L, exceto o pH, de alguns constituintes da água de produção.

A água produzida possui salinidade elevada, óleos dispersos, outros compostos orgânicos, incluindo hidrocarbonetos semi-solúveis: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NPD), ácidos orgânicos, fenol, fenóis alquilados, vestígios de produtos químicos adicionados na linha de produção/separação e compostos inorgânicos naturais (FAKSNESS, GRINI & DALING, 2004). Os autores ainda afirmam que a composição da água de produção pode mudar através do tempo de vida de produção do reservatório, porque a água do mar, ou até mesmo a água de produção, é injetada para manter a pressão quando o campo fica mais velho.

Tabela 2 - Síntese de variáveis analisados de água de produção de petróleo

Variável	Valor mínimo	Valor máximo	Variável	Valor mínimo	Valor máximo
pH ¹	6,4	7,2	Dureza total ¹ (mg.L ⁻¹)	5.240	50.336
DBO ² (mg.L ⁻¹)	75	2.870	Ferro total ¹ (mg.L ⁻¹)	0,2	46
DQO ² (mg.L ⁻¹)	2.600	120.000	Lítio ² (mg.L ⁻¹)	18,6	235
Bicarbonatos ¹ (mg.L ⁻¹)	88	684	Magnésio ¹ (mg.L ⁻¹)	459	1.440
Alcalinidade total ¹ (mg.L ⁻¹)	72	638	Manganês total ¹ (mg.L ⁻¹)	0,6	20,5
Alumínio total ¹ (mg.L ⁻¹)	3,2	8	Níquel ¹ (mg.L ⁻¹)	<0,01	0,04
Arsênio ² (mg.L ⁻¹)	0,004	1	Sódio ¹ (mg.L ⁻¹)	13.009	60.348
Bário ² (mg.L ⁻¹)	10	868	Estrôncio ¹ (mg.L ⁻¹)	25	846
Boro ² (mg.L ⁻¹)	ND	56	STD ¹ (mg.L ⁻¹)	2.600	310.000
Cádmio ¹ (mg.L ⁻¹)	<0,01	0,015	Sulfatos ² (mg.L ⁻¹)	<0,1	47
Cálcio ¹ (mg.L ⁻¹)	1.318	17.808	Zinco ¹ (mg.L ⁻¹)	<0,01	2
Chumbo ¹ (mg.L ⁻¹)	<0,01	0	COT ² (mg.L ⁻¹)	67	38.000
Cloreto ¹ (mg.L ⁻¹)	17.240	86.614	Benzeno ² (mg.L ⁻¹)	1,8	7
Cromo total ¹ (mg.L ⁻¹)	< 0,01	0,03	Tolueno ² (mg.L ⁻¹)	0,857	3
Cobre total ¹ (mg.L ⁻¹)	< 0,01	0,02	Óleos e graxas ² (mg.L ⁻¹)	6	60

Legenda: (pH: Potencial hidrogeniônico; DBO: Demanda bioquímica de oxigênio; DQO: Demanda química de oxigênio; STD: Sólidos totais dissolvidos; COT: Carbono orgânico total.)

Fonte: adaptado de: ¹PETROBRÁS, 2012; ²AHMADUN *et al.*, 2009.

Em geral a maioria das águas de produção possuem pH entre 6 e 8, isso devido a presença de bicarbonatos presentes no meio, o que acarreta de certa forma um tamponamento. Normalmente, na fase de armazenamento e manuseio, o pH tende a obedecer essa faixa, a não ser que seja adicionado algum produto químico ácido ou básico no tratamento desse efluente (HAYES; ARTHUR, 2004).

Compostos aromáticos presentes no petróleo, bem como na água de produção, citados anteriormente, como: os BTEX e naftalenos são relativamente solúveis em água. Esses compostos aromáticos juntamente com os alifáticos constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida (SILVA, *et al.*, 2002). Os compostos fenólicos, também são relativamente solúveis na água. Todavia, como estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor ainda (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Além de seus componentes naturais, águas da produção de petróleo, também podem conter produtos químicos adicionados em etapas de extração e de tratamento. Estas misturas podem incluir: produtos químicos adicionados para prevenir e/ou tratar problemas operacionais, tais como biocidas, anti-incrustantes, anti-espumantes, inibidores de corrosão e gases dissolvidos, incluindo CO₂ e H₂S (VEIL *et al.*, 2004).

Entre os principais problemas para o descarte desse efluente, encontra-se a alta concentração de sal, expressa em termos de salinidade, condutividade e sólidos totais dissolvidos e óleos e graxas (VEIL *et al.*, 2004). O parâmetro de sólidos totais dissolvidos podem variar de 2600 a 360.000 mg.L⁻¹ e óleo e graxas fica na faixa de 6 a 60 mg.L⁻¹ (AHMADUN *et al.*, 2009).

3.3 Impactos causados pela água de produção

Na Tabela 3.2 foi apresentada a quantificação de alguns componentes químicos encontrados na água produzida. Estes produtos químicos, individualmente ou coletivamente, quando presentes em concentrações elevadas, podem representar uma ameaça para a vida aquática quando são dispostos no meio aquático. Água produzida pode ter diferentes impactos potenciais, dependendo de onde ela é descarregada. Por exemplo, as descargas para pequenos riachos são susceptíveis de ter um maior impacto ambiental do que descargas feitas para o mar aberto, em virtude da alta diluição (VEIL *et al.*, 2004).

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida, geralmente, é avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Estes contaminantes podem causar diferentes efeitos sobre o ambiente. Segundo Oliveira e Oliveira (2000), os efeitos mais nocivos ao ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem em solução, após o descarte da água produzida.

Os compostos BTEX (os compostos aromáticos mais abundantes em água produzida) são os hidrocarbonetos mais solúveis em água. No entanto, BTEX são voláteis e evaporam rapidamente. HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) são menos voláteis e menos solúveis em água. Uma série de mecanismos de toxicidade têm sido associados a HPA, que por sua vez pode resultar em carcinogenicidade, mutagenicidade e teratogenicidade. Em relação aos fenóis, a principal preocupação, é o seu potencial para atuar como desreguladores endócrinos, particularmente em peixes, imitando o hormônio feminino, estrogênio. Os peixes são sensíveis aos efeitos hormonais, e quando em uma breve exposição ou exposições a baixas concentrações pode ter consequências importantes e irreversíveis (EKINS, VANNER & FIREBRACE, 2007).

Uma vez descartada no mar, a água produzida será rapidamente diluída e dispersada, a volatilização e biodegradação posteriormente irão diminuir os níveis de contaminação marinha. Em função do expressivo efeito de diluição proporcionado

pela mistura do efluente com a água do mar, o descarte da água de produção pelas plataformas marítimas pode representar uma grande diminuição em seu potencial de contaminação do ambiente marinho. Em geral, são observados efeitos tóxicos reduzidos sobre os organismos nas áreas de descarte. Entretanto, a disposição destes efluentes em terra, durante as operações *onshore* e nos terminais marítimos, pode apresentar risco aos organismos expostos (THOMAS, 2004).

Testes de toxicidade são necessários para avaliar a poluição aquática, uma vez que os testes físico-químicos são ineficazes em detectar efeitos deletérios causados à biota (BARBIERI, 2004). A toxicidade da água de produção pode ser relacionada a três grupos principais de componentes: os compostos orgânicos, os metais pesados e os compostos iônicos responsáveis pela salinidade e propriedades osmóticas do efluente (GUERRA, 2009).

Barbieri, (2004) determinou a toxicidade aguda da água de produção de petróleo em Sergipe. Foram usadas as espécies *Poecilia vivipara* (Cyprinodontiformes) e *Artemia salina* (Crustacea). Os organismos foram expostos a diferentes diluições do efluente por 96 horas. Cinco réplicas com 10 indivíduos de *P. vivipara* foram submetidos às diluições de 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, e 50% de água de produção. O grupo controle não recebeu água de produção. Os indivíduos mortos foram contados após 24, 48, 72 e 96 horas de exposição à água de produção. O aumento da concentração e do tempo de exposição à água de produção causou maior mortalidade. Nas concentrações iguais ou menores do que 5% de água produzida não houve mortalidade. Em todos os tempos de exposição testados a mortalidade atingiu níveis próximos a 54% após 24 horas e de 100% após 48 horas de exposição a 40% de água de produção. Após 24 horas de exposição com 50% de água de produção a mortalidade de *Poecilia vivipara* atingiu 100%. Nas concentrações em que a concentração foi inferior a 5% de água produzida não ocorreram mortes nos tempos de exposições testados.

Leme e Marin-Morales (2007) avaliaram pelo sistema-teste de *Allium cepa*, os potenciais genotóxico e mutagênico de águas do rio Guaecá, São Sebastião-SP, impactadas por vazamento de oleoduto em fevereiro de 2004. As amostras de águas foram coletadas em dois períodos sazonais, julho de 2005 (estação seca) e fevereiro de 2006 (estação chuvosa), em quatro pontos do rio Guaecá. Análises químicas de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) foram realizadas para as amostras coletadas, com a finalidade de dar

suporte às investigações biológicas. Sementes de *A. cepa* foram submetidas à germinação nas amostras coletadas e nos tratamentos controles negativo (água pura) e positivo (metil metano sulfonato). Dos resultados obtidos, foi detectado potencial genotóxico e mutagênico nas amostras de água coletada na estação seca na nascente do rio, a qual corresponde ao local de afloramento do óleo vazado para o rio. Desta forma os autores concluíram que águas impactadas por hidrocarbonetos de petróleo podem comprometer a biota associada a este recurso.

Os avanços da tecnologia de prospecção e extração do petróleo corroboram com crescimento da produção desta matéria prima, bem como dos seus resíduos remanescentes. Em contrapartida as normas ambientais têm sustentado critérios e padrões severos. É notória a necessidade de um gerenciamento sério e adequado desse resíduo, desde a produção ao destino final, que atenda requisitos de enquadramento em padrões de lançamento e que a viabilidade econômica e ambiental impere.

Diversos países estabeleceram um limite máximo para o teor de óleo da água produzida. Nos Estados Unidos, a *Environmental Protection Agency* (EPA) regulamenta que a descarga de água de produção em mar aberto deve conter uma concentração de óleos e graxas menor que 29 mg/L (média mensal) e 42 mg/L (máxima diária) (CERQUEIRA *et al.*, 2009).

No Brasil, em 2007 foi criada uma resolução específica para águas de produção, de CONAMA n.º 393/2007, que em seu Art. 1.º, dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas *offshore* de petróleo e gás natural, definindo o padrão de descarte de óleos e graxas, parâmetros de monitoramento e outras providências. O descarte de água produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Sendo esse valor idêntico ao valor estabelecido pelo órgão de proteção ambiental norte-americano.

Em seu Art. 3.º, dispõe que as águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, enquanto não houver enquadramento específico, serão consideradas Águas Salinas de Classe 1, conforme definição constante da Resolução Conama n.º 357/2005. O Art. 9.º proíbe o descarte de água produzida em um raio inferior a 10 quilômetros de unidades de conservação e a 5 quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis. Pelo Art. 10, as empresas operadoras de plataformas devem realizar

monitoramento semestral da água produzida a ser descartada, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

I – compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;

II – radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;

III – compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), por meio de perfil cromatográfico;

IV – toxicidade crônica da água produzida determinada pelo método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos;

V – parâmetros complementares: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

3.4 Processos oxidativos por ozonização

Hidrocarbonetos de origem do petróleo são comprovados potencialmente tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos, como descrito anteriormente. Assim, a poluição por petróleo constitui um grande risco ambiental e sanitário e, conseqüentemente, a degradação microbiana de hidrocarbonetos é um tema que permanece em destaque (SEO *et al.* 2009, WETLER-TONINI, REZENDE & GRATIVOL, 2010).

Devido a propriedades comprovadamente tóxicas a microrganismos que atuam na degradação de compostos que constituem a água de produção muitas pesquisas tem optado por um pré-tratamento, geralmente físico, químico ou físico-químico e posteriormente o tratamento biológico (REBHUN & GALIL *et al.*, 1994, CAMPOS *et al.*, 2003).

A utilização de métodos avançados de oxidação (ozonização, UV ou peróxido de hidrogênio) permite não só a destruição de compostos tóxicos recalcitrantes, mas também aumenta significativamente a eficiência de oxidação biológica subsequente (PRIAMBODO & KARNANINGROEM, 2010).

Entre os processos de oxidação, o tratamento com ozônio é de interesse especial, porque não há presença de resíduo oxidante remanescente e não ocorre aumento na concentração de sal (CARBALLA *et al.*, 2007). Haritash & Kaushik, 2009 acrescenta outra vantagem do uso de ozônio na remoção de hidrocarbonetos, informando que este método oxidativo não produz produtos de efeito tóxico significativo e que podem destruir mais de 90% de HPA.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs), na qual os radicais altamente reativos são gerados, têm sido cada vez mais aplicados para a degradação de várias classes de compostos orgânicos. Entre eles o processo de ozonização está recebendo considerável atenção (MOUSSAVI, KHAVANIN & ALIZADEH, 2009).

A ozonização é um processo oxidativo, no qual o agente oxidante utilizado é o ozônio (O_3). O ozônio é um gás existente no meio ambiente natural. É uma forma alotrópica do oxigênio, pois é formado por três de seus átomos. É gerado a partir de descargas elétricas nas moléculas de oxigênio (O_2) (RODRIGUES, 2004).

Segundo Carballa *et al.* (2007), o ozônio é um agente oxidante muito forte, que reage de duas formas diferentes: a direta e a reação indireta, ambas as reações ocorrem simultaneamente. A reação indireta é baseada na alta reatividade dos radicais hidroxila, enquanto a taxa de reação direta com ozônio depende mais da estrutura dos reagentes.

O interesse no uso do ozônio em tratamentos de efluentes tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido a uma série de vantagens deste processo (Rodrigues, 2004). O autor aponta vantagens e desvantagens desse processo:

Vantagens:

- o alto potencial de oxidação do ozônio que, mesmo em baixas concentrações, apresenta alta eficiência na decomposição de matéria orgânica;
- a adição de oxigênio à água;
- a baixa sensibilidade a alterações de temperatura.

Desvantagens:

- muito embora os custos de produção de ozônio tenham diminuído nos últimos anos, a ozonização é ainda um processo de alto custo;
- a baixa seletividade, a alta reatividade e instabilidade do agente oxidante, impedindo seu transporte, armazenamento e permanência por longo período na água.

Delgenes *et al.*, (2000) apontam que pré-tratamento, com ozonização, antes do processo biológico beneficia o processo de biodegradação, pois acelera a etapa de hidrólise, o que permite diminuir o tempo de estabilização, aumentando o grau de

degradação. Apresentando algumas vantagens como o menor volume de lodo a ser descartado, e também é esperado uma otimização na sedimentação. Por outro lado, caso sejam produzidas substâncias refratárias ou inibitórias a biodegradabilidade pode ser comprometida.

O pré-tratamento com ozônio, com uso de oxidação parcial, promove um aumento na biodegradabilidade do efluente, melhorando a eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante ao tratamento biológico (MORAIS, 2006).

A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente pode ser indicada em termos da relação DBO_5/DQO . Quanto mais esta relação se aproxima de 1, mais fácil é a tratabilidade biológica do efluente em questão. Normalmente, quando a relação DBO_5/DQO de um efluente é menor que 0,3, a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida. Isso acontece justamente porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável (METCALF E EDDY, 2003).

A presença de compostos recalcitrantes levou a uma busca de alternativas de tratamento que possam cumprir as normas ambientais mais restritivas. Entre essas alternativas, a ozonização surgiu como uma tecnologia promissora para o tratamento dos efluentes da indústria de beneficiamento de petróleo (HAAPEA & TUHKANEN 2006).

Os autores citados anteriormente ao estudarem a oxidação por ozônio de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) observaram que o ozônio degrada poluentes orgânicos aromáticos na fase aquosa, que o processo oxidativo quebrou o HPA hidrofóbicos em uma forma mais simples, solúvel e biodegradável através de clivagem do anel aromático e /ou via hidroxilação dos anéis aromáticos.

Segundo dados da literatura, o ozônio também pode ser utilizado na desinfecção de efluentes (GONÇALVES *et al.*, 2003).

O tempo de meia-vida do ozônio na água depende da temperatura, do pH e da qualidade da água e esse valor está na faixa de segundos a minutos (HARRISON, 2000 *apud* DEZZOTTI *et al.*, 2008). Valores de pH entre 7 e 8 apresentam tempo de meia vida para o ozônio de 15 e 5 min, para água limpa, respectivamente.

Num processo industrial em que as etapas de tratamento são operadas em série, é necessário avaliar com mais cuidado a concentração de ozônio do efluente que será alimentado em um sistema biológico. Uma solução possível para este

problema é a passagem de uma purga de nitrogênio por 1 min pelo efluente para garantir a remoção completa do ozônio residual, conforme utilizado no estudo realizado por Seredyńska-Sobecka *et al.* (2006).

3.5 Tratamento biológico anaeróbio de resíduos

3.5.1 Etapas da digestão anaeróbia

Os processos anaeróbios sempre ocorrem em quatro fases: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese. Nestas quatro fases, três importantes grupos de bactérias, com comportamentos fisiológicos distintos participam deste processo: as bactérias fermentativas, as acetogênicas e as metangênicas. O produto final das bactérias fermentativas (hidrolíticas e acidogênicas) será substrato para as acetogênicas, as quais, por sua vez fornecerão o substrato necessário para as metanogênicas.

Na primeira fase no processo de degradação anaeróbia (hidrólise) as bactérias convertem materiais particulados complexos (polímeros) em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) uma vez que não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada. Os compostos solúveis gerados inicialmente atravessam as paredes celulares das bactérias fermentativas, sendo assim assimilados. A velocidade de conversão (processo de hidrólise) é limitativa de todo o processo anaeróbio.

Os compostos gerados na hidrólise são absorvidos pelas bactérias fermentativas transformando-as em substâncias orgânicas simples (acidogênese).

Entretanto algumas bactérias facultam em metabolizar o material via oxidação. Isso é importante nos sistemas de tratamento anaeróbio, pois o oxigênio dissolvido, eventualmente presente, pode possuir caráter tóxico para as bactérias metanogênicas se não fosse removido pelas bactérias acidogênicas facultativas. A acetogênese é a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano (principalmente acetato e hidrogênio).

Na quarta e última etapa, a metanogênese, ocorre à produção do metano por duas vias: pelas bactérias acetotróficas (a partir da redução do ácido acético), ou pelas bactérias hidrogenotróficas (a partir da redução de dióxido de carbono).

Além dos processos fermentativos que produzem gás, outros processos podem ocorrer no reator anaeróbio. Trata-se de oxidantes alternativos, uma vez que

o oxigênio dissolvido é inexistente. São os oxidantes nitrato e sulfato (que permitem o desenvolvimento de bactérias que usam o catabolismo oxidativo).

O sulfato pode ser reduzido a sulfeto. Em geral os processos envolvendo sulfato são mais importantes que os com nitrato, já que a concentração em esgoto sanitário de sulfato pode estar elevada e a de nitratos é sempre baixa.

Normalmente, a redução biológica de sulfato em reatores anaeróbios é considerada como um processo indesejável (CAMPOS, 1999). São dois os aspectos negativos: a oxidação de material orgânico pelo sulfato, que deixa de transformar-se em metano para virar gás sulfídrico (que é corrosivo e confere mau odor); e a possibilidade de conferir caráter tóxico ao processo de metanogênese.

Entretanto a redução de sulfatos em reatores anaeróbios pode ser um processo vantajoso, em condições especiais. Para o tratamento anaeróbio de águas residuárias (ou de lodo) com metais pesados (que são tóxicos às bactérias metanogênicas), a presença de sulfetos pode contribuir para a estabilidade operacional do reator. A maioria dos sulfetos de metais pesados tem baixa solubilidade. Assim, a presença do sulfeto (a partir do sulfato) reduz o teor de metais pesados (que precipitam), reduzindo dessa forma a toxicidade exercida sobre a atividade bioquímica das bactérias no sistema de tratamento (CAMPOS, 1999).

3.5.2 Estabilização do sistema anaeróbio

O processo de digestão anaeróbia pode ser seriamente afetado por diversos fatores que estão relacionados com o substrato, com as características do digestor ou com as condições de operação. Assim, se um determinado fator provoca um desequilíbrio no processo, este se deve principalmente a uma maior sensibilidade das bactérias metanogênicas, que deixam de produzir metano, ocasionando o aumento na concentração dos ácidos orgânicos voláteis e outros produtos intermediários, que continuam sendo produzidos, causando a queda do pH, e inibindo ainda mais a produção de biogás (MEYSTRE, 2007).

A digestão anaeróbia requer um pH estável, como já foi comentado anteriormente, que pode ser mantido pelo ajuste da relação ácido carbônico/carbonato. A propriedade de tamponamento do pH, na degradação anaeróbia, vem naturalmente da produção do CO_2 e da liberação de íons carregados positivamente, da decomposição de proteínas e outros substratos, para formar alcalinidade de bicarbonato (PEREIRA-RAMIREZ, 2004).

De acordo com Van Haandel & Lettinga (1994), o sistema carbônico além de garantir o pH adequado e estável, influi também sobre a composição do biogás gerado, sobre o equilíbrio sólido-líquido com respeito à precipitação ou dissolução de CaCO_3 .

Contudo Foresti (1997), *apud* Pereira-Ramirez (2004) afirma que o monitoramento da alcalinidade de bicarbonato é muito mais eficaz do que o monitoramento do pH, pois enquanto a escala do pH é logarítmica, a escala da alcalinidade é linear. Dessa maneira, um pequeno abaixamento do pH implica em consumo de alcalinidade, e portanto implica em diminuição significativa da capacidade tampão. Mas, se a alcalinidade presente no efluente for suficiente para tamponar os ácidos formados no reator, não há o acúmulo desses compostos e o pH é mantido dentro da faixa ótima (BAIRD, 2002).

A alcalinidade tem a propriedade de manter o sistema sempre em equilíbrio, para que não varie o pH mesmo com a produção de H^+ . No processo de digestão anaeróbia, a alcalinidade é gerada a partir da amonificação ou pela remoção dos ácidos voláteis, garantindo assim, a manutenção do valor do pH e a estabilidade do processo. A redução de acidez tanto pode ocorrer por dessorção de CO_2 (produção de biogás) como por conversão de ácidos voláteis para metano (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

A interação entre alcalinidade e ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia está na capacidade neutralizante da alcalinidade, tamponando o pH no caso de haver acúmulo de ácidos voláteis. Ambas, alcalinidade e ácidos voláteis derivam da decomposição de material orgânico durante a digestão (MONTEGGIA e SILVEIRA 1998). Os Autores ainda afirmam: os ácidos voláteis, que são compostos intermediários da degradação da matéria orgânica, são consumidos pelas bactérias metanogênicas. Se, de alguma maneira, estas forem afetadas, a taxa de utilização dos ácidos diminuirá. Desta forma, um súbito aumento na concentração dos ácidos voláteis é um dos primeiros indicadores do desequilíbrio do processo. Contudo esses ácidos são tóxicos para as bactérias metanogênicas somente em sua forma não ionizada. Na faixa ótima de pH para um tratamento anaeróbio os ácidos orgânicos estão em sua maioria (>99%) em sua forma ionizada (não tóxica). Quando o pH diminui, os ácidos graxos voláteis estão menos desassociados (tóxicos). Por exemplo: a um pH em torno de 5, os ácidos graxos voláteis estarão desassociados em 50% aproximadamente (ISOLDI & KOETZ, 2005).

Ramjeawon (2001) *apud* Pereira-Ramirez (2004), contribuindo com estudos sobre estabilização de sistemas anaeróbios de tratamento, pesquisou a relação ácidos voláteis (Av)/ alcalinidade parcial (Ap), apontando como uma ferramenta importante para determinação do desempenho do reator. Hirata (1999) *apud* Isoldi, Koetz & Isoldi (2005) mencionam em suas pesquisas que valores na faixa entre 0,1 a 0,35 como valores ótimos para essa relação, no entanto para uso em tratamento de efluentes domésticos.

Os autores Van Haandel e Lettinga (1994) consideram um sistema de tratamento anaeróbio estável quando: os valores das concentrações da matéria orgânica, dos sólidos no efluente, a concentração e atividade do lodo anaeróbio e as fermentações ácidas e metanogênica no interior do reator apresentam-se estáveis.

3.5.3 Biodegradação de hidrocarbonetos

Biodegradação é um processo de degradação de compostos orgânicos através do metabolismo de microrganismos vivos, dentro de condições físico-química e biológica adequadas, para o crescimento microbiano para certo tipo de tratamento. O objetivo da biodegradação é transformar contaminantes em produtos menos tóxicos de fácil assimilação pelos ciclos biogeoquímicos naturais.

A biodegradação de um substrato orgânico pode ser obtida por agentes degradantes, que utilizam o substrato específico em função do seu crescimento ou crescendo utilizando outro nutriente orgânico como fonte de carbono e energia (PEDROZO *et al.*, 2002). Os autores, em seu trabalho, destacam fatores que influenciam a degradação como, por exemplo, pH, temperatura, concentração de nutrientes, produtos gerados e teor de oxigênio.

Na Tabela 3 estão descritas algumas tecnologias utilizadas nos tratamentos por biodegradação.

Tabela 3 - Processos tecnológicos usuais relacionados a biodegradação

Processo Tecnológico	Descrição
Bioaumento	Adição de culturas bacterianas específicas a degradação de determinados contaminantes específicas potencializando a ação biorremediadora.
Biofiltros	Uso de biofilmes em colunas de lavagem de ar e gases contaminados.
Bioestimulação	Estimulação de microrganismos locais em solos e águas residuárias que necessitam de tratamento.
Bioaeração	Estimulação da atividade de microrganismos por meio da indução de O ₂ .
Biorreatores	Processos que ocorrem em tanques ou reatores e que geralmente são utilizados para tratamento de água residuária e lodos.
Compostagem	Tratamento termofílico, aeróbio em que material contaminado é misturado a um <i>bulking</i> de agentes microbianos capazes de otimizar a degradação efetiva dos contaminantes.
Fazendas de Lodo	Tipo de tratamento para contaminantes em fase sólida <i>in situ</i> .

Fonte: Silva, 2008.

Por assimilarem tais substâncias como fonte de carbono e de energia, os microrganismos vêm se apresentando como poderosa alternativa aos métodos convencionais de tratamento, sendo cada vez mais empregados na resolução de problemas ambientais (SOUZA *et al.*, 2005).

Algumas características das bactérias propiciam sua adaptação a várias condições ambientais, como seu crescimento rápido, versatilidade metabólica, plasticidade genética e rápida adaptação a variações do meio. Para sua sobrevivência e crescimento, bactérias necessitam basicamente de energia, carbono e nutrientes (N, P, S, K, Ca, Mg, etc.).

Muitos microrganismos adaptaram-se a metabolizar hidrocarbonetos aromáticos por meio de diversas vias de degradação. Estes organismos se tornaram interesse central para os investigadores envolvidos na engenharia e limpeza da poluição ambiental (FRANCESE *et al.*, 2006). Alguns destes agentes, como bactérias, leveduras e fungos filamentosos são transformadores eficazes, comprovados em pesquisas, face à sua habilidade em degradar substâncias orgânicas, comumente encontradas nos efluentes gerados pelas indústrias e refinarias de petróleo (SOUZA *et al.*, 2005).

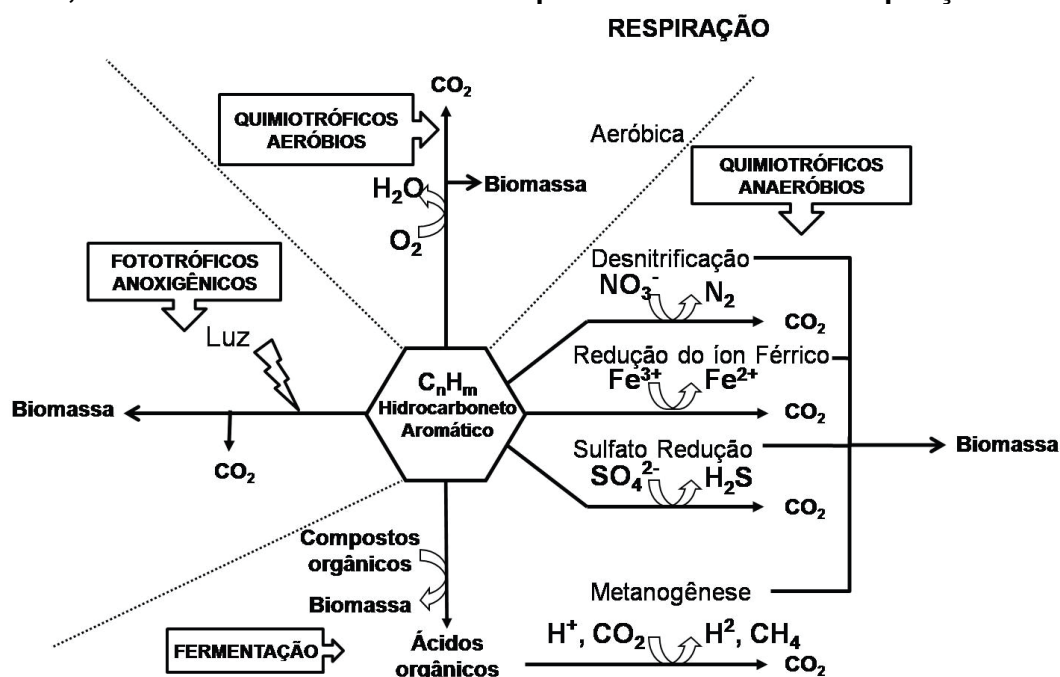
Chaillan *et al.* (2004) objetivaram isolar culturas com potencial de degradação de petróleo em um sítio de atividade petrolífera, e obtiveram isolamento de 61 linhagens, sendo 12 bactérias heterotróficas, 19 bactérias hidrocarbonoclásticas (hidrocarbonoclásticas é uma propriedade conferida aos microrganismos de degradarem hidrocarbonetos e produzir surfactantes), 12 fungos filamentosos totais,

14 fungos filamentosos hidrocarbonoclásticos e 4 leveduras hidrocarbonoclásticas de solos poluídos por petróleo na Indonésia, utilizando meios de cultivo distintos em que o óleo denominado BAL 150 como fonte de carbono.

Nenhuma espécie microbiana, no entanto, é capaz de degradar sozinha todos os componentes do petróleo, a complexidade dos processos metabólicos necessários a essa degradação leva à formação de consórcios, com bactérias de diferentes gêneros e espécies, especializadas em degradar uma ou várias frações do óleo derramado. A grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação é, sem dúvida, a busca de microrganismos versáteis capazes de degradarem, de maneira eficiente, uma grande variedade de poluentes a baixo custo operacional (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

O processo anaeróbico tem apresentado resultados promissores na degradação de hidrocarbonetos de petróleo, podendo apresentar vantagens em relação ao processo aeróbico, como não necessitar de adição de oxigênio e utilizar uma maior variedade de aceptores de elétrons, Figura 3 Trata-se de um processo simples, que depende das condições ambientais dos reatores, permitindo o controle da população microbiana que deve ser diversificada e estável (CAMPOS *et al.*, 2003).

Figura 3 - Utilização microbiana de compostos aromáticos por via aeróbia e anaeróbia, demonstrando os diferentes aceptores de elétrons na respiração.



Fonte: Diaz, 2004 *apud* TONINI, REZENDE; GRATIVOL, 2010

A susceptibilidade dos componentes do petróleo à biodegradação varia de acordo com a concentração do poluente e com o tamanho da molécula do hidrocarboneto (CHOSSON *et al.* 1991). Geralmente, um aumento no número de anéis aumenta a estabilidade química e a hidrofobicidade da molécula de HAP, tornando-o menos susceptível à biodegradação (KANALY *et al.* 2000). O primeiro passo da degradação microbiana consiste em obter melhor contato da superfície celular com o óleo e então, o transporte através da membrana celular. Apesar das muitas pesquisas nesta área, o mecanismo de transporte e assimilação do óleo dentro das células bacterianas ainda não é totalmente conhecido (TONINI, REZENDE & GRATIVOL, 2010).

Microrganismos são capazes de usar compostos aromáticos como fontes de carbono para o crescimento, ou como fontes de energia, na ausência de oxigênio. A taxa de crescimento e o rendimento de crescimento de um microrganismo particular, quando se utiliza um composto aromático como uma fonte de carbono e energia, depende não só da bioquímica e da via de degradação, mas também do receptor final utilizado no processo. Dentre os aceptores finais de elétrons utilizados em degradação anaeróbia, o uso do íon nitrato fornecerá uma maior fonte de energia a ser armazenada, seguido pelo uso do ferro férrico, que também permite a conservação de energia considerável e por último o sulfato, de modo que o potencial de conservação de energia quando o sulfato é o receptor de elétrons é muito mais limitada (GIBSON & HARWOOD, 2002).

Haritash & Kaushik (2009) explicam que a biodegradação anaeróbia de hidrocarbonetos aromáticos é um processo lento sendo iniciado com a introdução de átomos de oxigênio molecular para dentro do núcleo aromático, sendo a reação catalisada por uma *dioxigenase* multicomponente que consiste de uma *redutase*, uma ferredoxina e uma proteína ferro-enxofre.

Uma série de fatores físicos, químicos, biológicos e ambientais pode influenciar a taxa e a extensão da degradação de hidrocarbonetos aromáticos. A degradação pode não ocorrer devido à falta de nutrientes essenciais (como o nitrogênio, fósforo, potássio) ou substratos de crescimento, temperatura, a disponibilidade de oxigênio ou pH (JUHANSZ & NAIDU, 2000). Os autores explicam que hidrocarbonetos podem não estar acessíveis, devido à sua baixa solubilidade em água ou podem estar em uma concentração tóxica para os microrganismos. Além disso, hidrocarbonetos podem não ser um substrato para as enzimas

disponíveis ou não ser um indutor para a produção de enzimas extracelulares. Sendo a biodisponibilidade um fator determinante para a degradação.

Entretanto, Chan (2011) em sua pesquisa envolvendo estudos de crescimento bacteriano em água contaminada com petróleo, bem como a biodegradação de óleo em água em ambientes aeróbios e anaeróbios, concluiu que métodos de tratamento biológico são seguros por não gerarem poluição secundária. O autor comenta ainda que a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo por meio de um efeito cooperativo demonstra que biodegradação é viável.

3.5.4 Sistemas de tratamento anaeróbio em meio salino

Águas residuais salinas são geradas em diversas áreas do mundo. Diversas indústrias, tais como empresas de produção de laticínios, peixe, de processamento de petróleo e couro gera efluentes altamente salinos (CORTÉS-LORENZO *et al.*, 2012).

Lefebvre *et al.* (2007) relatou que o tratamento de efluentes salinos podem representar até 5% em todo o mundo de requisitos de tratamento de efluentes. Alta salinidade é considerada como um fator limitante para a aplicação de sistemas de tratamento biológico de águas residuais.

Segundo Jeilson *et al.* (2008), o tratamento anaeróbio de águas residuais salinas pode ser impedido pela presença de altas concentrações de sal que causam inibição de bactérias metanogênicas. No entanto Kimata-Kino *et al.* (2011) afirmam que os microrganismos em reatores anaeróbios podem adaptar-se a salinidades relativamente elevadas, se a salinidade for acrescida respeitando a adaptação dos seres ao meio. No entanto, quando a adaptação não é obedecida, pode levar um longo tempo para chegar a uma alta salinidade ou o meio entrar em colapso.

As concentrações elevadas de sal podem ter impacto sobre o desempenho físico-químico e microbiológico do sistema, que por sua vez estão mutuamente envolvidos numa interação dinâmica (LAY *et al.*, 2010). O aumento da salinidade pode induzir plasmólise das células devido ao aumento da pressão osmótica do meio ambiente e causar a morte de microrganismos intolerantes à salinidade incluindo bactérias filamentosas, e os microrganismos mais elevados, tais como os protozoários e rotíferos.

O sucesso do tratamento depende, essencialmente da capacidade dos microrganismos em manter o crescimento e desempenhar a sua função de

biodegradar os poluentes presentes na água utilizada sob condição de elevada salinidade.

Lay *et al.* (2010) explicam que a concentração elevada de sal traz *stress* osmótico considerável sobre os microrganismos, gerado pela pressão osmótica do meio ambiente.

Entretanto uma estratégia conhecida como a estratégia de “solutos compatíveis” é utilizada por alguns microrganismos. Envolve a acumulação de solutos osmóticos orgânicos compatíveis, tais como glicerol, glicina betaína ectoine, e álcoois de açúcar e vários aminoácidos no interior do citoplasma, também chamados de osmólitos, para o equilíbrio osmótico (VENTOSA *et al.*, 1998). Os autores explicam que este modo de adaptação osmótica é encontrada para ser bioenergeticamente mais caro, mas que não requer os sistemas enzimáticos intracelulares para se adaptar a concentrações elevadas de sais inorgânicos.

Cortés-Lorenzo *et al.* (2012), detectou redução da biotransformação de matéria orgânica associado ao aumento na concentração de salinidade no meio em que estudava. O autor relacionou esse declínio na eficiência da biotransformação da matéria orgânica a diminuição da atividade enzimática extracelular da microbiota presente no biofilme formado no biorreator.

Cunha *et al.* (2010) estudou a regulamentação ambiental da atividade enzimática extracelular em sedimentos costeiros e mostrou que quanto maior a salinidade no meio, maior foi a energia necessária para a produção de osmólitos, portanto, menos energia estava disponível para a liberação de enzimas extracelulares, mostrando uma diminuição da atividade enzimática.

No entanto, Ventosa *et al.* (1998) , indicaram que para melhorar a eficiência em sistemas de tratamentos biológicos a adição ao meio de culturas contendo microrganismos halófilicos e halotolerantes pode ser uma alternativa a ser utilizada.

Cortés-Lorenzo *et al.* (2011) apontam ainda o crescimento aderido em superfícies de materiais de apoio, como forma de melhorar a eficiência de um reator em concentrações salinas. O crescimento aderido tem muitas vantagens, como por exemplo, um longo tempo de retenção de lodo, a prevenção da lavagem de biomassa, e melhor estabilidade de processo em termos de cargas de choque.

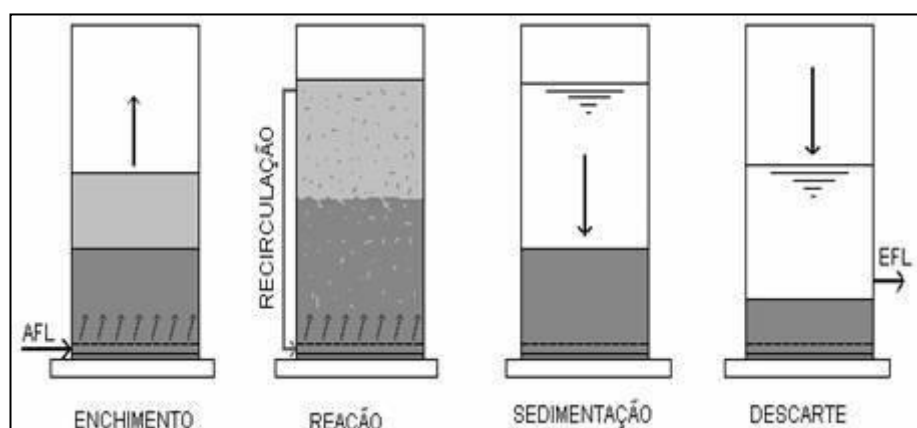
3.6 Reatores em bateladas sequenciais

A busca por soluções mais compactas e eficientes para o tratamento de esgoto doméstico e industrial tem viabilizado o tratamento de efluentes em sistema de bateladas sequenciais (Cybis *et al.*, 2004).

Este tipo de tecnologia é bastante utilizado em indústrias que trabalham com padrões de lançamento muito restritivo, ou águas residuárias de difícil degradação; a operação desse sistema permite melhor flexibilidade do que a operação em regime contínuo, pois favorece o ajuste do perfil de temperatura e do tempo final de reação (GOMES, 2008).

Desta forma os reatores em batelada sequencial funcionam através do controle periódico de etapas no qual são controladas as ações de enchimento e esvaziamento em intervalos de tempo distintos. Em reatores operados em regime de bateladas sequencias todas as etapas de tratamento do esgoto – enchimento, reação, sedimentação e descarte (Figura 4) – ocorrem dentro de uma única unidade. Estas etapas são sequências no tempo e não em unidades distintas. A biomassa permanece no tanque (reator), de modo que não há necessidade de sistema de recirculação de lodo.

Figura 4 - Etapas de operação de um reator em bateladas sequenciais.



Fonte: BARROS, 2009.

Esse tipo de tecnologia vem sendo extensivamente estudada para o tratamento de águas residuárias devido às características de retenção de biomassa, a possibilidade de operação com elevadas cargas orgânicas, ausência de decantador secundário e estação elevatória de recirculação de lodo, e a facilidade de controle operacional. Entretanto, Gomes (2008), aponta algumas desvantagens como a ocorrência de zonas mortas, e necessitam de um tempo elevado para

sedimentação/ clarificação, podendo necessitar de um período maior para a partida e sofrer inibição decorrente da sobrecarga, sendo esses entraves mitigados com estratégias na partida e atenção na operação. No intuito de mitigar ocorrências indesejadas, pesquisas tem enxergado o uso de biomassas imobilizadas como forma de melhorar a eficiência de reatores anaeróbios (ZAIAT *et al.*, 2006). O autor apresenta algumas vantagens da utilização de biomassa imobilizada em relação às células livres como: a obtenção de concentrações celulares mais altas, além dos altos tempos de retenção celular, muito superiores ao que se pode obter em sistemas com células não aderidas. Esses dois parâmetros são primordiais para a estabilidade do processo anaeróbio, inclusive sob condições de sobrecargas orgânicas e na presença de substâncias tóxicas.

Analisando, ainda, os fatores que afetam o desempenho dos reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, Zaiat *et al.* (2006) mencionam a recirculação do líquido efluente como um dos fatores que corroboram na melhoria da eficiência de sistemas de tratamentos anaeróbios

A ausência da recirculação do efluente pode levar à separação das bactérias acidogênicas e metanogênicas em posições verticais distintas, o que favorece eficientemente às etapas de formação dos ácidos voláteis e do gás metano, porém maior quantidade de solução tampão é necessária (IMAI *et al.*, 2001).

Zaiat *et al.* (2006) em seu trabalho fez uso de um reator operado com tempo de ciclo de 8 horas, sendo 5 minutos para alimentação e o mesmo tempo para descarga do efluente tratado. Neste trabalho foi utilizado água residuária sintética, contendo glicose como fonte de carbono e energia com demanda química de oxigênio de aproximadamente 500 mg.L⁻¹. As vazões de recirculação aplicadas foram 1,1, 3,0 e 6,0 L.h⁻¹. O reator foi operado, também, sem recirculação da fase líquida. O desempenho do reator com tempo de ciclo de 8 horas foi superior quando operado com recirculação da fase líquida (aproximadamente 95%) quando comparado com a operação sem recirculação (83%), indicando a importância da recirculação nesse tipo de reator. Dessa forma, o aumento da vazão de recirculação pode resultar em diminuição do tempo total de ciclo necessário para se atingir eficiência desejada.

A tecnologia usada em reator de batelada sequencial pode ser utilizada com sucesso para vários tipos de tratamento de efluentes, por exemplo, águas residuais domésticas, chorume de aterros sanitários, poluentes orgânicos e diversos efluentes

industriais (MOHAN *et al.*, 2007). Os autores comentam ainda que o tempo de reação, no sistema de batelada, se torna mais fácil de alterar, necessidade esta decorrente de variações ocorrentes no processo de produção industrial, sendo este nível de controle de processo não encontrado facilmente em sistemas de fluxo contínuo.

A tecnologia e a necessidade de alternativas de tratamentos para poluentes têm conduzido pesquisadores a estudar a ação de microrganismos em reatores de batelada.

Ji *et al.* (2009) aplicaram o sistema de bateladas repetidas operado de forma anaeróbia no tratamento de água de produção. Após 164 dias da partida o reator apresentou estabilidade favorável ao início da operação do tratamento do resíduo. A taxa de remoção de DQO média do reator apresentou aumento gradativo de 30% a 65%. As concentrações de DQO efluente e as eficiências de remoção correspondentes flutuaram significativamente, após cada queda de tempo de retenção hidráulica, no entanto, de 2 a 3 semanas após o choque de carga orgânica, um novo estado de equilíbrio foi alcançado. Segundo o autor os bons resultados obtidos na pesquisa foram devido a uma boa operação na fase de partida do reator o que possibilitou a adaptação de microrganismos essenciais em todas as fases da digestão anaeróbia.

Sendo assim, a presente revisão veio contribuir para um melhor entendimento da operação do sistema de digestão anaeróbia de água de produção em sistemas de bateladas repetidas, além, é claro, de estudar as últimas pesquisas desenvolvidas envolvendo os subtemas necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

Atribuindo os estudos literários atuais, às pesquisas desenvolvidas anteriormente pela linha de pesquisa de tratamento de resíduos líquidos da Universidade Federal de Alagoas, amparada pelo RELINE, a pesquisa atual vem dar continuidade as pesquisas anteriores. Barros, 2009 em sua pesquisa com água de produção *in natura* diluído no mesmo SES obteve operação do reator anaeróbio com a diluição até 10%. Esta pesquisa corrobora na obtenção de dados para testar um pré-tratamento oxidativo na obtenção de uma melhor biodegradabilidade do resíduo do petróleo frente a um tratamento anaeróbio.

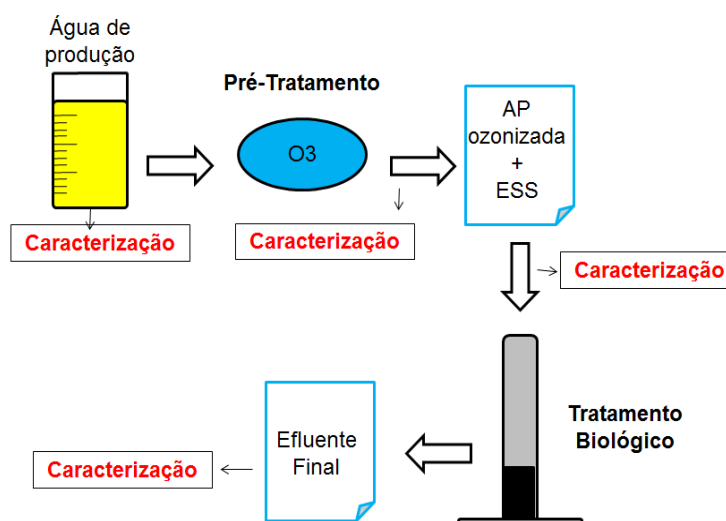
4 METODOLOGIA

4.1 Instalação experimental

A presente pesquisa propõe um tratamento biológico anaeróbico da água de produção de petróleo adicionada a esgoto sanitário sintético em reator de escala laboratorial, com volume reacional de 8 litros operado com ciclos de 24 horas. Para aumentar a degradabilidade da água de produção, frente aos microrganismos presente no biofilme do reator anaeróbico, o resíduo de petróleo passou por um pré-tratamento químico oxidativo, ozonização, ressaltando que não se deseja uma oxidação completa, e sim parcial, com tempo suficiente para levar os compostos orgânicos complexos a compostos mais facilmente biodegradáveis. A Figura 5 ilustra o croqui em são apresentados os passos da pesquisa.

Figura 5 - Croqui experimental

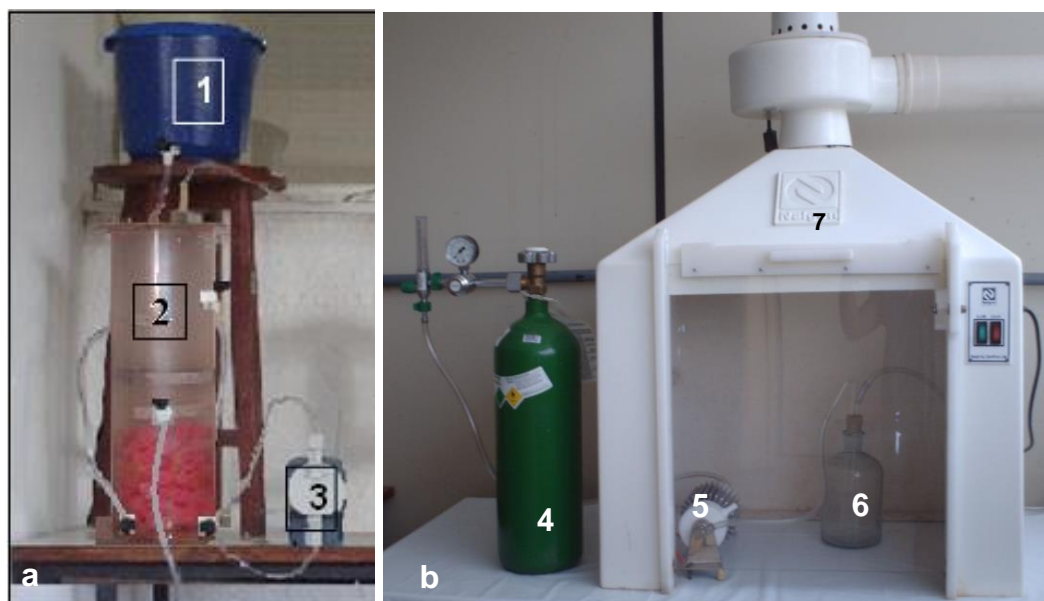
Croqui da Pesquisa



Fonte: O autor.

Para tanto foi montada no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) uma instalação experimental, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Instalação experimental.



(a) sistema biológico, (b). sistema de ozonização

Legenda: (1) tanque de armazenamento, (2) RBSBlan, (3) bomba de recirculação, (4) cilindro de oxigênio, (5) ozonizador, (6) tanque de contato (7) capela de exaustão.

Fonte: O autor.

O RBSBlan (Reator em batelada sequencial anaeróbio com biomassa imobilizada), foi construído em acrílico com 14 cm de diâmetro e 80 cm de altura, dotado de quatro pontos de tomadas, dois inferiores, sendo um para a entrada de efluente bruto e outro para a circulação do efluente; um terceiro espaçado de 12 cm acima do ponto de entrada destinado à saída do efluente tratado, e o quarto localizado na parte superior para saída do efluente a ser recirculado.

O reator foi preenchido com espuma de poliuretano, cortada em cubos de 1 cm de aresta, até 11 cm de altura, abaixo 1 cm do ponto de descarte do efluente. Para manter o material de suporte no fundo do reator foi colocada uma tela de “nylon” presa por um “oring” de borracha. O volume do fundo do reator até a altura de 11 cm foi considerado como sendo a zona de reação do RBSBlan, com 1,7 L. Com o enchimento do reator, as espumas de poliuretano foram comprimidas, pelo fluxo ascendente do líquido, na parte superior da zona de reação deixando vazio (sem espumas de poliuretano) os primeiros 5 cm do fundo do reator, que totalizava um volume de 0,77 L. Dessa forma a biomassa ficou parte aderida a espuma de poliuretano e parte suspensa, acumulada no fundo do reator.

O sistema de ozonização foi constituído de cilindro de oxigênio puro, de um ozonizador da marca Z-OZONE, modelo ZHT- 15 g.h⁻¹, e de um tanque de contato, que funcionou dentro de uma capela de exaustão.

O tanque de contato foi um frasco de vidro, com diâmetro de 15 cm e 25 cm de altura que resultava num volume total de 4,4 L. A abertura superior do frasco possuía uma rolha de borracha, onde foram feitos 2 orifícios e adicionadas mangueiras, uma para condução do ozônio ao reator, que era conectada a uma pedra porosa (localizada no fundo do tanque) para distribuição uniforme do gás na massa líquida e outra para saída do gás de arraste (conforme a Figura 5 b).

4.2 Efluentes utilizados

Os resíduos utilizados nesta pesquisa foram:

- Substrato complexo simulando esgoto sanitário (SES);
- Água de produção de petróleo (AP).

4.2.1 Esgoto Sintético

O efluente foi preparado segundo a descrição de TORRES (1992). A água residuária sintética foi composta por proteínas (na forma de extrato de carne), carboidratos de fácil e difícil degradação (nas formas de sacarose, amido e celulose) e lipídeos (na forma de óleo de soja). Além disso, foi adicionado bicarbonato de sódio para tamponamento.

A composição do substrato sintético está apresentada na Tabela 4, a qual descreve as contribuições, em percentual de Demanda Química de Oxigênio (DQO), dos compostos orgânicos utilizados (proteínas, carboidratos e lipídeos). É importante ressaltar que a proporção dos compostos presentes no esgoto sanitário sintético foram calculados para uma DQO de 1000 mg.L⁻¹.

Tabela 4 - Composição do substrato sintético simulando esgoto sanitário.

Composto	% DQO	Fonte
Proteínas	50%	Fígado bovino cozido, 50%.
Carboidratos	40%	Sacarose, 20% Amido Comercial, 60% Celulose, 20%
Lipídios	10%	Óleo de soja, 10%. (emulsionado com 3 gotas de detergente/L)

Fonte: TORRES, 1992.

A fonte de proteínas utilizada foi retirada de uma solução líquida de fígado bovino previamente cozido em água, posteriormente triturado em liquidificador e passado em peneira convencional de cozinha. Já os carboidratos foram com adição de reagentes de sacarose e amido comercial. Os lipídeos presentes foram de fonte de óleo de cozinha à base de soja.

O esgoto sintético foi preparado sempre que iniciado um novo ciclo reacional. Sendo manipulado em baldes plásticos à temperatura ambiente utilizando-se água

do sistema de abastecimento em volume suficiente para alimentar o reator durante um ciclo.

4.2.2 Água de produção de petróleo

O resíduo líquido submetido ao tratamento foi coletado na Unidade de Processamento de Petróleo– UNSEAL, localizada a 36 km de Maceió, na cidade de Pilar, no estado de Alagoas.

A água de produção foi coletada em bombonas de 15 a 20 litros, previamente limpa e estocada em 4°C para a refrigeração, com o objetivo de manter a uniformidade dos componentes presentes na água de produção.

4.3 Operação do sistema de ozonização

O sistema de ozonização foi operado em sistema de batelada, utilizando-se 2 litros de água de produção de petróleo, com pressão de geração do ozônio de 3,5 kgf/cm², (calibração de fábrica), tempo de detenção de 15 minutos com vazão de oxigênio de 5 L.min⁻¹ para cada ciclo. A determinação do tempo de contato do gás com o líquido em estudo foi observado em pesquisa semelhante a atual, Schneider (2010).

Para essas condições a produção de ozônio (P) pelo equipamento era de 12,47 gO₃.h⁻¹, que resultava numa dose de ozônio na massa líquida de 1,6 gO₃.L⁻¹. A dose de ozônio aplicada foi calculada pela equação 1.

$$D = (PxTx100) / (6xV) \dots\dots\dots(1)$$

Onde:

D = dose de ozonio (mgO₃.L⁻¹)

P = produção de ozonio (12,47 g.O₃.h⁻¹)

T = tempo de contato (15 min)

V = volume ozonizado (2 L)

Após a ozonização o líquido ozonizado era colocado em balões de decantação e esperava que a fase particulada decantasse e com o sobrenadante alimentava o reator biológico nas fases onde foi adicionado água de produção ozonizada.

A etapa de tratamento biológico do efluente foi realizada separadamente, ou seja, após a ozonização o efluente foi armazenado para posterior diluição em SES e alimentação do reator anaeróbio. Não se fez necessária a realização de análises

para determinação da quantidade residual de ozônio no efluente, visto que a AP ozonizada foi deixada em repouso para decantação e liberação do ozônio residual.

4.4 Operação do sistema biológico

O RBSBlan era alimentado com APPOz diluída em SES, operado em bateladas com ciclos de 24 horas em quatro sequências distintas por ciclo:

Ciclo: enchimento (0,25 h), reação (22 h), decantação (1,5 h), descarte (0,25 h).

O enchimento foi realizado por gravidade abrindo-se totalmente a válvula de saída do tanque de alimentação, e o resíduo entrou no reator por meio de um difusor localizado no fundo do mesmo.

Após o enchimento dava-se início a fase de reação com recirculação do resíduo em fluxo ascendente, utilizando-se uma bomba peristáltica, fazendo o resíduo atravessar continuamente o leito de lodo em biomassa imobilizada em espuma de poliuretano.

Cessada a fase de reação, os sólidos em suspensão foram separados por sedimentação da fase líquida no próprio reator e posteriormente o sobrenadante foi descartado, reiniciando o ciclo operacional.

O RBSBlan foi operado a temperatura ambiente, tratando 8,0 L de resíduo por batelada, com introdução da água de produção pré-ozonizada em quantidades que avolumaram gradualmente, caracterizando as fases operadas:

Fase 1: Partida, alimentado somente com ESS (43 dias).

Fase 2: Sistema alimentado com 02% de APPO e 98% de SES (38 dias).

Fase 3: Sistema alimentado com 05% de APPO e 95% de SES (45 dias).

Fase 4: Sistema alimentado com 08% de APPO e 92% de SES (36 dias).

Fase 5: Sistema alimentado com 10% de APPO e 90% de SES (43 dias).

O sistema funcionou a temperatura ambiente sem nenhum dispositivo que controle essa variável. A temperatura ambiente foi monitorada por meio de um termômetro de valores mínimos e máximos instalado próximo ao sistema para que haja o registro da temperatura.

Ao ser alimentado e dado início a fase de reação, o reator foi coberto com plástico preto de forma a impedir a penetração da luz solar, a fim de conter o crescimento de algas fotossintetizantes e evitar a fotodegradação.

Devido a problemas mecânicos, a bomba de recirculação precisou ser trocada 3 vezes durante o experimento. Os parâmetros operacionais das bombas e as fases em que elas funcionaram foram:

Bomba 1: vazão de $7,65 \text{ L.h}^{-1}$, taxa de recirculação de 21 vezes do volume de alimentação por ciclo, e velocidade ascensional de $0,83 \text{ m/min}$. Funcionou durante 23 dias na fase de partida.

Bomba 2: vazão de $6,54 \text{ L.h}^{-1}$, taxa de recirculação de 18 vezes do volume de alimentação por ciclo, e velocidade ascensional de $0,71 \text{ m/min}$. Funcionou durante 106 dias, envolvendo a fase de partida e as fase 2 e 3.

Bomba 3: vazão de $6,47 \text{ L.h}^{-1}$, taxa de recirculação de 17,8 vezes do volume de alimentação por ciclo, e velocidade ascensional de $0,70 \text{ m/min}$. Funcionou durante 124 dias, envolvendo as fase 3, 4 e 5.

No geral foram 255 dias de operação. Entretanto entre a fase 1 e a fase 2 teve um intervalo de 20 dias, da fase 2 para a fase 3 mais 20 dias. Já da fase 3 para a fase 4, 3 dias e por último da fase 4 a fase 5 o intervalo de 7 dias.

Os intervalos maiores, de 20 dias deu-se por problemas com equipamentos como o destilador de nitrogênio e o bloco digestor para DQO, bem como atrasos na coleta e caracterização da água de produção por conta de burocracias. Contudo os reatores eram alimentados periodicamente durante os intervalos de acordo com que cada fase requeria, sendo assim não descaracterizados.

4.4.1 Lodo de inóculo

Para a partida do RBSBlan foi utilizado $1,0 \text{ L}$ de lodo proveniente de um reator anaeróbio de manta de lodo que trata esgoto sanitário em um bairro residencial no município de Barra de São Miguel-AL. Antes de inocular o reator o lodo foi caracterizado através dos parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais, fixos e voláteis.

4.4.2 Avaliação da Biomassa

Considerando-se que valores crescentes de sólidos voláteis correspondem a concentrações mais elevadas de microrganismos, a avaliação do lodo biológico acumulado no fundo do reator foi baseada na concentração de sólidos totais (ST_L), fixos (SF_L) e voláteis (SV_L), com amostras coletadas no fundo do reator, na zona onde a biomassa ficou em suspensão.

A interferência da adição da APPOz na biomassa do reator levou em conta, também, taxa específica de utilização do substrato (U) e a relação F/M (DQO_a / M_L), considerando apenas o volume da zona de reação ($0,77 \text{ L}$), a qual a biomassa ficou

em suspensão, sabendo-se que com o volume de lodo contido nessa zona e os valores de SV_L tem-se a massa de lodo biológico.

4.4.3 Variáveis analisadas

O monitoramento do sistema de pré-ozonização e reator anaeróbio foi realizado através das análises dos parâmetros apresentados na Tabela 5.

As análises de DQO foram realizadas segundo metodologia proposta por FREIRE e SAT`ANNA JR (1998). As concentrações de alcalinidade foram medidas por titulação direta, segundo metodologia descrita por RIPLEY *et al.* (1986).

Tabela 5 - Parâmetros analisados, métodos e frequência de análises

PARÂMETRO	MÉTODO	FREQUÊNCIA
pH	Potenciométrico	Diário
Alcalinidade (mg.CaCO ₃ .L ⁻¹)	Titulométrico	Semanal
Ácidos voláteis (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	Semanal
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	Semanal
DQO Solúvel (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	Semanal
COT (mg.L ⁻¹)	Equipamento de COT	Uma vez por fase
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	Winkler	Quinzenal
Cloretos (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	Semanal
Sólidos totais, fixos e voláteis (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico	Semanal
Sulfato (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrico	Semanal
Cor aparente e verdadeira (Uc)	Espectrofotométrico	Semanal
NTK (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	Quinzenal
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	Titulométrico	Semanal

Legenda: DQO: Demanda Química de Oxigênio; N-NH₄⁺: Nitrogênio amoniacal; COT: Carbono orgânico total; DBO: Demanda bioquímica de oxigênio.

Fonte: O autor.

O carbono orgânico total (COT) das amostras foi medido em um analisador de COT da Shimadzu, modelo 5000 A, seguindo os métodos 5310 A e B padronizados, e expresso em mg de C.L⁻¹ (APHA, 2005). COT corresponde a todo carbono ligado covalentemente a uma molécula orgânica, sendo determinada subtraindo-se a concentração de carbono inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, do carbono total (CT). A técnica consiste na oxidação da matéria orgânica por combustão catalítica a alta temperatura (680°C), liberando carbono na forma de CO₂, que pode ser quantificado por um detector de infravermelho. Essa determinação fornece o carbono total (CT). Acidificando a amostra com ácido fosfórico, os carbonatos dissolvidos convertem-se a CO₂ e são detectados pelo infravermelho, obtendo-se o valor de carbono inorgânico (CI).

As análises de DBO da água de produção bruta e ozonizada (efluentes industriais e salinos), além da diluição e introdução de nutrientes, foi necessário

adicionar "semente", ou seja, uma porção de esgoto com microrganismos e DBO conhecida para corrigir o resultado final (RAND, GREEMBERG & TARAJ, 1992). Já as análises de DBO afluente e efluente ao reator anaeróbio foram determinadas por Winkler, esse método, bem como os demais exames e análises realizados durante a pesquisa foram conduzidos preferencialmente, conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (2005).

4.5 Cinética dos processos de amonificação e remoção de DQO

Quando o RBSBlan apresentava valores dos parâmetros que remetiam a estabilização do sistema foi realizada coleta em intervalos de tempos determinados (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas) para caracterizar o processo de amonificação e o decaimento da matéria orgânica em um ciclo de 12 horas. Desta forma foram realizadas análises de nitrogênio orgânico ($N\text{-ORG} = (N\text{-NTK}) - (N\text{-NH}_4^+)$), nitrogênio amoniacal ($N\text{-NH}_4^+$) e DQO.

Os dados foram tratados utilizando o "Software Excel", versão 2010, tendo sido determinado o coeficiente de correlação para as curvas ajustadas. Os valores dos perfis de DQO e N-ORG, ao longo do tempo, foram melhor ajustados à equações exponenciais de primeira ordem de acordo com a equação 2.

$$S = a.e^{-k_1.t} \dots\dots\dots (2)$$

Onde:

S = Concentração no tempo t (mgDQO.L^{-1} ou mgN-ORG.L^{-1})

a = Concentração inicial (mgDQO.L^{-1} ou mgN-ORG.L^{-1})

t = tempo, horas

k₁ = constante de primeira ordem de decaimento de DQO ou N-ORG (h^{-1})

As velocidades observadas (r_{obs}) de utilização do substrato e de decaimento de N-ORG ao longo do tempo foram determinadas pela equação 3.

$$r_{\text{obs}} \Big|_{t=ti} = -dS / dT \Big|_{t=ti} = a.k.e^{-kt} \dots\dots\dots (3)$$

Os valores do perfil de $N\text{-NH}_4^+$, ao longo do tempo, foram melhor ajustados à equações logarítmicas de acordo com a equação 4.

$$S = k_1.\ln(t) - a \dots\dots\dots (4)$$

Onde:

S = Concentração de $N\text{-NH}_4^+$ no tempo t, $\text{mg N-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$

a = Concentração inicial ($N\text{-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$)

t = tempo, horas

k = constante de primeira ordem de geração $N-NH_4^+$, $mg.L^{-1}$

As velocidades de geração de $N-NH_4^+$ observadas (r_{obs}) ao longo do tempo foram determinadas como apresentado na equação 5.

$$r_{obs}|_{t=ti} = -dS/dT|_{t=ti} = K/t \dots\dots\dots (5)$$

4.6 Teste de Toxicidade com *Artemia salina*

4.6.1 Análise de toxicidade aguda das amostras com *Artemia salina*

A toxicidade aguda foi realizada por bioensaio utilizando *Artemia salina* como material biológico, um microcrustáceo conhecido popularmente como camarão de água salgada.

Os ovos encapsulados, denominados cistos, possuem forma bicôncava com diâmetro médio de 200 a 300 μm . Esses ovos são eclodidos a partir do rompimento da membrana de eclosão pela combinação de luz, oxigênio e umidade, liberando o náuplio para nadar ativamente.

Durante as primeiras 24 horas, o náuplio consome o vitelo (camada que envolve seu corpo) como fonte de alimento e, por esta razão, o processo de alimentação por filtração não ocorre, permitindo que o organismo encontre-se mais protegido da presença de possíveis contaminantes presentes no meio (RIBEIRO, 2010).

Dentre as fases de desenvolvimento do microcrustáceo, as melhores para realizar os testes toxicológicos são metanáuplio II (48 h) e III (72 h), uma vez que, nestas fases, os organismos já iniciaram a atividade de filtração, possibilitando o contato do epitélio do trato digestivo com o meio externo estando, portanto, mais sensíveis, diminuindo assim a variabilidade do teste. (RIBEIRO, 2010). Nesse estudo foram utilizados *Artemias* na fase de metanáuplio II.

A eclosão padronizada dos cistos foi realizada segundo Acioli (2011):

- (i) A água do mar coletada foi previamente filtrada em bomba de vácuo utilizando malha de algodão como meio filtrante. Tem o objetivo de eliminar partículas de areia remanescentes;

(ii) Uma parte da água do mar filtrada foi transferida para uma placa de Petri revestida com papel alumínio para que a eclosão seja realizada na ausência de luz, e que possui um orifício para a saída dos náuplios por fototropismo (Figura 7).

Figura 7 - Preparo da placa de petri para alocação dos cistos.



Fonte: O autor

(iii) A outra parte da água do mar filtrada é transferida para um béquer de 1 litro (Figura 8), onde a placa é inserida de forma que o orifício se encontre submerso, para que assim os náuplios possam sair da placa, e a coleta destes ser viabilizada no béquer com o auxílio de uma pipeta *Pasteur*. O período de tempo para a eclosão é de 24 horas;

Figura 8 - Preparo do recipiente para eclosão dos cistos



Fonte: O autor

(iv) Após o período de 24 horas, são obtidos os náuplios de instar I. Para a obtenção dos náuplios de instar II é realizada a troca da água do mar, ou pelo menos de uma boa parte dela, e contadas mais 24 horas. Findo esse novo período de tempo, tem-se os náuplios ideais para a realização dos testes de toxicidade aguda com *Artemia salina* (metanáuplio II).

4.6.2 Realização dos testes toxicológicos

Foram realizados 12 bioensaios, sendo dois de controle, apenas com água marinha, dois (afluente e efluente) de cada fase de operação do reator: Fase 1 (sem APPOz), Fase 2 (2% APPOz), Fase 3 (5% APPOz), Fase 4 (8% APPOz) e Fase 5 (10% APPOz). Os testes foram realizados em placas com depósitos circulares (Figura 9) contendo volume final de 10 ml com 10 indivíduos em cada tubo.

Figura 9 - Ensaios toxicológicos com as amostras



Fonte: O autor

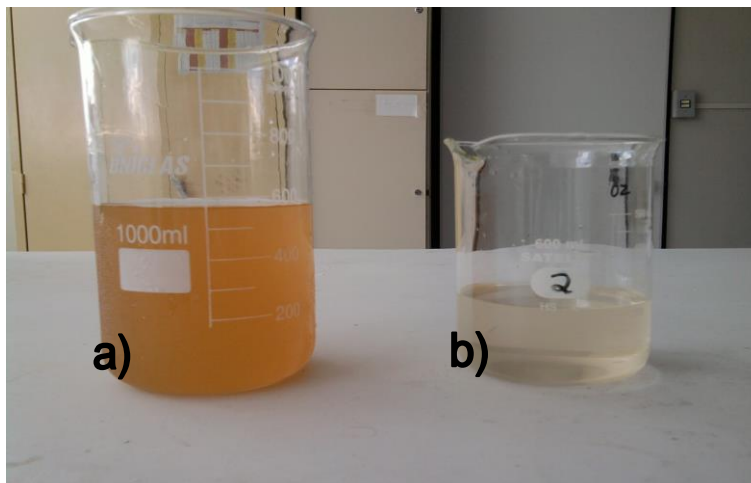
As Artemias salinas foram expostas a diferentes concentrações das amostras, 10%, 40% e 70% do volume de 10 ml, ou seja, 1 ml da amostra e 9 ml de água do mar, 4 ml da amostra e 6 ml de água do mar e 7 ml da amostra e 3 ml de água do mar, respectivamente. A água de diluição e o controle utilizaram a mesma água do mar filtrada utilizada para a eclosão dos cistos. O tempo de exposição foi de 24 horas, após o qual, foi feita a contagem de indivíduos mortos. Vale salientar que em alguns depósitos circulares não foi possível colocar 10 indivíduos, pois o tamanho reduzido do organismo dificulta a coleta precisa de indivíduos, sendo assim, alguns dos tubos ficaram com menos de 10 indivíduos, e outros ficaram com mais de 10. Com o número de indivíduos mortos, foi calculada a concentração letal que mata 50% dos indivíduos, CL_{50} , através do método estatístico Trimmed Spearman – Karber, um software gratuito disponibilizado no site da agência ambiental dos EUA (EPA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da água de produção de petróleo

A água de produção apresentou odor característico de efluentes de beneficiamento de petróleo e coloração amarelada como ilustrado nas Figuras 10 e 11. Os valores médios dos parâmetros monitorados estão na Tabela 6.

Figura 10 - Fotografia da água de produção de petróleo



Legenda: (a) AP bruta; (b) AP filtrada
Fonte: O autor

Figura 11 - Fotografia da AP bruta, ozonizada e decantada



Legenda: a) AP bruta; b) AP ozonizada; c) sobrenadante da AP ozonizada decantada
Fonte: O autor

Tabela 6 - Caracterização da Água de Produção.

Parâmetros	AP Bruta	DP	AP ozonizada	DP
pH	5,83	0,2	4,98	0,1
Temperatura (°C)	44	1,8	--	--
Cloretos (g.L ⁻¹)	106,3	12,0	79,9	17,3
Sulfato (mg.L ⁻¹)	3,35	1,0	ND	--
ST (g.L ⁻¹)	117,07	72,3	80,96	13,4
SF (g.L ⁻¹)	72,84	68,6	41,48	15,8
SV (g.L ⁻¹)	44,23	22,4	39,4	19,7
Cor Aparente (uC)	193,2	67,8	26,2	8,5
Cor Verdadeira (uC)	5,65	2,9	0,5	0,1
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹)	52,97	20,0	17,8	5,3
Ácidos Voláteis (mg.L ⁻¹)	76,44	20,3	44,5	12,9
N-NTK (mg.L ⁻¹)	113,4	22,4	99,6	22,5
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	83,9	30,8	73,5	27,6
Nitrito (mg.L ⁻¹)	ND	--	ND	--
Nitrato (mg.L ⁻¹)	ND	--	ND	--
DQO (bruta) (mg.L ⁻¹)	5.408,3	1548,3	3.562,87	1345,6
DQO (solúvel) (mg.L ⁻¹)	3.512,4	1374,7	1.978,6	1003,7
DBO (mg.L ⁻¹)	239,9	99,9	302,6	67,9
DBO ₅ /DQO	0,068	0,029	0,153	0,034
COT (mgC.L ⁻¹)*	99,7*	20,4*	82,9*	36,5*

Legenda: ND: não detectado pelo método analítico em uso.

Fonte: O autor

* Os valores de COT foram muito baixos, tanto para AP bruta quanto ozonizada. Mas esse valor é aparente, uma vez que a elevada salinidade da AP ($\approx 100 \text{ g.L}^{-1}$) e a limitação do analisador de COT da Shimadzu quanto a salinidade (max de 1 g.L^{-1}) exigiu grande diluição da AP (1:100), o que resultou em possibilidade de grande erro. No entanto como as diluições da AP bruta e ozonizada foram iguais, espera-se que o erro seja proporcional. Logo os valores de COT foram utilizados apenas como referência do percentual de remoção de carbono e não como valor medido desse parâmetro.

A água de produção de petróleo coletada no município de Pilar- AL apresentou valores médios dentro da faixa apresentada pelos autores citados anteriormente (PETROBRÁS, 2012; AHMADUN *et al.*, 2009). No entanto a quantidade de cloretos das amostras ($106,3 \text{ g.L}^{-1}$) foi maior que a apresentada pela literatura ($86,6 \text{ g.L}^{-1}$).

Na ozonização foi obtida remoção de matéria orgânica em termos de DQO de 34,1 % e 43,6 % respectivamente para DQO bruta e solúvel. De COT de 16,9% e de DBO de 26%.

A relação DBO_5/DQO da AP bruta é muito baixa 0,068. Com a ozonização esta aumentou 124%, passando para 0,153, indicando aumento da biodegradabilidade, mas esse valor ainda é baixo, menor que 0,3, mostrando que esse resíduo ainda é de difícil biodegradação.

A remoção de DQO pode ter sido influenciada pela sedimentação da fração particulada ozonizada presente na APPOz, podendo-se comprovar tal fato através do menor valor de sólidos obtidos após a ozonização, como também pelo não aumento da fração biodegradável, conseqüentemente da relação DBO_5/DQO .

É importante ressaltar que outras variáveis apresentaram remoção semelhante a de DQO, como por exemplo, a fração nitrogenada que apresentou 12% de remoção para o nitrogênio total e amoniacal. Houve, também, remoção de 30% de sólidos totais, cuja principal fração removida foi a de sólidos fixos (43%). A remoção de sólidos fixos pode ser atribuída principalmente a remoção de sais, visto que a concentração de cloretos caiu de $106,3 \text{ g.L}^{-1}$ para $79,9 \text{ g.L}^{-1}$ (25 %).

Segundo Neppolian *et al.* (2002) *apud* Silva (2006) o íon cloreto age como capturador do radical OH gerado na ozonização como demonstrado pelas equações de 6 a 9.



O decréscimo do pH de 5,83 para 4,98 acompanhado pelo consumo de alcalinidade, que reduziu de 53 mg.L^{-1} para 18 mg.L^{-1} , pode ser atribuído a reação do íon cloreto com o radical OH gerado por reações indiretas do processo de ozonização mesmo nesta faixa de pH, com conseqüente remoção de cloretos e consumo de parte do ozônio aplicado na formação de Cl_2 . A diminuição de cloretos reduz a salinidade e pode favorecer o tratamento biológico posterior.

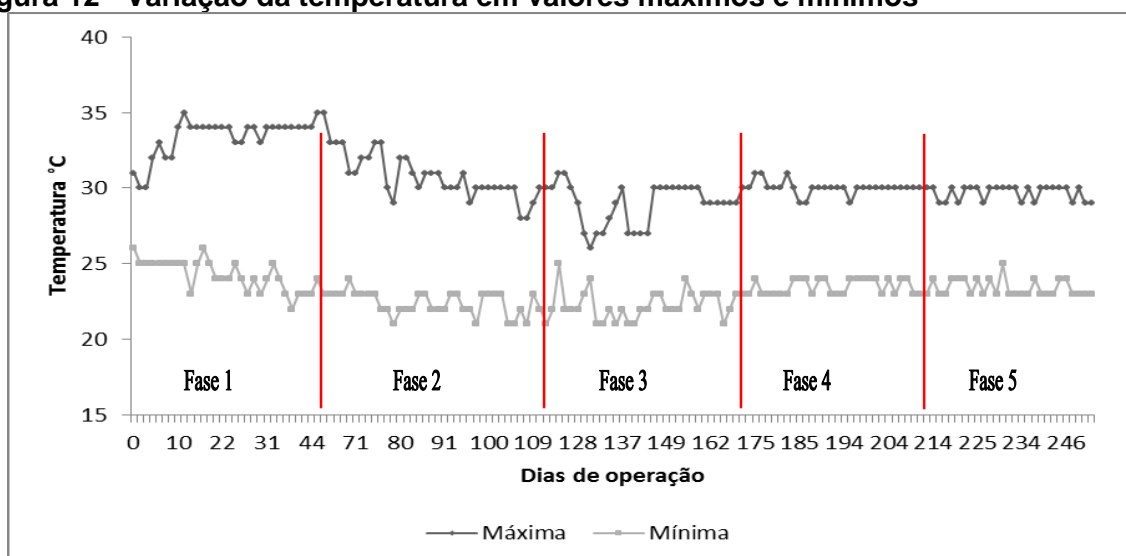
Houve também remoção de cor, tanto verdadeira (86,4 %) quanto aparente (91,1 %), corroboradas pela decantação de partículas pós ozonização, visto que esse processo de tratamento potencializa a sedimentação.

5.2 Temperatura ambiente

Trabalhar em temperatura ótima pode ser vantajoso quando se tem compostos tóxicos, pois segundo a literatura (MONTEGGIA e SILVEIRA, 1998), a taxa de metanogênese depende fortemente dessa variável.

Nesta pesquisa, os ensaios foram todos realizados a temperatura ambiente sem nenhum dispositivo que controlasse essa variável. Foi realizado apenas o seu monitoramento, cuja variação está apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Variação da temperatura em valores máximos e mínimos



Fonte: O autor

Pela Figura 12 verificou-se que o experimento foi conduzido sob variações de temperaturas médias entre 31°C e 23°C, para valores máximos e mínimos durante os 255 dias operacionais, já que a temperatura não foi controlada, sofrendo variações entre o dia e a noite.

A faixa de temperatura conduzida pesquisa pela foi considerada como mesofílica (15°C a 45°C), mas estava fora da faixa de temperatura citada como ótima (de 35°C a 37°C) pela literatura para a digestão anaeróbia em ambiente mesofílico (MONTEGGIA e SILVEIRA, 1998).

5.3 Partida do reator biológico anaeróbio

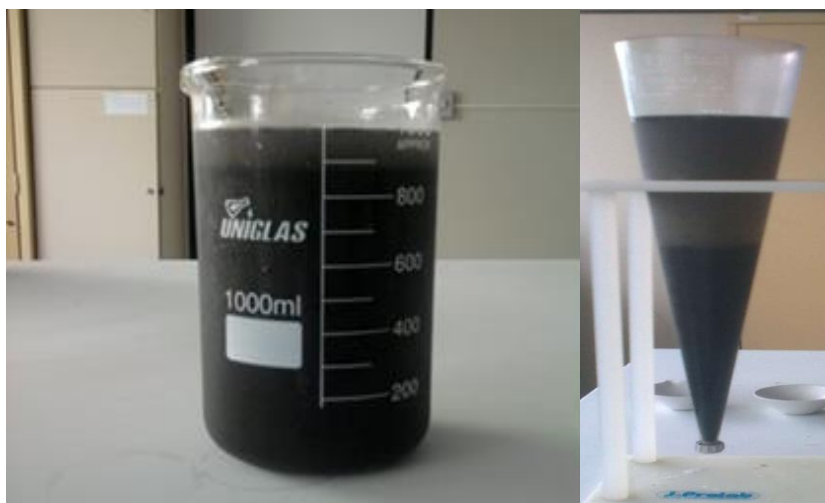
A Figura 13 ilustra o ponto de coleta do lodo de inóculo. O lodo de inóculo (Figura 14) apresentou pH de 6,78, sólidos sedimentáveis 200 mL.L⁻¹, concentração de sólidos voláteis totais (SV) superior a 10.000 mg L⁻¹ e razão SV/ST igual a 0,6, indicando que 60% era de origem orgânica, considerado satisfatório para ser utilizado como inóculo do reator.

Figura 13 - Reator UASB da cidade de São Miguel- AL.



Fonte: o autor

Figura 14 - Lodo de inóculo do RBSBlan



Fonte: o autor

Os dados operacionais da partida do reator estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores médios obtidos na fase 1 de operação do RBSBlan

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	Média	DP	Média	DP
pH	6,9	0,2	6,5	0,1
ST (mg.L ⁻¹)	531,7	54,2	357,7	71,5
SF (mg.L ⁻¹)	101,5	12,5	126,3	22,8
SV (mg.L ⁻¹)	430,2	55,0	231,3	63,2
Cor Aparente (uC)	223,1	21,1	110,0	25,8
Cor Verdadeira (uC)	11,6	1,7	20,2	2,1
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹)	35,8	6,8	130,0	30,0
Alcalinidade p.(mg.L ⁻¹)	16,9	7,1	91,1	30,3
Ácidos Voláteis(mg.L ⁻¹)	29,5	10,7	42,3	9,3
Amônio (NH ₄ ⁺) (mg.L ⁻¹)	0,0	0,0	30,8	12,2
DQO (bruta) (mg.L ⁻¹)	875,7	79,7	220,4	22,6
DQO (solúvel) (mg.L ⁻¹)	242,7	32,2	131,4	44,1
Sulfato (mg.L ⁻¹)	3,6	0,2	3,8	0,3

Fonte: O autor

Durante a partida do reator verificou-se que o pH manteve-se próximo a neutralidade, no entanto o pH do efluente apresentou valores sempre inferiores a do afluente, com valores médios de 6,9 e 6,5 para o afluente e efluente respectivamente.

Mesmo havendo redução do pH, os valores mantiveram-se na faixa favorável à metanogênese, considerada como a mais sensível do processo anaeróbio.

Vale salientar que foi adicionado bicarbonato de sódio com concentração de 200 mg.L⁻¹. O extrato de carne utilizado na preparação do substrato apresentava elevada concentração de ácidos voláteis, que consumia a alcalinidade adicionada ao esgoto sintético, reduzindo a alcalinidade. Mesmo assim, o sistema de tratamento apresentou um bom tamponamento e não ocorreu risco de acidificação provocando redução do pH,.

Os ácidos voláteis apresentaram valores médios de 29,5 mg.L⁻¹ e 42,3 mg.L⁻¹ para afluente e efluente respectivamente. Apesar do valor médio efluente ser maior que do afluente, estes foram inferiores a 200 mg.L⁻¹, valor indicado por Chernicharo (1997) para que não venham impactar a eficiência do processo anaeróbio. Ao longo do tempo verificou-se que a concentração de ácidos voláteis estava decrescendo.

Observa-se que os valores de alcalinidade parcial (AP - devida a bicarbonatos) e AT, respectivamente, foram quantificados em valores médios de 16 mg.L⁻¹ (afluente) e 92 mg.L⁻¹ (efluente) para a alcalinidade parcial e 36 mg.L⁻¹

(afluente) e 130 mg.L^{-1} (efluente) para a alcalinidade total. Desta forma este parâmetro apresentou aumento percentual de 82% e 72%, para alcalinidade parcial e total respectivamente o aumento deste parâmetro pode ser explicado pelo processo de amonificação que ocorre no reator. A ocorrência desse processo acaba fornecendo alcalinidade para o meio (LIMA, 2006).

De acordo com Ripley *et al.* (1986) o valor de 0,3 para a relação entre a alcalinidade intermediária (devida a ácidos fracos) e alcalinidade parcial (devido a bicarbonatos) é um indicador de equilíbrio entre a acetogênese e a metanogênese, valores da relação AI/AP superiores a 0,3 indicam a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Cada efluente possui suas particularidades, que mesmo com relações AI/AP superiores a 0,3, alguns reatores não demonstram distúrbios no processo. A relação média AI/AP encontrada na partida do reator foi de 0,44, mas observa-se que essa relação cresce até o 22º ciclo, mas a partir daí essa relação decresce continuamente até próximo a 0,3, demonstrando o estabelecimento da estabilidade do processo.

Foi observada a variação de matéria orgânica em termos de DQO bruta e solúvel do afluente e efluente ao longo dos dias de operação e suas respectivas eficiências de remoção. Pode-se inferir dos resultados que a DQO bruta afluente apresentou valor médio de 875 mg.L^{-1} e 220 mg.L^{-1} para o efluente com remoção máxima de 79% em 18 dias de operação, depois estabilizando em valores próximo a remoção média.

Para a DQO solúvel foi obtido uma média de 242 mg.L^{-1} e 131 mg.L^{-1} para o afluente e efluente, apresentando percentual máximo de remoção de 61% em 18 e 37 dias de operação.

O tempo em dias de partida para a estabilização do sistema estão coerentes com os obtidos por Borges *et al.* (2009), que avaliou a partida e a adaptação de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) no tratamento de águas residuárias do processamento primário dos frutos do cafeeiro e obteve remoção média de DQO em valores de 49% em um período de partida de 36 dias.

O sistema apresentou remoção média de 39% de cor aparente com uma remoção máxima de 58% no último período de análise. A remoção média de cor aparente foi semelhante à de sólidos totais, cuja concentração média afluente foi de 531 mg.L^{-1} e a remoção média foi de 33%. Foi constatado ainda que a fração orgânica do SES era de 82% de sólidos voláteis (SV).

No entanto para cor verdadeira em quase todos os ciclos foi constatado o aumento desse parâmetro em relação às análises entre afluente e efluente.

O afluente (SES) apresentou nitrogênio em sua totalidade na forma orgânica, isso devido às proteínas presentes no extrato de fígado, além de outras substâncias que compõe o SES e contribuem de para o processo de amonificação. Foi constatado uma média de $30,8 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ de fração amonificada pelo sistema, apresentando valor constante em torno de $38 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ a partir do 22º ciclo de operação.

Borges *et al.* (2009) avaliaram a partida e a adaptação de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) no tratamento de águas residuárias do processamento primário dos frutos do cafeeiro. Houve remoção de 49% da matéria orgânica, com o reator trabalhando sob carga orgânica volumétrica média de $2,66 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, medida como DQO. A suplementação de alcalinidade, somada à inoculação prévia de biomassa, proporcionou partida estável do RAHLF, confirmada pelo consumo de ácidos voláteis e adaptação da microbiota ao resíduo. A menor remoção de DQO obtida por esses autores deve-se ao fato de que a partida do reator foi realizada com efluente industrial, já aclimatando os microrganismos ao substrato a ser tratado. Já a presente pesquisa optou por fazer a partida do reator com SES, com os nutrientes presentes de fácil biodegradação, possibilitando o fortalecimento da biomassa aderida ao meio suporte constituída de espumas de poliuretano, para posterior aclimatação com adição gradual de AP.

A partir do 22º ciclo, observou-se que o processo anaeróbio começava a estabelecer sua estabilidade, não só pela relação AI/AP que começou a baixar até aproximar-se de 0,3 no 44º ciclo, como pelo estabelecimento de valores constantes da matéria orgânica (medida como DQO), de nitrogênio amoniacal e dos sólidos no efluente. A estabilização da fase de partida indica que os microrganismos inoculados adaptaram-se bem ao sistema de tratamento, bem como ao substrato oferecido e material suporte utilizado no trabalho. Logo o 44º ciclo foi considerado o final do período de partida do reator.

Com os variáveis estáveis foi dado início na adição de água de produção de petróleo ozonizada em volumes crescentes para a adaptação dos microrganismos ao novo substrato.

5.4 Operação do reator com adição de APPOz

A adição de água de produção pré-ozonizada (APPOz) no SES provocou alterações das variáveis físico-químicas do afluente, que refletiram no desempenho do RBSBlan, que foi avaliado pela eficiência de remoção de matéria orgânica, pela estabilidade do processo anaeróbio, pelo processo de amonificação, pela eficiência de remoção de cor e pela interferência da salinidade.

Na Tabela 8 estão representados os valores médios afluentes e efluentes de todas as fases experimentais.

Tabela 8 - Médias afluentes e efluentes dos parâmetros monitorados nas fases operadas.

	Fase 1				Fase 2				Fase 3				Fase 4				Fase 5			
	Afluente		Efluente		Afluente		Efluente		Afluente		Efluente		Afluente		Efluente		Afluente		Efluente	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
pH	6,85	0,2	6,45	0,1	6,45	0,1	6,5	0,2	6,43	0,1	6,36	0,1	6,42	0,1	6,42	0,1	6,12	0,3	6,14	0,2
ST (mg.L ⁻¹)	531,7	54,2	357,7	71,5	4522,2	183,3	4451,3	710,5	10131,7	692,8	9717,7	1203,7	15931,3	785,4	14530,3	1054,4	21624,3	461,5	21149,7	951,9
SF (mg.L ⁻¹)	101,5	12,5	126,3	22,8	3443,2	259,8	3506	246,8	8239,1	937,7	7928	1196,1	13884,9	601,8	12413,4	912,5	18175,4	1519,1	19296,6	502,3
SV (mg.L ⁻¹)	430,2	55	231,3	63,2	1079	287,4	945,3	474,3	1920,3	367,5	1789,7	368,8	2046,4	429,6	2116,9	528,2	3448,9	836,3	1853,1	662,7
Cor Aparente	223,1	21,1	110	25,8	238,7	31,3	108,2	8,9	192,8	12,8	77	9,8	205,7	9,5	85,3	6	210,7	4,8	95,6	7,8
Cor Verdadeira	11,6	1,7	20,2	2,1	12,1	1,4	26,5	6,2	12,8	3,2	20,8	5,2	12,9	3,2	26,6	2,3	12,9	2,4	26,8	1,1
Alcalinidade total (mg.L ⁻¹)	35,8	6,8	130	30	32,5	7,1	108	28,8	32,3	4,8	94,2	17	27,8	3,4	77,9	8	28	3,4	67,4	7
Alcalinidade parc. (mg.L ⁻¹)	16,1	7,1	91,9	30,3	17,5	3,8	65,7	19,4	18,9	3,1	51,7	7,9	15,6	4,1	40,1	4,8	12,7	4,8	36,9	3,4
Ácidos Voláteis (mg.L ⁻¹)	29,5	10,7	42,3	9,3	30	7,9	31,2	10	20,3	6,5	16,2	7,1	20,8	3,7	19,4	7,9	15,8	5,5	32,6	8,4
N-org (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	59,8	4,1	19,1	8,6	46,7	2,4	25,5	2,1	32,4	2,9	15	5,1	24,3	1,2	14,3	3
Amônia (mg.L ⁻¹)	0	0	30,8	12,2	0	0	27,1	3,2	2,7	1,3	18,7	2,8	5,2	0,5	19,6	1	10,3	1,1	18	3,4
DQO bruta (mg.L ⁻¹)	875,7	79,7	220,4	22,6	1148,3	232	387,1	73,3	1679,4	409,1	694,6	151,1	1980,6	216,4	1374,9	226,6	2062,8	209,4	1675,7	242,8
DQO solúvel (mg.L ⁻¹)	242,7	32,2	131,4	44,1	426,4	111,8	246,5	76,5	699,6	109,1	573	82,8	969,2	308,6	798,8	223,2	1630,2	169,5	1466,2	341,6
Cloretos (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	2418,4	144,7	2086,4	300,6	4534,6	537,8	4823,9	545,2	7988,2	482,2	7694,5	427,4	11747,2	582,6	11059,3	806,2
DBO (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	475,8	35,3	77,8	8	199,1	16,3	27,4	5,9	187,8	49,9	42,3	24,6	43,5	7,9	0	0
Sulfato (mg.L ⁻¹)	3,6	0,2	3,8	0,3	3,6	0,4	3,6	0,2	3,2	0,6	3,5	0,4	3,7	0,4	3,8	0,8	3,2	0,6	3,5	0,2

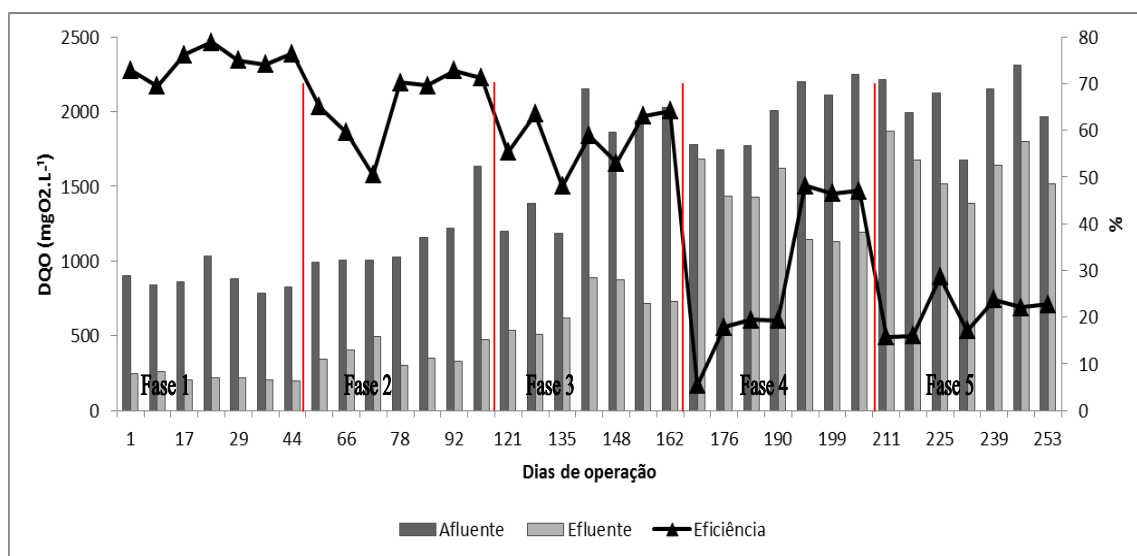
Fonte: O autor.

5.4.1 Remoção de matéria orgânica

As variáveis utilizadas para avaliar a interferência da adição de APPOz na eficiência de remoção de matéria orgânica do RBSBlan, foram DQO bruta e filtrada (solúvel), DBO₅ e COT.

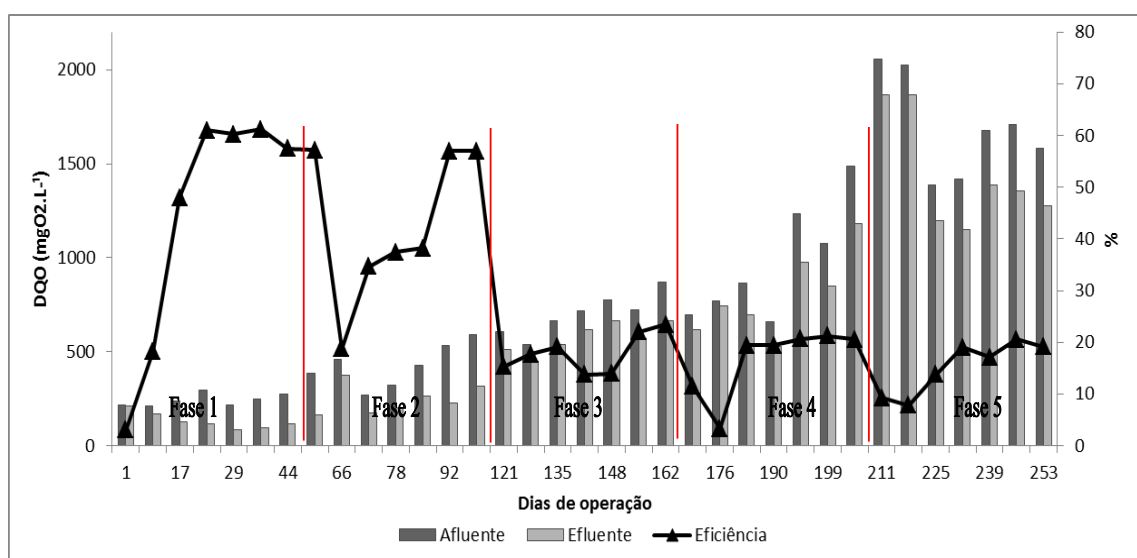
A DQO do afluente do reator anaeróbio apresentou valores crescentes, a medida que se aumentou o percentual de APPOz no SES, como mostra as Figuras 15 e 16 para DQO bruta e solúvel respectivamente.

Figura 15 - Variação da DQO bruta ao longo do tempo



Fonte: O autor.

Figura 16 - Variação de DQO solúvel ao longo do tempo.



Fonte: O autor

No sistema de tratamento biológico a remoção de DQO pode sofrer interferências, pois nesses processos há despreendimento de biomassa, causando interferências nas análises. Esses acontecimentos ocorrem principalmente em reatores que trabalham com aclimatação de matéria orgânica, pois os microrganismos estão suscetíveis a choques de carga orgânica, bem como de outros compostos presentes no meio a ser tratado.

A fim de minimizar essas interferências foi realizada a análise de matéria orgânica solúvel a qual foi filtrada eliminando as partículas. A mistura de água de produção e substrato simulando esgoto sanitário apresentou muito material particulado, acarretou em uma DQO solúvel inicial muito inferior a DQO bruta. No entanto a medição de DQO bruta do afluente é de extrema importância, pois é a carga orgânica real do resíduo a ser tratado.

A estabilização desta variável foi o que possuiu maior peso na tomada de decisão para seguir para a fase seguinte. Desta forma a fase 2 com 2% de água de produção ozonizada estabilizou-se com 38 dias, a fase 3 com 42 dias, a fase 4 com 36 dias e por fim a fase 5 com 43 dias.

Ao apresentar-se estável a fase 2 apresentou remoção de DQO particulada de até 73% em seus ciclos finais. A fase 3 obteve percentual de remoção com 64%, já nas fases 4 e 5 a eficiência de remoção foi de 47% e 23%, respectivamente.

Na fase 2 a remoção de DQO solúvel no último ciclo foi de 57%, decrescendo essa remoção para 23% na fase 3 e chegando a 21% e 19% nas fases 4 e 5, respectivamente.

Foi observado ainda que o valor da DQO afluente sofreu aumento com o incremento da APPOz. A cada fase que era acrescida uma porcentagem maior de água de produção ao SES, maior era a quantidade de DQO. Desta forma uma maior quantidade de substrato a ser degradado pelos microrganismos, o que pode ter interferido na obtenção dos resultados da remoção percentual de matéria orgânica do sistema biológico em questão. Com outro olhar a essa questão, na Tabela 9 é apresentado os valores de ΔDQO , que corresponde a quantidade de matéria orgânica removida por fase, sendo a subtração da DQO bruta afluente por DQO solúvel efluente.

Tabela 9 – Concentração do Δ DQO

Fase	DQO afluente bruta (mg.L ⁻¹)	DQO efluente filtrada (mg.L ⁻¹)	Δ DQO (mg.L ⁻¹)
1 (sem APPOz)	875,7	131,4	744,4
2 (2% APPOz)	1148,3	246,5	901,8
3 (5% APPOz)	1679,4	573,0	1106,5
4 (8% APPOz)	1980,6	798,8	1181,7
5 (10% APPOz)	2062,8	1443,5	619,3

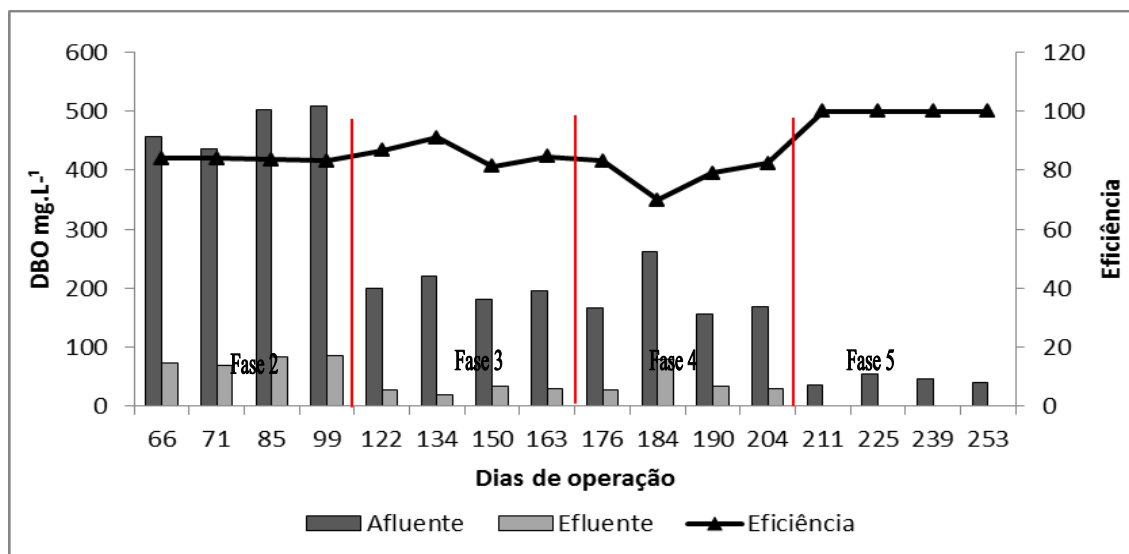
Fonte: O autor

Observando a Tabela 9 além de confirmar a concentração crescente de DQO afluente, é constatado ainda que a concentração de DQO filtrada efluente também apresenta-se crescente. Com os cálculos do Δ DQO é observado que mesmo com o aumento do volume de APPOz, o RBSBlan apresentou remoção crescente da concentração de DQO. Entretanto na fase 5 o sistema não adaptou-se ao volume de água de produção submetido caracterizando o volume suportado pelo RBSBlan.

Dias *et al.* (2009) obtiveram resultado semelhante, em estudo sobre tratamento anaeróbio em reator UASB de efluente contendo óleo lubrificante. Foram utilizados dois reatores, em um primeiro, foi utilizada uma concentração de 0,05% de óleo e de surfactante, e no segundo uma concentração de 0,1% de óleo e de surfactante. O reator 1 apresentou eficiência de remoção de DQO próxima a 47%, enquanto que o 2 de apenas 20%. Os autores comentam que a baixa remoção de DQO no tratamento 2 pode está associada a maior concentração de surfactante utilizado neste tratamento.

Com relação a DBO, que permite avaliar a fração biodegradável do resíduo frente aos processos biológico, os valores obtidos durante a operação do RBSBlan estão ilustrados na Figura 16.

Figura 17 - Variação da DBO ao longo do tempo



Fonte: O autor.

Pela Figura 17 pode ser constatado que ao adicionar APPOz no SES, a DBO do afluente diminui com o aumento do percentual da APPOz, acentuando-se na fase 5 com 10% de APPOz. A água de produção, além de compostos recalcitrantes, possui alta quantidade de sais, interferindo nos resultados dos ensaios de DBO, que nesta etapa foi utilizado o método de Winkler (APHA, 2005) e não a DBO modificada para resíduos industriais e salinos (RAND, GREEMBERG & TARAJ, 1992).

Na fase 2, com apenas 2% de APPOz, a salinidade não interferiu na determinação da DBO, e verificou-se que a eficiência de remoção de DBO foi de cerca de 80%. Nas fases 3, 4 e 5 a salinidade já apresenta interferência da determinação da DBO inibindo a atividade microbiana nos frascos e consequentemente o consumo de oxigênio, resultando em menores valores na leitura final da DBO, tanto do afluente quanto do efluente, que resultou num aparente aumento da eficiência de remoção de DBO, atindo quase 100%.

Na Tabela 10 estão representados os valores de carbono orgânico total (COT) do afluente (mistura APPOz+SES) e efluente do RBSBlan. Tais resultados foram obtidos no final de cada fase quando o reator apresentava sinais de estabilidade nos parâmetros monitorados, com diluição das amostras de 1:10.

Tabela 10 - Valores de COT nas fases de operação do RBSBlan.

Fase	CL ⁻ (g.L ⁻¹)	COT Afl. (mgC.L ⁻¹)	TOC Afl. (mgC.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1 (sem APPOz)	-	23.207	12.450	46%
2 (2% APPOz)	2,4	23.260	13.210	43%
3 (5% APPOz)	4,5	23.900	16.640	30%
4 (8% APPOz)	7,9	24.850	19.950	20%
5 (10% APPOz)	11,7	25.680	21.870	15%

Fonte: O autor.

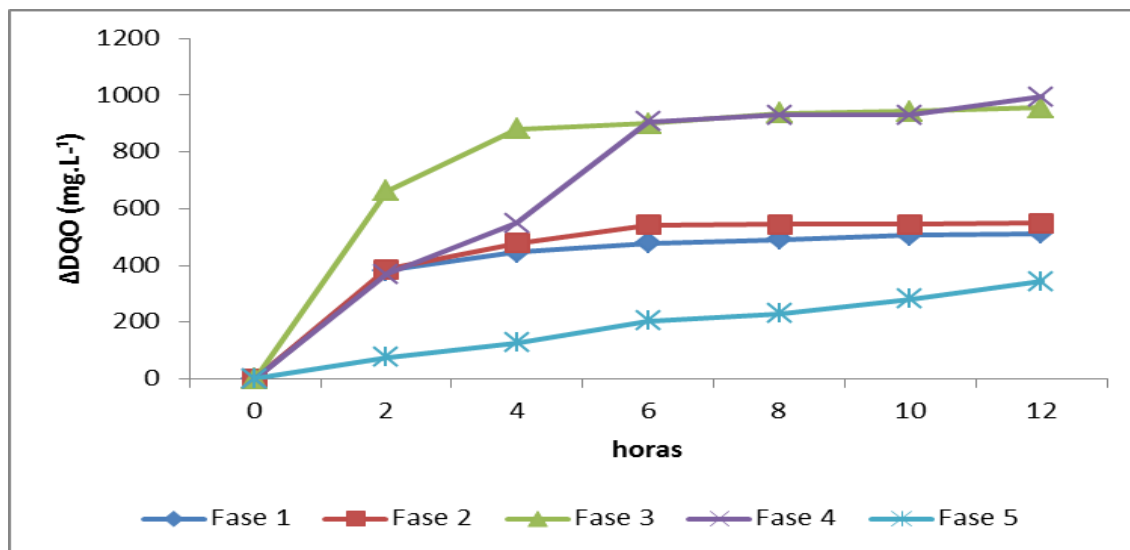
Verifica-se na Tabela 10 que os valores de COT afluente cresceram com o aumento do percentual de APPOz adicionada ao SES. Tomando a fase 1 como referência, onde o reator operou somente com SES, esse aumento foi de 0,2% na fase 2 (2% de APPOz), 3% na fase 3 (5% APPOz), 7% na fase 4 (8% APPOz) e 10% na fase 5 com 10% de APPOz.

No efluente, verifica-se o acúmulo de material carbonáceo remanescente com o incremento do percentual de APPOz adicionada, aumento esse superior a do afluente causado pela adição da APPOz. Tomando a fase 1 como referência, no qual o reator recebeu somente com SES, esse aumento foi de 6,1% na fase 2 (2% de APPOz), 33,7% na fase 3 (5% APPOz), 60,2% na fase 4 (8% APPOz) e 75,7% na fase 5 com 10% de APPOz; com a consequente diminuição da eficiência de remoção de matéria carbonácea do RBSBlan de 46% na fase 1(sem APPOz) para 15% na fase 5.

Como constatado pelas análises de DQO e TOC, a presença crescente de água de produção ozonizada adicionada ao afluente a ser tratado impactou no desempenho do reator resultando na diminuição da eficiência de remoção de DQO bruta como na solúvel, nas fases onde a presença do resíduo de petróleo contribuiu com maior volume.

Com o intuito de avaliar como ocorria a degradação da matéria orgânica durante o tempo de reação do ciclo do RBSBlan, foi realizado o perfil temporal de decaimento de DQO, cujos resultados estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18- Perfil da concentração do Δ DQO no período de 12 horas



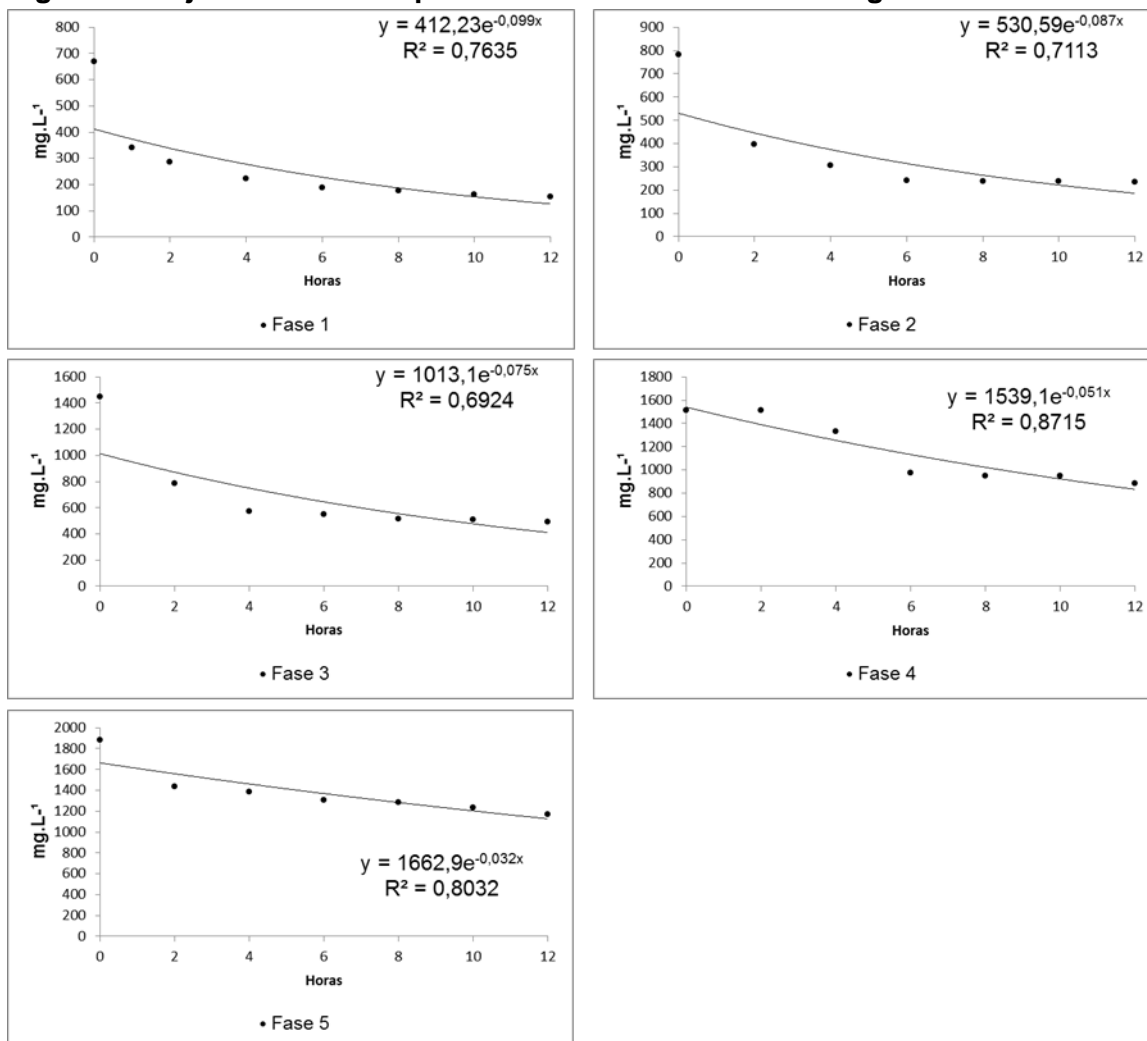
Fonte: O autor.

Os resultados ilustrados na Figura 18 mostram que a remoção de DQO ocorre quase que na totalidade durante as primeiras 8 horas da fase de reação, permanecendo praticamente constante a partir daí, mesmo nas maiores porcentagens de adição de APPOz, indicando que o tempo de reação do ciclo da batelada do RBSBlan pode ser reduzido de 22 h para apenas 8 horas.

Verifica-se, também, que à medida que foi aumentado o volume de APPOz no decorrer do experimento, a concentração de DQO afluente também aumenta, como já discutido anteriormente. Durante o estudo dos perfis é notório a crescente remoção de matéria orgânica pelo Δ DQO entre as fases 1 a 4. Somente na fase 5 a concentração removida foi menor que todas as outras fases.

Com os dados da evolução temporal do consumo de matéria orgânica, em termos de DQO, obtidos nas primeiras 12 horas da fase de reação foram calculados os parâmetros cinéticos aparente (K_1) para cada fase operacional. Os dados deste estudo foram ajustados para o modelo de primeira ordem, que permitiram o melhor ajuste. A Figura 19 ilustra o modelo ajustado para cada fase.

Figura 19 - Ajustes cinéticos para o decaimento da matéria orgânica.



Fonte: O autor.

Moraes e Paula Júnior (2004) explicam que o parâmetro cinético aparente estimado (k_1), denominado constante de velocidade para reação de primeira ordem, mede a velocidade de uma reação em condições específicas e pode ser definido como a variação da concentração de um reagente ou produto na unidade de tempo, em uma reação na qual todos os reagentes se encontram em concentrações unitárias.

Dessa forma o estudo dos valores do parâmetro k_1 corrobora na avaliação da biodegradabilidade de cada fase da pesquisa atual, já que quanto maior o valor da constante, mais biodegradável o substrato, desde que as mesmas condições experimentais sejam mantidas (MORAIS E PAULA JÚNIOR, 2004). Os valores das constantes cinéticas (k_1) e da velocidade de reação (r_{obs}), obtidos em cada fase operacional estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Coeficiente cinético e velocidade de remoção de DQO em cada fase.

Fases	K_1 (h^{-1})	r_{obs} ($mg\ DQO.h^{-1}$)
1 (sem APPOz)	$9,9 \times 10^{-2}$	12,4
2 (2% APPOz)	$8,7 \times 10^{-2}$	16,2
3 (5% APPOz)	$7,5 \times 10^{-2}$	30,8
4 (8% APPOz)	$5,1 \times 10^{-2}$	42,5
5 (10% APPOz)	$3,2 \times 10^{-2}$	36,2

Fonte: O autor.

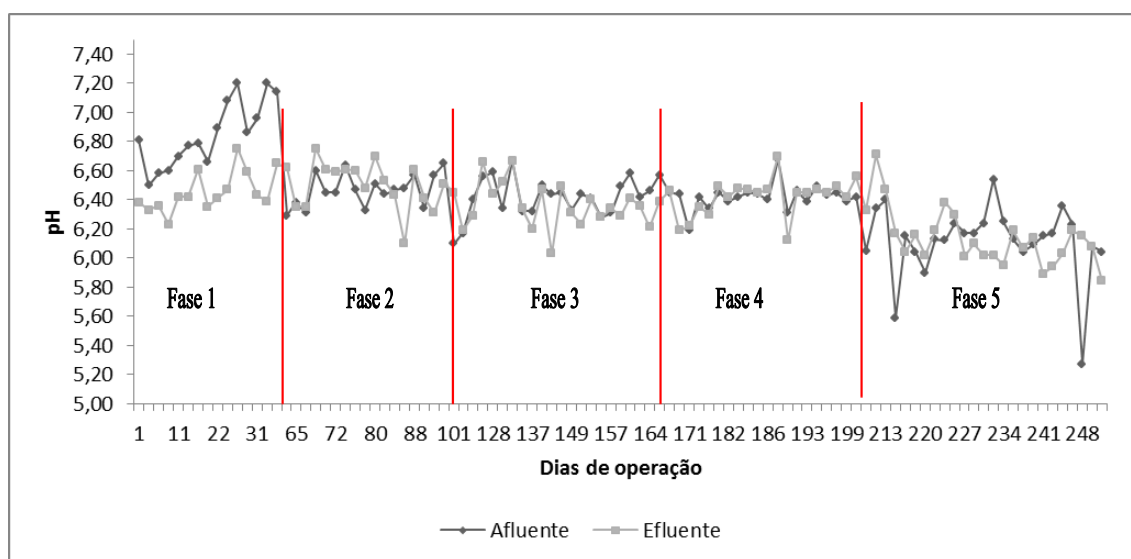
Observando os valores de K_1 na Tabela 11, foram obtidos valores de $9,9 \times 10^{-2}$; $8,7 \times 10^{-2}$; $7,5 \times 10^{-2}$; $5,1 \times 10^{-2}$ e $3,2 \times 10^{-2}$ $mg\ DQO.h^{-1}$ para as fases 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente, indicando uma tendência de decréscimo deste parâmetro a partir da adição e aumento do volume de APPOz a cada fase. Em termos percentuais, o decréscimo comentado anteriormente, foi de 68% entre a fase 1 e a última fase (fase 5). Estes resultados vêm solidificar discussões anteriores, onde a adição da APPOz a SES tem interferência no sistema de tratamento em uso.

No entanto a velocidade de remoção apresentou valores crescentes no decorrer da operação das fases, o que vai de encontro com todos os resultados obtidos por esta pesquisa, contudo vale ressaltar que a velocidade de remoção é diretamente proporcional a quantidade de DQO afluente. Considerando que a cada fase a quantidade de matéria orgânica inicial em termos de DQO era maior que a fase anterior, o que corroborou no aumento da velocidade de remoção, não caracterizando, assim, que ao aumentar o volume de APPOz a ser tratada o sistema removia maior parcela de DQO por hora.

A redução da biodegradabilidade, apontada por K_1 , pode ser atribuída ao aumento do volume da APPOz ao sistema de tratamento, que acarretou no crescente valor do substrato inicial (DQO) observado a cada mudança de fase de operação do RBSBlan, e que, segundo Morais e Paula Júnior (2004) influencia diretamente na quantificação da constante de velocidade.

5.4.2 Estabilidade do sistema

No pH, verificou-se constância entre os valores afluentes e efluentes de cada fase como mostra a Figura 20 e a Tabela 12. O tamponamento do sistema apresentou-se eficiente, visto que a adição da água de produção ozonizada poderia acarretar em um decréscimo do valor de pH inicial muito mais acentuado, visto que esse resíduo apresentava valor próximo a 5 para este parâmetro.

Figura 20 - Variação dos valores de pH ao longo dos ciclos operacionais.

Fonte: O autor.

Tabela 12 - Valores médios e desvio padrão do pH.

FASE	pH Afluente		pH Efluente	
	Média	DP	Média	DP
1 (sem APPOz)	6,85	0,22	6,45	0,13
2 (2% APPOz)	6,45	0,10	6,50	0,20
3 (5% APPOz)	6,43	0,10	6,36	0,10
4 (8% APPOz)	6,42	0,10	6,42	0,10
5 (10% APPOz)	6,12	0,30	6,14	0,20

Fonte: O autor.

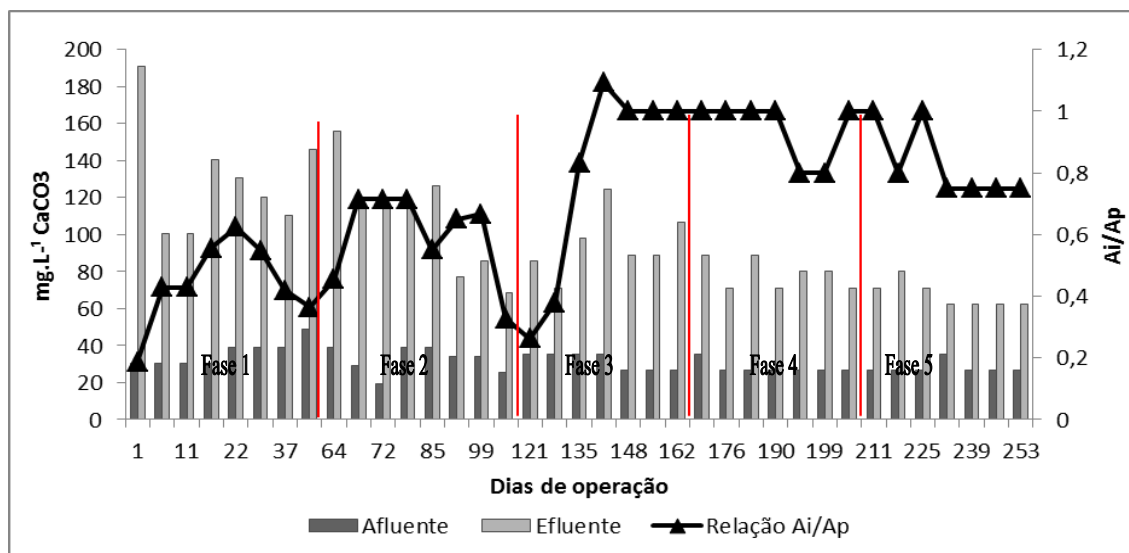
Observando a Tabela 12, os valores médios afluentes e efluentes foram respectivamente 6,45 e 6,50 para a fase de 2% de APPOz, 6,43 e 6,36 para a fase contendo 5% de APPOz, valores semelhantes para afluente e efluente na fase de 8% de APPOz, quantificado em 6,42 e por fim 6,12 e 6,14 para afluente e efluente da fase com adição de 10% de APPOz.

A variação de pH ocorrida permaneceu dentro da faixa em que as bactérias metanogênicas têm um bom desempenho (pH entre 6,0 e 7,5), quase não houve variação entre o pH afluente e efluente, demonstrando a capacidade de tamponamento do sistema em estudo, pela adição de bicarbonato de sódio.

Este resultado pode ser considerado positivo, já que a operação de sistema de digestão anaeróbia é complicada devido à baixa taxa de crescimento e a sensibilidade das bactérias formadoras de metano, principalmente por apresentarem sensibilidade a alterações de pH.

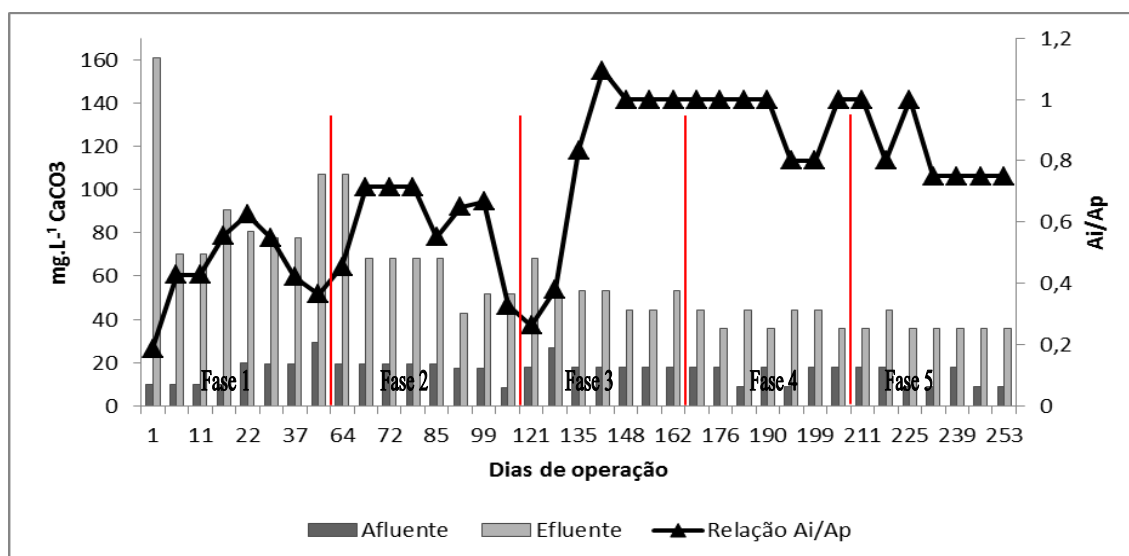
A alcalinidade foi monitorada como alcalinidade total e alcalinidade parcial sendo esses apresentados na Figura 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 - Variação da concentração de alcalinidade total ao longo dos ciclos.



Fonte: O autor.

Figura 22 - Variação da concentração de alcalinidade parcial ao longo do tempo.



Fonte: O autor.

O estudo com adição de água de produção de petróleo apresentou, para alcalinidade total um aumento em valores de 75,5 mg.L⁻¹ para o efluente em comparação ao afluente, para a fase com adição de 2% de água produzida ozonizada ao sistema de tratamento. Para a fase operada com 5% foi obtido um aumento de 61,9 mg.L⁻¹, 50,1 mg.L⁻¹ e 39,4 mg.L⁻¹ foram os valores obtidos para as fases contendo 8% e 10%, respectivamente.

Não muito diferente a alcalinidade parcial também apresentou aumento dos valores em seus efluente em comparação com o afluente de 48,2 mg.L⁻¹, 32,8, 24,5

mg.L⁻¹ e 24,2 mg.L⁻¹ para as fases com 2%, 5%, 8% e 10% de APPOz, respectivamente. Esses dados estão representados na Tabela 13 para melhor visualização.

Tabela 13 - Valores médios afluentes e efluentes para a alcalinidade.

Fase	Alcalinidade Afluente		Alcalinidade Efluente		Geração de Alcalinidade		
	Total (mg.L ⁻¹)	Parcial (mg.L ⁻¹)	Total (mg.L ⁻¹)	Parcial (mg.L ⁻¹)	Total (mg.L ⁻¹)	Parcial (mg.L ⁻¹)	Interm. (mg.L ⁻¹)
1	35,8	16,1	130,0	91,9	94,3	75,8	18,5
2	32,5	17,5	108,0	65,7	75,5	48,2	27,3
3	32,3	18,9	94,2	51,7	61,9	32,8	29,1
4	27,8	15,6	77,9	40,1	50,1	24,5	25,6
5	28,0	12,7	67,4	36,9	39,4	24,2	15,2

Fonte: O autor.

No entanto, diante da postura dos valores médios afluente e efluente percebe-se que ao ser adicionado APPOz ao RBSBlan houve um decaimento da alcalinidade (total e parcial) de uma fase para outra, tanto no afluente, como no efluente, ou seja, a geração de alcalinidade pelo sistema foi menor. O decréscimo da alcalinidade no afluente deve-se ao fato de que a alcalinidade da APPOz ser baixa e ao ser adicionada ao SES colaborou com o decréscimo da alcalinidade presente na mistura, baixado o pH afluente. Esse fato fica mais evidente na fase 5 onde houve maior adição de APPOz (10%). A presença da água de produção causou diminuição da produção da alcalinidade, certamente devido a inibição dos processos de degradação anaeróbia da matéria orgânica e de amonificação.

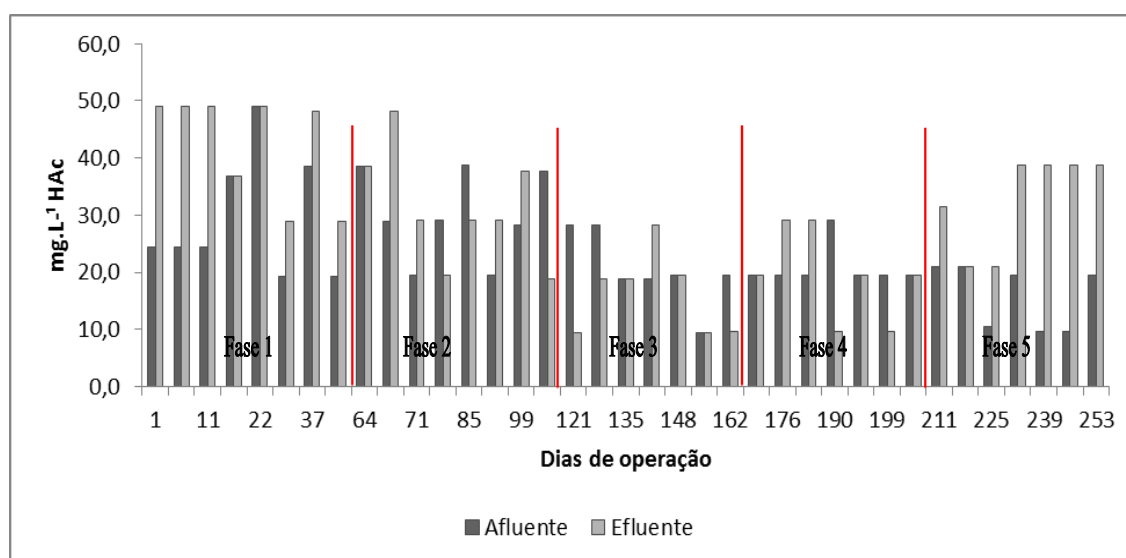
A exemplo da fase de partida foi feita a relação Ai/Ap, com o mesmo objetivo de avaliar a ocorrência de distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Na fase 2 o comportamento para essa relação foi semelhante a fase de partida, em que o reator apresentou essa relação a cima da recomendação da literatura mas ao final da fase apresentou em seu último ciclo o valor de 0,3 para a relação Ai/Ap, os microrganismos ambientaram-se com o novo resíduo. No entanto, foi observado na fase 3 que após o acréscimo de 5% água de produção ozonizada a relação Ai/Ap permaneceu com valores próximos a 0,3 por 2 ciclos, depois sofreu alteração apresentando valores entre 0,75 a 1 até o final do experimento.

Embora a relação Ai/Ap nos indique desequilíbrio entre as fases acidogênica e metanogênica a partir de 5% de adição de APPOz, no que diz respeito aos ácidos voláteis, estes apresentaram valores muito baixos durante todo o experimento. Além disso, após a adição da APPOz o RBSBlan não apresentou mudanças

consideráveis para este parâmetro, salvaguardado para os últimos ciclos da fase 5 que apresentaram acúmulo de ácido, aos demais houve variações entre produção e consumo, não apresentando concentrações indesejáveis (Figura 23).

Na Fase 2 as concentrações de AVT foram de 30,0 mg.L⁻¹ e 31,2 mg.L⁻¹, respectivamente, para o afluente e efluente do RBSBlan. Para a fase 3 foi quantificado 20,3 mg.L⁻¹ e 16,2 mg.L⁻¹ afluente e efluente, sendo essa fase a que mais removeu ácidos voláteis. Já para a fase 4 foi constatado para afluente e efluente valores de 20,8 mg.L⁻¹ e 19,4 mg.L⁻¹, respectivamente e por fim na fase 5 o aumento de ácidos voláteis foi de 15,8 mg.L⁻¹ a 32,6 mg.L⁻¹.

Figura 23 - Variação da concentração de ácidos voláteis totais ao longo dos ciclos.

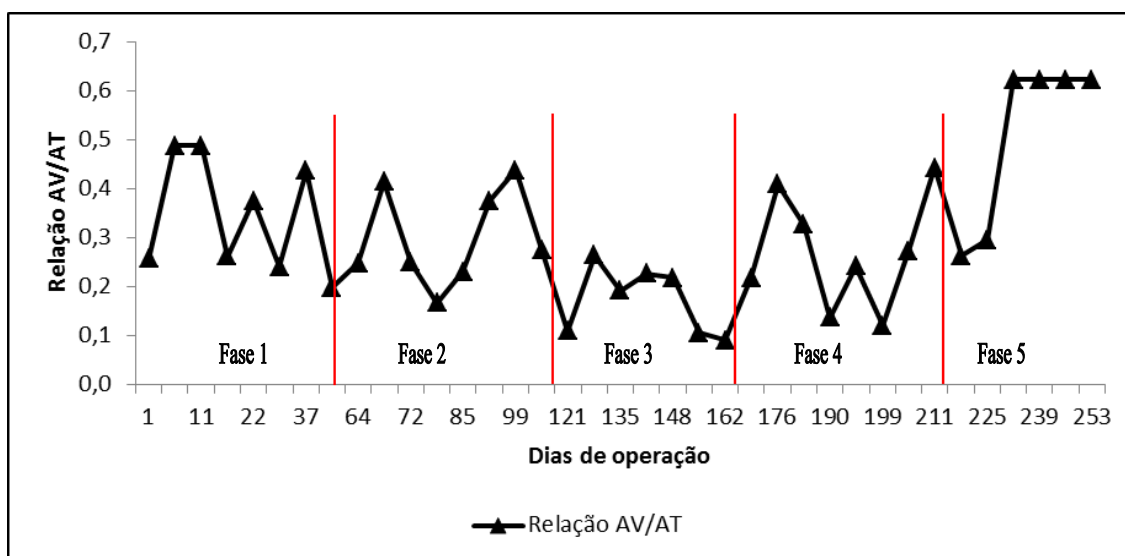


Fonte: O autor.

O maior acúmulo de ácidos foi observado na fase 5, demonstrando um possível início de colapso do sistema.

Para este estudo ainda foi observado a relação ácidos voláteis (Av)/alcalinidade parcial (Ap), tendo sido obtidos valores médios de 0,3; 0,3; 0,2; 0,3 e 0,5 para as fases 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente (Figura 24). Demonstrando que o sistema de tratamento está dentro da faixa estabelecida pela literatura (Hirata, 1997), mesmo que essa relação esteja restrita para efluentes domésticos. No entanto a fase 5 apresentou desconformidade com a relação da literatura. Esse resultado já era esperado frente a resultados observados anteriormente a outros parâmetros como a alcalinidade e a produção de ácidos voláteis.

Figura 24 - Variação da relação AV/AP ao longo dos ciclos operacionais.

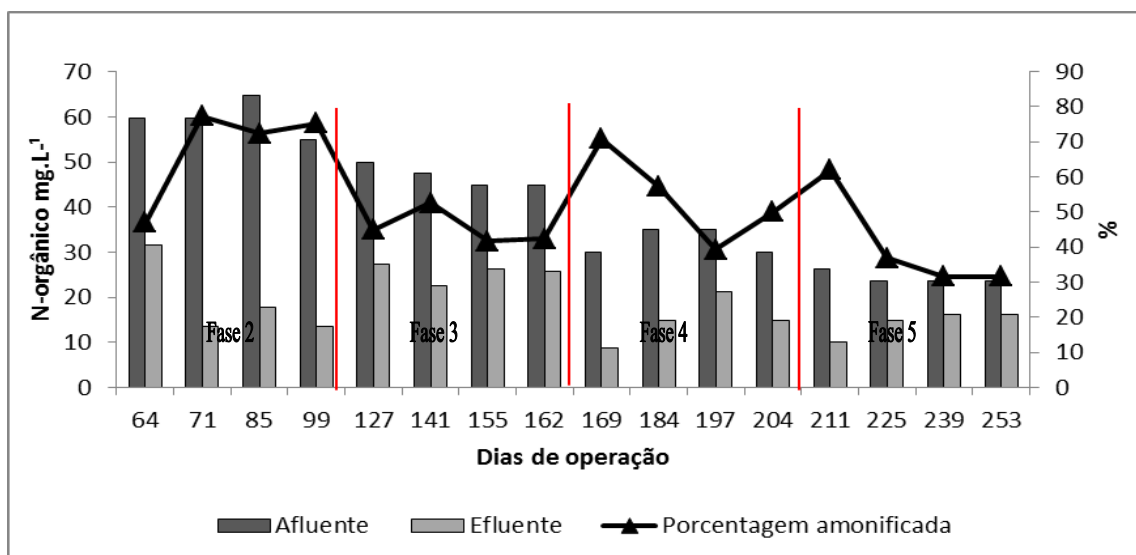


Fonte: O autor.

5.4.3 Processo de amonificação

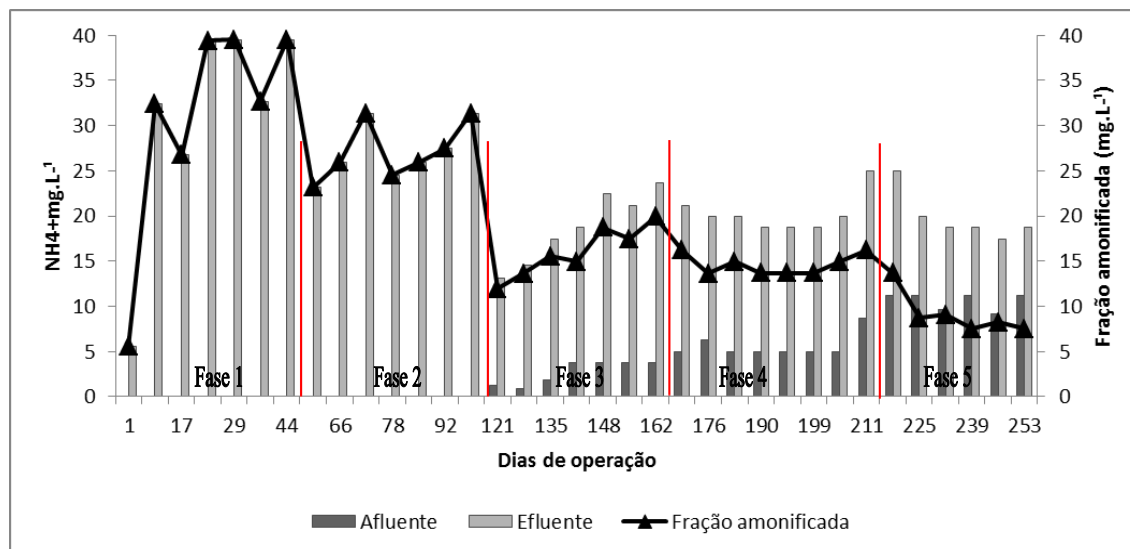
Não muito diferente da remoção de matéria orgânica o comportamento do nitrogênio orgânico e amoniacal sofreram impactos na adição de água de produção de petróleo ao RBSBlan. As variações do nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal estão representadas nas Figuras 25 e 26 respectivamente.

Figura 25 - Variação da concentração de N-orgânico ao longo do tempo.



Fonte: O autor.

Figura 26 - Variação da concentração de N-amoniacoal ao longo do tempo.



Fonte: O autor.

A quantificação de nitrogênio orgânico foi realizada apenas após a adição da água de produção ozonizada. Para as fases analisadas os valores médios foram de 59,8 mg.L⁻¹ e 19,1 mg.L⁻¹ para o afluente e efluente, respectivamente, ao RBSBlan na fase 2. Para a fase 3 foi obtido valores de 46,7 mg.L⁻¹ e 25,5 mg.L⁻¹, para afluente e efluente respectivamente, já para a entrada e saída do reator na fase 4 foram os valores de 32,4 mg.L⁻¹ e 15,0 mg.L⁻¹, respectivamente e na última fase contendo 10% de água de produção de petróleo ozonizada foi obtido valor de 24,3 mg.L⁻¹ e 14,3 mg.L⁻¹, respectivamente.

Os microrganismos presentes no reator convertem o nitrogênio orgânico em nitrogênio na forma amoniacoal. Assim, complementando o estudo do processo de amonificação. Além das análises de nitrogênio orgânico foi monitorado o nitrogênio na forma amoniacoal em todas as fases do RBSBlan.

O processo de amonificação esteve presente em todas as fases de operação, sendo bem caracterizado na fase 1, onde se operou o reator isento de água de produção, como já era esperado, apresentando uma fração amonificada de 30,8 mg.L⁻¹. Ao ser adicionada a APPOz a mistura sintética o processo de amonificação sofreu impactos e apresentando uma redução de 22% de matéria nitrogenada amonificada para a fase 2 contendo 2% de APPO na mistura, chegando a uma redução de quase 42% na fase 5.

Ao longo da operação do reator foi observada redução na disponibilidade de nitrogênio na forma orgânica na mistura afluente ao decorrer das fases. Mas a menor disponibilidade de nitrogênio orgânico não influenciou no decaimento da eficiência do processo de amonificação, visto que havia nitrogênio orgânico

remanescente no efluente, ou seja o processo de amonificação era incompleto. Vale salientar que a exemplo de parâmetros descritos anteriormente, a amonificação pode ter sofrido impactos no processo por conta da alta salinidade ou possíveis compostos tóxicos presente na APPOz.

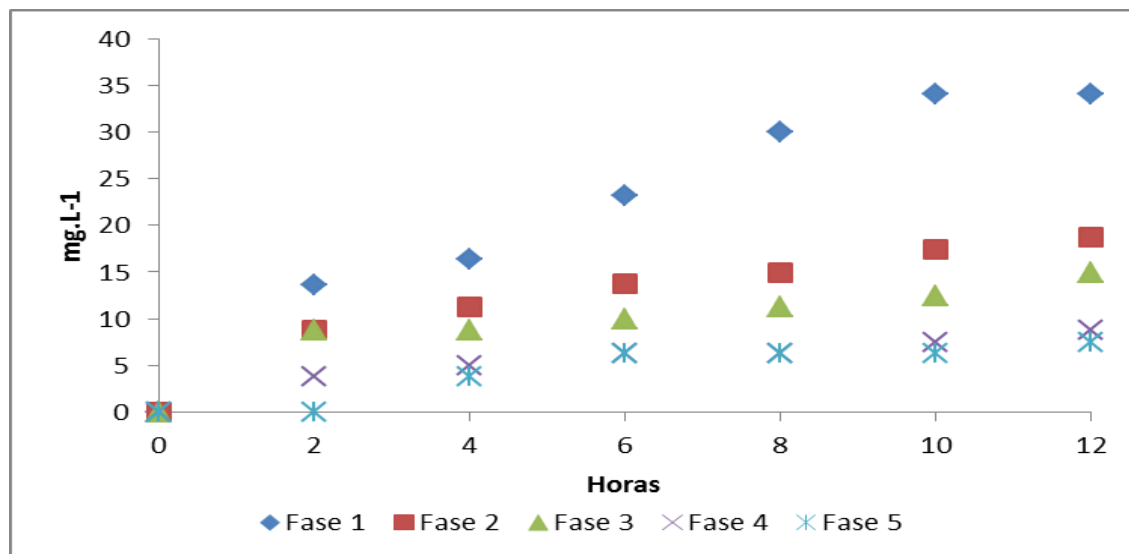
Entre as fases operadas com o resíduo de petróleo ozonizado a fase 2 apresentou a maior fração média amonificada com $27,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Decrescendo nas seguintes fases com $16,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $14,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e $10,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para as fases 3, 4 e 5, respectivamente.

Na fase 2 com 2% de água de produção não foi detectado nitrogênio na forma amoniacal no afluente, semelhante a fase 1, em que o reator foi operado apenas com esgoto sanitário sintético. A não identificação de nitrogênio amoniacal nos afluentes dessas fases deve-se que o substrato sintético utilizado é rico em nitrogênio orgânico, pelo fato de ter como base o extrato de fígado e/ou a quantidade de amônia estar abaixo do nível de detecção pelo método utilizado. A partir da fase 3 uma quantidade de N-amoniacal afluente foi detectada em valores baixos, aumentando a partir que a água de produção era adicionada ao meio líquido afluente no decorrer das diferentes fases, fato esse é explicado pelos ensaios com água de produção ozonizada, onde foi detectado nitrogênio amoniacal.

Com o intuito de avaliar como ocorria o processo de amonificação durante o tempo de reação do ciclo do RBSBIan, foi realizado o perfil temporal de formação de N-amoniacal, cujos resultados estão ilustrados na Figura 5.18.

Os resultados ilustrados na Figura 27 mostram que o processo de amonificação ocorre quase que na totalidade durante as primeiras 10 horas da fase de reação, permanecendo praticamente constante a partir daí, mesmos nas maiores porcentagens de adição de APPOz, indicando que o tempo de reação do ciclo da batelada do RBSBIan pode ser reduzido de 22 h para apenas 10 horas.

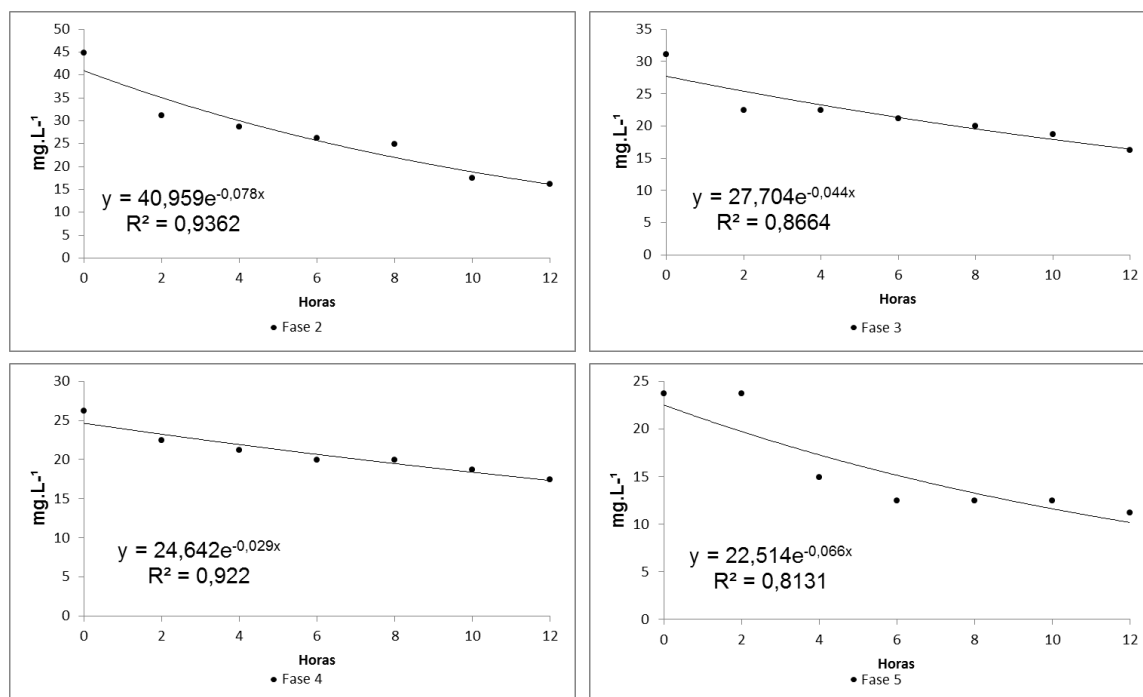
Figura 27 - Formação de N-amoniaco em perfil de 12 horas de cada fase.



Fonte: O autor.

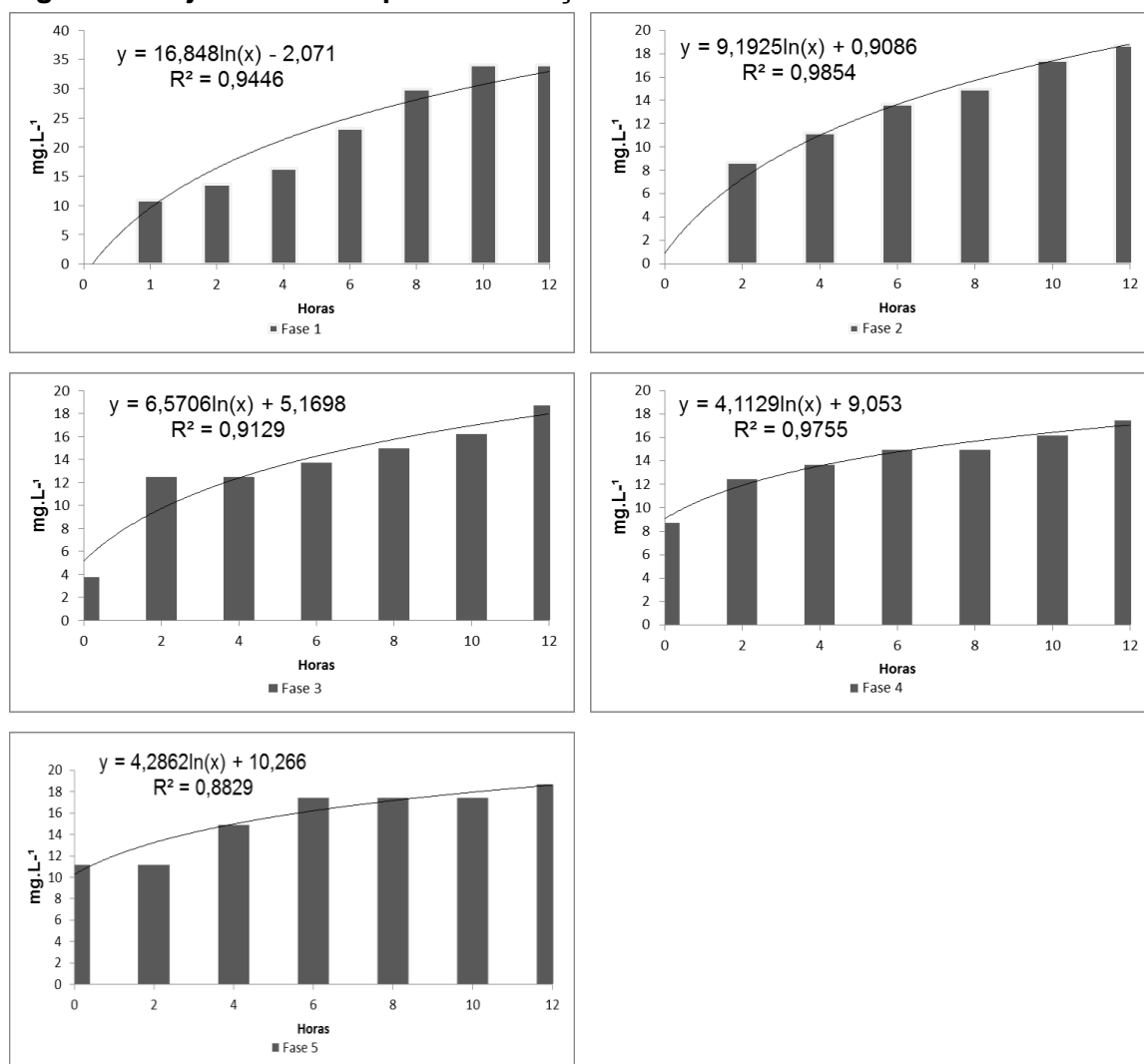
Com os dados da evolução temporal de conversão de N-orgânico a N-amoniaco obtidos nas primeiras 12 horas do período de reação foram calculados os parâmetros cinéticos aparente (K1) para cada fase operacional. Os dados deste estudo foram ajustados para o modelo de primeira ordem, que permitiram o melhor ajuste. As Figuras 28 a 29 ilustram os modelos ajustados.

Figura 28 - Ajustes cinéticos para o decaimento de N-orgânico.



Fonte: O autor.

Figura 29 - Ajuste cinético para a formação de N-amoniacal.



Fonte: O autor.

Os valores das constantes cinética (k_1) de conversão de N-orgânico (k_{1n-org}) e da velocidade de reação (r_{obs}), obtidos em cada fase operacional estão apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Coeficiente cinético e velocidade de remoção de N-ORG em cada fase.

Fases	K_1 (h ⁻¹)	r_{obs} (mgN-ORG.h ⁻¹)
1 (sem APPOz)	-	-
2 (2% APPOz)	0,078	1,252
3 (5% APPOz)	0,044	0,719
4 (8% APPOz)	0,029	0,504
5 (10% APPOz)	0,066	0,673

Fonte: O autor.

Tabela 15 - Coeficiente cinético e velocidade de produção de N-NH₄⁺ em cada fase.

Fases	K ₁ (h ⁻¹)	r _{obs} (mgN-NH ₄ ⁺ .h ⁻¹)
1 (sem APPOz)	16,848	1,404
2 (2% APPOz)	9,192	0,766
3 (5% APPOz)	6,570	0,547
4 (8% APPOz)	4,112	0,342
5 (10% APPOz)	4,286	0,357

Fonte: O autor.

Observando os valores de K₁ nas Tabelas 14 e 15, verifica-se que estes apresentaram características decrescentes, como o esperado. Semelhante ao coeficiente de velocidade, a velocidade de remoção também apresentou características decrescentes a seus valores de remoção de N-org e produção de N-NH₄⁺.

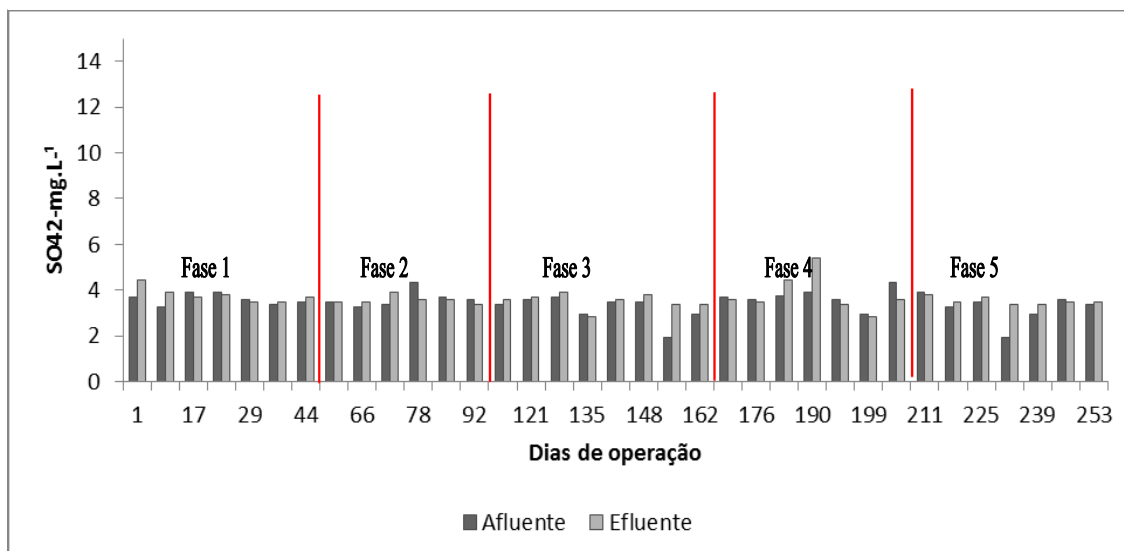
Contudo na fase 5 foi constatado um pequeno aumento dos valores de K₁ e r_{obs} em comparação com a fase 4. Na fase 5 os microrganismos conversores de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal possivelmente apresentaram inibição mais acentuada, pois foi convertindo uma parcela pequena de N-org e em poucas horas estabilizando, o que pode ter induzido uma conversão da matéria nitrogenada em uma velocidade mais rápida. No entanto o sistema de tratamento foi limitado a converter uma pequena parte em N-NH₄⁺. Possivelmente o sistema, já estava entrando em colapso por conta da alta salinidade e dos compostos tóxicos o que influenciou na inibição no metabolismo por parte dos seres no biofilme.

5.4.4 Interferência da salinidade

Em geral, a salinidade é devida a presença de cloretos e sulfatos associados a cátions de Ca⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺. Na água de produção de petróleo os cloretos de sódio são predominantes e após a ozonização não foi mais verificada a presença de sulfato.

Em todo o experimento foi observado valores de sulfato abaixo de 5 mg.L⁻¹, e não foi observado a redução de sulfato a sulfeto no RBSBlan, apresentando valores semelhantes afluente e efluente para esse parâmetro. Dessa forma, provavelmente, o reator estava realizando preferencialmente reações fermentativas em vez de processos redutivos de sulfato. Os valores para o parâmetro de sulfato estão representados na Figura 30.

Figura 30 - Variação da concentração de sulfato ao longo do tempo.

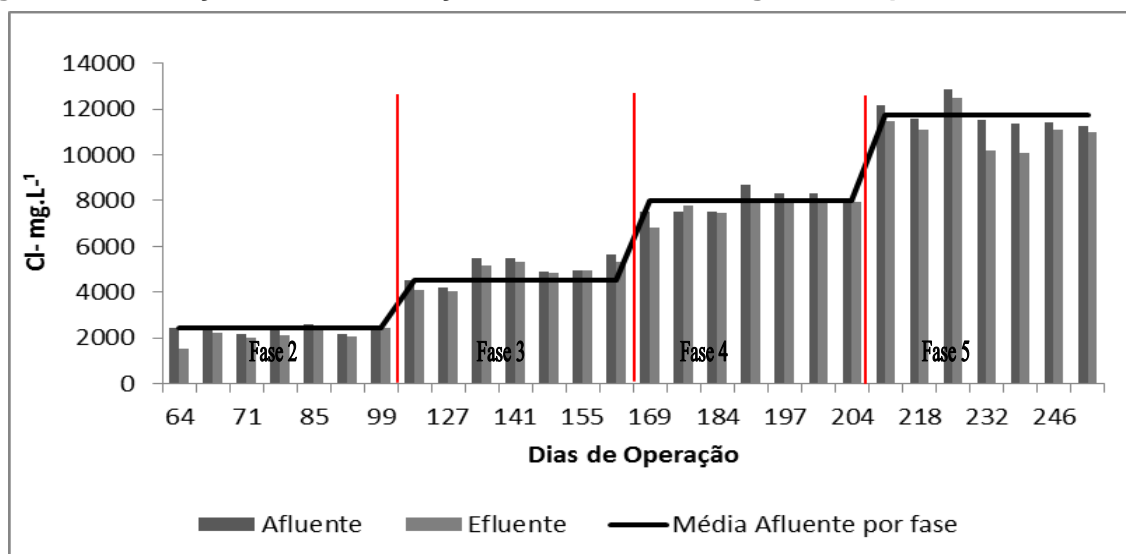


Fonte: O autor.

O sulfato presente não era advindo da água de produção ozonizada, já que as análises deste resíduo comprovaram que não foi encontrado sulfato (pela metodologia realizada). Essa baixa concentração de sulfato pode ser de origem do detergente presente na composição do esgoto sanitário sintético, pois detergentes sintéticos possuem sulfatos e sulfetos inorgânicos e surfactantes, alquil-sulfonado-lineares em sua composição (Sígolo e Pinheiro, 2010).

No intuito de monitorar a salinidade no meio, advinda da água de produção de petróleo, foi realizada a quantificação de cloretos afluente e efluente, sendo a variação ilustrada na Figura 31.

Figura 31 - Variação da concentração de cloretos ao longo do tempo



Fonte: O autor.

A análise de cloretos foi realizada apenas nas fases contendo água de produção. A quantidade de cloretos foi semelhante para o afluente e efluente para quase todos os ciclos, apontando que não havia retenção destes íons no reator.

A quantidade média presente no afluente para cada fase foi de 2,4 gCl⁻.L⁻¹, 4,5 gCl⁻.L⁻¹, 7,9 gCl⁻.L⁻¹ e 11,7 gCl⁻.L⁻¹ para as respectivas fases 2 (2% de APPOz), 3 (5% APPOz), 4 (8% APPOz) e 5 com 10% de APPOz.

Um dos fatores limitantes, no desempenho do RBSBlan foi a salinidade no meio (quantificada em teores de cloretos), pois quando a concentração de sal foi aumentada no RBSBlan ocorreu redução significativa na eficiência da biotransformação da matéria orgânica do RBSBlan (de 75% na fase 1 sem APPOz, para 23% na fase 5 com 10% de APPOz) muito provavelmente devido a redução das atividades enzimáticas, causadas pelo *stress* osmótico.

Barros (2009), em seu estudo, fez uso de um reator anaeróbio para tratar água de produção combinada com esgoto sanitário sintético e verificou o aumento da salinidade interferiu tanto no processo de amonificação quanto na eficiência de remoção de DQO. Esta autora conseguiu resultados de remoção de DQO decrescentes com o aumento da salinidade, eficiências de 69%, 71%, 66%, 62% e 56% respectivamente para a adição de AP de 1% (1.156 mgCl⁻.L⁻¹), 3% (2.399 mgCl⁻.L⁻¹), 5% (4.816 mgCl⁻.L⁻¹), 8% (8.708 mgCl⁻.L⁻¹) e 10% (12.255 mgCl⁻.L⁻¹).

A elevada salinidade, devido à adição da água de produção, elevou também na concentração de sólidos no efluente do reator. Pela Tabela 16 verifica-se que a concentração média de sólidos totais no afluente é crescente à medida que é adicionado água e produção no reator.

Tabela 16 - Valores médios afluentes e efluentes de sólidos totais, fixos e voláteis.

Fase	Afluente (mg.L ⁻¹)			Efluente (mg.L ⁻¹)		
	ST	SF	SV	ST	SF	SV
1 (sem APPOz)	532	102	430	358	126	231
2 (2% APPOz)	4522	3443	1079	4451	3506	945
3 (5% APPOz)	10132	8239	1893	9718	7928	1790
4 (8% APPOz)	15931	13885	2046	14530	12413	1853
5 (10% APPOz)	21624	18175	3449	21150	19297	2117

Legenda: ST=sólidos totais, SF=sólidos fixos, SV=sólidos voláteis

Fonte: O autor.

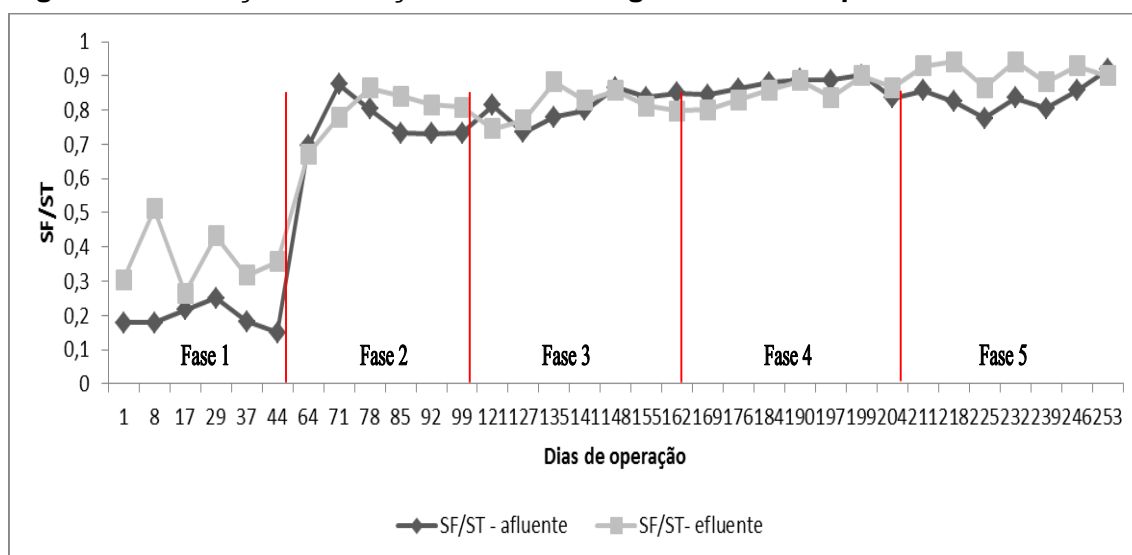
A concentração de ST aumentou de 532 mg.L⁻¹, na fase de partida, para 21.624 mg.L⁻¹, na última fase (fase 5 com 10% APPOz e 11,7 gCl⁻.L⁻¹). Os valores de sólidos observados na Tabela 5.10 mostram uma maior concentração de material

inorgânico em relação aos orgânicos, com exceção da fase 1 (sem adição de APPOz), uma vez que os sólidos totais fixos representam na sua grande maioria substâncias inorgânicas e os voláteis a fração orgânica.

Os valores de SV (matéria orgânica) do afluente e efluente também aumentam gradativamente com a adição em percentuais crescentes de APPOz, e acompanharam os incrementos dos valores da DQO, indicando que houve pouco arraste de biomassa. Era esperado acentuada perda de biomassa pela destruição dos flocos devido ao alto teor de sais. Mas certamente, como esta biomassa estava imobilizada, o meio suporte (espumas de poliuretano) proporcionou a retenção da biomassa, resultando também na maior remoção de DQO particulada e de cor aparente.

Foi realizada a relação entre sólidos fixos e sólidos totais (SF/ST), a fim de verificar se predominou sólidos fixos (sais, pois a água de produção possui alta salinidade) ou os voláteis (matéria orgânica). A relação SF/ST quanto mais afastado do valor 1 maior matéria orgânica terá no efluente, ao contrário, quando essa relação mais se aproxima do valor 1 maior será a quantidade de substâncias inorgânicas, como sais. A evolução dos valores dessa relação, observados no afluente e efluente do RBSBlan, estão ilustradas na Figura 32.

Figura 32 - Variação de relação SF/ST ao longo dos ciclos operacionais



Fonte: O autor.

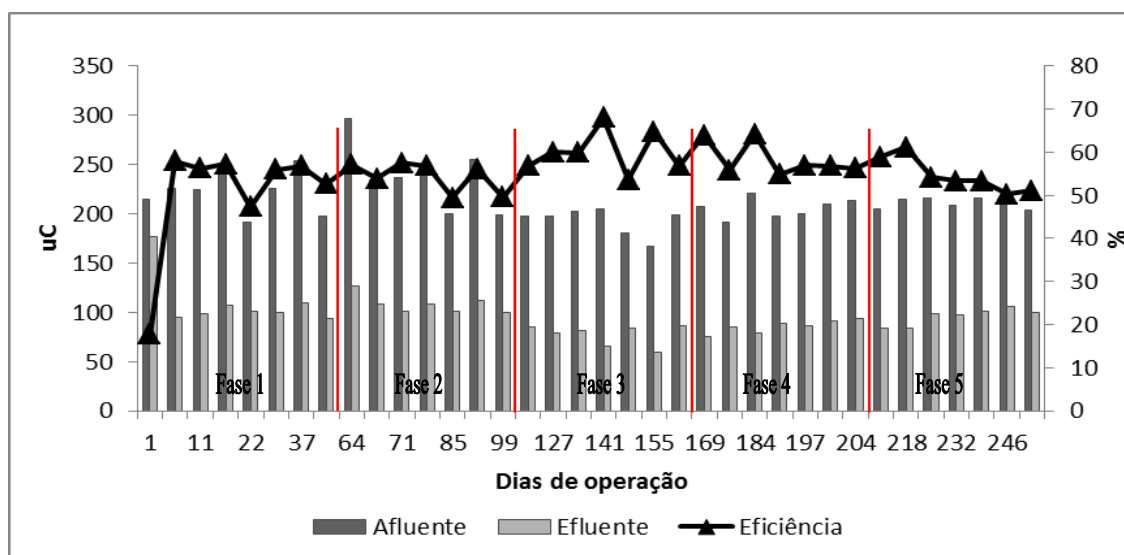
Pela Figura 31 verifica-se que a relação SF/ST na fase 1 caracterizou bem o comportamento de um efluente doméstico, que apresentou relação SF/ST menor para o afluente em comparação ao efluente, caracterizando remoção de sólidos voláteis (matéria orgânica) no reator.

A partir da fase 2, ao ser adicionada APPOz a relação SF/ST aumentou notoriamente para valores próximos a 1 tanto para afluente e efluente, caracterizando a presença de materiais inorgânicos e por os valores afluentes e efluentes apresentarem relação semelhante caracteriza que praticamente todo sal (sólidos fixos dissolvidos) que entrava junto com o afluente saia com o efluente.

5.4.5 Remoção de cor

A remoção de cor foi avaliada tanto em relação à cor aparente (devida a partículas em suspensão) quanto à verdadeira (substâncias dissolvidas). No monitoramento da cor aparente afluente e efluente do RBSBlan foi observado pouca variação ao longo fases operacionais como ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - Variação da cor aparente ao longo dos ciclos operacionais.



Fonte: O autor.

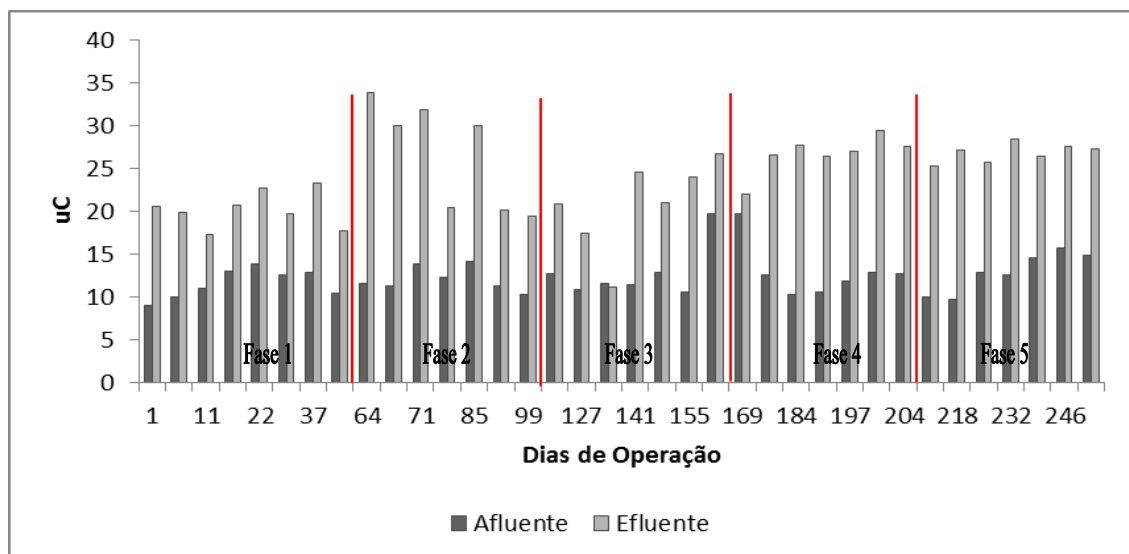
O reator com biomassa imobilizada, com fase de decantação no ciclo operacional de 1,5 h, proporcionou remoção média de cor aparente de 50%, 54%, 60%, 58% e 55% para as fases 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. O menor percentual médio de remoção da fase 1, deve-se ao percentual de remoção do primeiro ciclo que foi muito baixo, em que provavelmente, a aderência da biomassa ao meio suporte ainda estava sendo estabelecida, e os microrganismos inoculados ainda estavam formado biofilme.

Observou-se também que ao acrescentar a água de produção a cor aparente não sofreu diminuições acentuadas de remoção de cor aparente, sendo observado que a melhor remoção ocorreu na fase 3 (5% de adição de APPOz) e depois gradativamente decresce nas fases seguintes com o aumento da salinidade, que

pode ter causado lise celular e destruição dos flocos. Mesmo assim, houve retenção de sólidos suspensos e conseqüentemente de cor aparente mostrando a capacidade de retenção da biomassa pela imobilização em espumas de poliuretano.

Com relação à cor verdadeira (substâncias dissolvidas), cujas amostras foram filtradas permitindo que as mesmas ficassem livres de partículas em suspensão, não se verificou remoção, como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34 - Variação da cor verdadeira ao longo dos ciclos operacionais.



Fonte: O autor.

Ao estudar a figura 34 é observado que a cor verdadeira chega a alguns ciclos ser vinte vezes menor que a aparente na mistura a ser tratada, constatando assim que esse afluente é rico em material particulado. Além do mais não há remoção de cor verdadeira, esse parâmetro sempre apresentou valor maior no efluente que para o afluente.

No entanto esse parâmetro é influenciado pela coloração que o extrato de fígado (fonte de proteínas do SES) fornece ao meio. Além, disso, Patza (2006) explica que em processos de digestão anaeróbia os microrganismos responsáveis pela fase de hidrólise convertem o material particulado do meio em compostos dissolvidos de menor peso molecular. O que pode explicar o aumento efluente da cor verdadeira da presente pesquisa.

5.5 Avaliação da biomassa

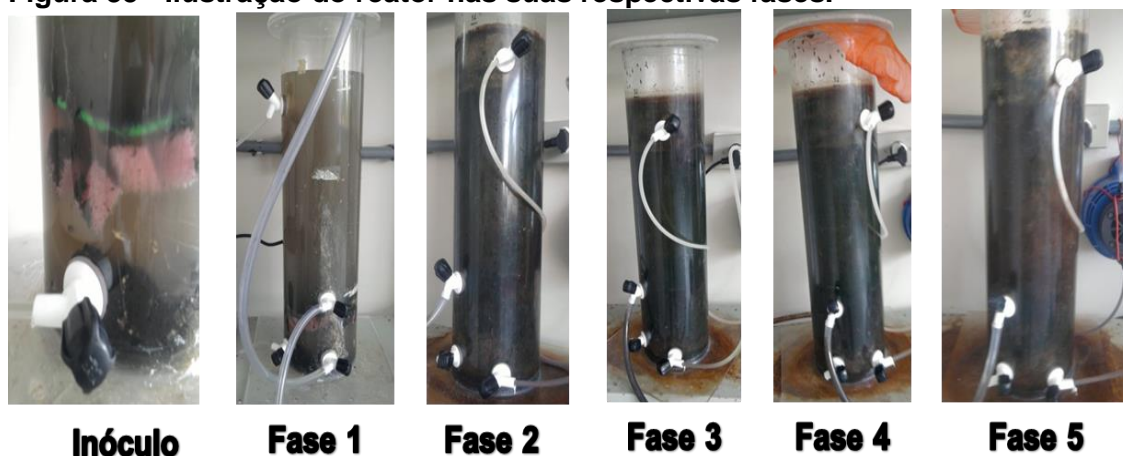
Ao término de cada fase foi realizada a coleta do lodo suspenso contido no fundo do reator, para avaliação da biomassa. Os resultados da análise de sólidos do lodo estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Caracterização de sólidos do fundo do reator no final de cada fase.

Fase	Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	Sólidos Fixos (mg.L ⁻¹)	Sólidos Voláteis (mg.L ⁻¹)
1 (sem APPOz)	3.814	2.506	1.308
2 (2% APPOz)	4.606	3.544	1.062
3 (5% APPOz)	10.144	8.982	1.162
4 (8% APPOz)	15.102	11.978	3.124
5 (10% APPOz)	19.316	16.938	2.378

Fonte: O autor.

Na Figura 35 está a ilustração do reator, durante a fase de reação, depois que o mesmo alcançou dados operacionais estáveis em cada fase operacional.

Figura 35 - Ilustração do reator nas suas respectivas fases.

Fonte: O autor.

Apesar de apresentar crescimento aderido ao meio suporte, a biomassa também se apresentou de forma suspensa no fundo do reator. Outra forma que os microrganismos estiveram presentes no RBSBIan foi nas paredes acrílicas formando um outro biofilme além do aderido no material suporte em espumas.

Pela Tabela 17 verifica-se que a concentração de sólidos no fundo do reator aumentou consideravelmente para sólidos totais e fixos, isso devido a quantidade de material inorgânico como os sais (sólidos dissolvidos) presentes na APPOz. Já os sólidos voláteis (biomassa) apresentaram pequenas oscilações entre as fases estudadas. Houve um decréscimo da fase 1 para a fase 2, que pode ser atribuído a adição da água de produção e a aclimação do biofilme, em que pode ter ocorrido uma seleção da biomassa ao primeiro choque de carga orgânica e salinidade. Nas fases subsequentes a concentração de SV_L aumentou, até que na fase 5 (10% APPOz e 11,7 gCl.L⁻¹) observa-se uma regressão da variável, em relação a fase 4, indicando que o sistema poderia está entrando em colapso por perda de biomassa.

No entanto parte dessa biomassa “perdida” no fundo do reator, certamente ficou retida no meio suporte, visto que a cor aparente (devida a sólidos em suspensão) permaneceu com valores inferiores a 100 Uc.

Outro fato observado, é que até a fase 4 o biofilme aderido nas paredes de acrílico do reator apresentava uma cor escura (preta) típica de lodo anaeróbio, já na última fase foi observado uma coloração mais clara, voltada para o tom de marrom, indicando alteração nas características físicas da biomassa.

A discussão lança luz sobre alguns fundamentos microbiológicos observados na pesquisa atual, pois em nenhum momento houve a necessidade de descarga de lodo por motivo de crescimento deste. O baixo crescimento do lodo pode ser atribuído ao alto custo energético necessário para a adaptação osmótica da biomassa, provavelmente as reações biológicas realizadas no RBSBIan precisaram suprir a necessidade de fornecer energia suficiente aos microrganismos para a sua sobrevivência no ambiente com teor de cloreto elevado.

Com a finalidade de melhor compreender o comportamento da biomassa frente aos aumentos da adição de APPOz, foram calculadas a taxa específica de utilização do substrato (U) e a relação F/M, cujos resultados estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Massa de lodo do fundo do reator, relação F/M e U.

Fase	Massa biológica de lodo (mg)*	F/M ** (mgDQO.mg ⁻¹ SV.d ⁻¹)	U *** (mgDQO.mg ⁻¹ SV.d ⁻¹)
1 (sem APPOz)	1006,73	0,109±0,010	0,081±0,004
2 (2% APPOz)	817,39	0,176±0,035	0,116±0,016
3 (5% APPOz)	894,35	0,235±0,057	0,138±0,030
4 (8% APPOz)	2404,44	0,103±0,011	0,031±0,017
5 (10% APPOz)	1830,27	0,141±0,014	0,026±0,023

Fonte: O autor.

Equações: * Massa biológica de Lodo

$$ML = VL \times STV$$

** Relação alimento/substrato

$$F / M = (DQO_{afluentes} \times V_{esgoto}) / ML$$

***Taxa específica de utilização do substrato

$$U = [(DQO_{afluente} - DQO_{efluente}) \times V_{esgoto}] / ML$$

Verificou-se que até a fase 3, embora a relação F/M aplicada tenha aumentado de 0,109 mgDQO.mg⁻¹SV.d⁻¹ na fase 1 (sem AP), para 0,235 mgDQO.mg⁻¹SV.d⁻¹ na fase 3, a U também aumentou, indicando que, pelo menos aparentemente, até essa fase não houve queda na atividade microbiana. No entanto, nas fases 4 e 5 a relação F/M aplicada diminuiu, seguindo essa queda, a taxa despecifica de utilização do substrato caiu para cerca de 80% do valor obtido

na fase 3, inferindo queda acentuada na atividade microbiana quando a adição de APPOz atingiu 8% e 10%.

A discussão do parágrafo anterior, que mostra que as reações biológicas diminuíram, explicando o que foi observado com relação ao decréscimo de eficiências de remoção de matéria orgânica, bem como do processo de amonificação.

5.6 Teste de toxicidade

Na Tabela 19 estão apresentados os ensaios toxicológicos com *Artemia salina*. A toxicidade das misturas afluente e efluente das diversas fases à “*A. salina*” foi expressa de acordo com os percentuais de mortalidade observados ao final de 24 horas de exposição.

Esse teste corrobora com o estudo atual, pois a *A. salina* é resistente a salinidades elevadas, dessa forma na pesquisa atual será identificada a sensibilidade deste ser vivo a possíveis produtos ou subprodutos presentes na mistura de SES e APPOz. Fornecendo ainda dados à identificar o fator limitante à redução do metabolismo dos microrganismos presentes no biofilme do reator biológico anaeróbio.

Observou-se que para o teste controle (apenas com água marinha) só houve uma morte, o que valida o teste, pois para a metodologia empregada é aceita até 10% de morte de “*A. salina*” no controle para que o teste seja validado.

Tabela 19 - Resultados obtidos com a exposição as amostras

Fases	Indivíduos expostos			Indivíduos mortos		
	10%	40%	70%	10%	40%	70%
Controle						
I	28	30	30	0	0	0
II	30	28	29	0	0	1
1 (0% APPOz)						
Afluente	27	30	32	0	1	0
Efluente	27	30	30	0	0	1
2 (2% APPOz)						
Afluente	26	30	26	0	1	1
Efluente	25	30	27	0	1	2
3 (5% APPOz)						
Afluente	30	31	27	1	1	1
Efluente	28	27	32	0	2	2
4 (8% APPOz)						
Afluente	30	27	27	1	2	2
Efluente	35	30	30	1	3	2
5 (10% APPOz)						
Afluente	30	30	29	1	1	1
Efluente	32	34	26	1	1	3

Fonte: O autor.

Para os ensaios com os afluentes do RBSBlan, verificou-se que a partir da adição de 5% de APPOz ocorreu morte do microcrustáceo em diluição 10%. No entanto, estatisticamente, avaliando o CL_{50} em 24h para o microcrustáceo observa-se que, para as diversas fases estudadas, a presença APPOz não apresentou propriedades tóxicas para *A. salina* em nenhuma das proporções utilizadas pelo método, visto que nenhuma das amostras apresentou letalidade de 50% dos microscustáceos utilizados no ensaio, ficando o percentual de indivíduos mortos abaixo dos 10%.

Esse ensaio sugere que a mistura de APPOz e SES nas diversas proporções estudadas nas fases operacionais do reator não apresentaram propriedades tóxicas. Esse fato pode ser atribuído ao pré-tratamento com ozônio que pode ter oxidado parcialmente os compostos tóxicos presente na AP, e ainda que, os subprodutos gerados na ozonização certamente não possuíam natureza tóxica.

Mas foi observado durante a operação do RBSBlan, que com a adição crescente de APPOz durante as fases operacionais a eficiência do sistema decresceu, e a biomassa presente no fundo do reator e no meio suporte sofreram impactos com o aumento do volume de APPOz. Dessa forma, esses resultados sugerem que o fator limitante para a eficiência do sistema anaeróbio em estudo foi a salinidade presente na APPOz, e que os microrganismos presentes no reator, mesmo sendo submetido a uma aclimação durante as fases operacionais, não se adaptaram a alta salinidade.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos durante a realização desta pesquisa que estudou a alternativa de tratamento de água de produção de petróleo pré-oxidada com ozônio misturada a um substrato sintético em um sistema anaeróbio com recirculação de líquido e biomassa imobilizados em espumas de poliuretano, operado em regime de bateladas sequencias, permitiram concluir:

- A AP apresentou características, para os parâmetros estudados, semelhantes às apresentadas na literatura. Salvo para o parâmetro de cloretos que apresentou valor médio de 106 g.L^{-1} . A literatura já descrevia altos valores, porém as concentrações encontradas neste trabalho ultrapassaram os valores descritos, e essa elevação pode ser associada às características da bacia produtora de petróleo da região de Pilar/AL.
- A pré-ozonização da AP apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica medida como DQO de 34,1% com relação ao efluente bruto e de 43,6% com relação ao efluente filtrado.
- A relação DBO_5/DQO da AP é muito baixa, contudo a pré-ozonização aumentou essa relação em 124%, com valor de 0,153, no entanto a APPOz ainda é um resíduo de difícil degradação.
- A partida do RBSBIan ocorreu em 44 dias (ciclos), sendo que partir do 22º ciclo, observou-se que o processo anaeróbio já começava a apresentar estabilidade, pois a relação AI/AP apresentou-se em declínio até aproximar-se de 0,3 no 44º ciclo, com o estabelecimento de valores constantes dos valores das concentrações remanescentes da matéria orgânica (medida como DQO), de nitrogênio amoniacal e dos sólidos no efluente. O RBSBIan operado com APPOz misturada a SES apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO), com valores decrescentes, respectivamente de 75%, 73%, 64%, 47% e 23% para as fases 1 (sem APPOz), 2 (com 2% APPOz), 3 (com 5% APPOz), 4 (com 8% APPOz) e 5 (com 10% APPOz).
- Com o aumento de matéria orgânica a concentração de DQO afluente também aumenta com as diferentes fases operadas. Para tanto o ΔDQO

representou melhor a remoção de matéria orgânica. Estando a remoção crescente de matéria orgânica até a fase 4, sofrendo declínio na fase 5.

- O perfil de decaimento de matéria orgânica, medido em termos de DQO, revelou que a remoção de DQO ocorria quase que completamente nas primeiras 8 horas da fase de reação de cada batelada, em todas as fases operacionais. Mostrando que o tempo da fase de reação pode ser reduzido de 22 h para 8 h.
- Os estudos cinético de degradação de matéria orgânica, mostraram que o decaimento da DQO se ajustaram a curvas exponenciais com constante de decaimento k_1 de primeira ordem, cujos valores decresciam à medida que se aumentava o percentual de APPOz ao SES. Os valores obtidos foram $9,9 \times 10^{-2}$; $8,7 \times 10^{-2}$; $7,5 \times 10^{-2}$; $5,1 \times 10^{-2}$ e $3,2 \times 10^{-2}$ mgDQO.h⁻¹ para as fases 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente.
- O processo de amonificação também foi inibido pela adição de APPOz, tendo apresentado concentrações de N-ORG amonificado de 30,8 mg.L⁻¹; 27,0 mg.L⁻¹; 16,0 mg.L⁻¹; 14,4 mg.L⁻¹ e 10,1 mg.L⁻¹, para as fases 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente.
- O estudo cinético do processo de amonificação mostraram que o decaimento das concentrações de N-ORG melhor se ajustaram a curvas exponenciais com constante de decaimento k_1 de primeira ordem, cujos valores decresciam a medida que se aumentava o percentual de APPOz ao SES. Os valores obtidos foram 0,078; 0,044; 0,029; 0,066 h⁻¹ respectivamente para as fases 2, 3, 4 e 5.
- A adição da APPOz resultou no aumento gradual de cloretos na mistura APPOz+SES, com valores crescentes de 2,4; 4,5; 7,9 e 11,7 mg.Cl⁻¹ respectivamente para as fases 2, 3, 4 e 5. Possivelmente essa elevada salinidade foi a responsável pela queda do desempenho do tratamento biológico anaeróbio.
- A espuma de poliuretano se mostrou um meio suporte com capacidade de retenção de biomassa, contribuindo para a retenção de sólidos no reator, resultando em maior eficiência de remoção da DQO bruta e na cor aparente.

- A biomassa presente no reator apresentou baixa taxa de crescimento celular, não tendo sido necessário fazer descarte de lodo durante toda fase experimental.
- A taxa de utilização do substrato (U) pela biomassa presente no RBSBlan caiu significativamente (80%), de 0,138 para 0,026, a partir da adição de 8% de APPOz, demonstrando que a biomassa foi severamente inibida, principalmente pelo estresse osmótico causado pela elevada salinidade e não pela toxicidade da APPOz. Conclusão essa confirmada com os ensaios toxicológicos com as amostras afluentes e efluentes de cada fase, que não apresentaram efeito tóxico (letalidade CL_{50} para *Artemias salinas*) em nenhuma proporção de APPOz adicionada.
- Os dados operacionais da remoção de matéria orgânica, processo de amonificação, pH, alcalinidade, taxa de utilização do substrato, entre outros, sugerem que 5% é a máxima diluição de APPOz em SES, que resultou em salinidade de $4,5 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, para que o processo anaeróbico ocorra com estabilidade e eficiência de remoção de DQO superior a 60%.

Diante dos resultados observados no desenvolver da pesquisa recomenda-se estudar as questões seguintes, de forma a melhorar o entendimento a eficiência e obter respostas a nossas dúvidas:

- Estudar os subprodutos gerados em tempos diferentes da ozonização da água de AP;
- Comprovar se somente a salinidade é o fator limitante na biodegradação da AP, ou se os subprodutos da pré-ozonização, também contribuem para a inibição do processo;
- Estudar o efeito da salinidade no metabolismo de diferentes inóculos;
- Estudar a adição de microrganismos halófilicos e halotolerantes como auxílio aos microrganismos utilizados como inóculo da presente pesquisa em proporções diferentes e isolados;
- Fazer o acompanhamento da diversificação da biomassa do reator em cada fase operacional, através de análises por microscopia óptica de contraste de fase e ensaios de NMP, ou ainda utilizando biologia molecular.

REFERÊNCIAS

- ACIOLI, T. S. **Caracterização ecotoxicológica inicial de rios e lançamentos costeiros na região metropolitana da cidade de Maceió-AL**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Anuário estatístico brasileiro do petróleo e gás natural 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em janeiro de 2012.
- AHMADUN, F. R. *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARBIERI, E. Emprego de *Poecilia vivipara* (Cyprinodontiformes) e *Artemia salina* (Crustacea) para determinar a toxicidade aguda da água de produção de petróleo em Sergipe, Brasil. **Biologia Geral e Experimental**, v. 5, p. 26-29, 2004.
- BARROS, T. T. **Degradação biológica de água de produção de petróleo utilizando ratos em bateladas sequenciais**. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento)- Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.
- BORGES, A. C.; PEREIRA, P. A.; MATOS, A. T. Partida de um reator anaeróbio horizontal para tratamento de efluentes do processamento dos frutos do cafeeiro. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 29, n. 4, p. 661-669, 2009.
- BOYSEN, D.B.; BOYSEN, J.E.; BOYSEN, J.A. **Creative strategies for produced water disposal in the Rocky Mountain Region**. Presented at 2003 International Petroleum Environmental Conference. Houston, Texas. 2003.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução **CONAMA** Nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, MMA, 2005.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução **CONAMA** Nº 393, de 08 de agosto de 2007. Brasília, MMA, 2007.
- CAMPOS, J.C. *et al.* Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological process. **Water Research**, v. 36, p. 95-104, 2002.
- CAMPOS, J. C.; NOBREGA, R., SANT`ANNA JR. G. L. Tratamento de água de produção de petróleo em reator biológico tipo "air lift". In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: ABES, 2003.

CAMPOS, José R. (coord). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**, Rio de Janeiro: ABES, 1999. Projeto PROSAB

CARBALLA, M. *et al.* Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. **Chemosphere**, v. 67, p. 1444-1452. 2007.

CENTRO DE PESQUISA SOBRE PETRÓLEO. Teorias sobre a possível origem do petróleo. Apostila da Petrobrás. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/origem.html>. Acesso em 10 jan. 2012.

CERQUEIRA, A. A. *et al.* Gestão das águas de produção: histórico, políticas ambientais e alternativa tecnológica. **Revista Uniara**, v. 12, n. 2, 2009.

CHAILLAN, F. *et al.* Identification and Biodegradation Potential of tropical Hydrocarbon- Degrading Microorganisms. **Research Microbiology**, v. 155, n. 7, p. 587-595, 2004.

CHAN, H. Biodegradation of petroleum oil achieved by bacteria and nematodes in contaminated water. **Separation and Purification Technology**, v. 80, p. 459-466, 2011.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1997.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuais, reatores anaeróbios**. 2, ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2007.

CHOSSON, P. *et al.* Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. **Nature, London**, v. 351, p. 640-642, 1991.

COELHO, A. *et al.* Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, p. 178-184, 2006.

CORSEIL, H. X.; MARINS, M. D. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. Boletim técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 41, n.3, p. 133-138, 1998.

CORTÉS-LORENZO, C. *et al.* Effect of salinity on enzymatic activities in a submerged fixed bed biofilm reactor for municipal sewage treatment. Effect of salinity on enzymatic activities in a submerged fixed bed biofilm reactor for municipal sewage treatment. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 312-319, 2012.

CUNHA, A. *et al.* **Bacterial extracellular enzymatic activity in globally changing aquatic ecosystems**. Microbiology Series, v. 1. Badajoz, Spain: Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology. p. 124-135, 2010.

CYBIS, L. F. A.; SANTOS, A. V.; GEHLING, G. R. Eficiência de reator sequencial em batelada (RSB) na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto doméstico com DQO baixa. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 260-264, 2004.

DELGENES, J.P. *et al.* Investigations on the changes in anaerobic biodegradability and biotoxicity of an industrial microbial biomass induced by a thermochemical pretreatment. **Water Sci. Technol**, v. 41, n. 3, p. 137-144, 2000.

DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E Papers, p. 243-308, 2008.

DIAS, J. *et al.* Tratamento biológico de efluente contaminado por óleo. **Revista Saúde & Ambiente**, Duque de Caxias, v. 4, n. 1, p. 12-18, 2009.

EKINS, P.; VANNER, R. e FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**. v. 15, p. 1302-1315, 2007.

FAKSNESS, L.G.; GRINI, P.G. e DALING, P.S. Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48. p. 731-742, 2004.

FRANCESCO, X. *et al.* Fungi growing on aromatic hydrocarbons: biotechnology's unexpected encounter with biohazard? **Microbiology Reviews**, v. 30, p. 109-130, 2006.

FREIRE, D. D. C.; SANT'ANNA JR., G. L. A Proposed method modification for the determination of COD in saline water. **Environmental Technology**, v. 19, p. 1243-1247, 2000.

GIBSON, J.; HARWOOD, C. S. Metabolic diversity in aromatic compound utilization by anaerobic microbes. Annual Reviews. **Microbiology**, v. 56, p. 345-69, 2002.

GOMES, L. A. **Desempenho de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais no tratamento de lixiviado proveniente da degradação de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos)- Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

GONÇALVES, R. F. (coord). **Desinfecção de Efluentes Sanitários**. Rio de Janeiro: FINEP, 2003. Projeto PROSAB.

GUERRA, R. C.; ANGELIS, D. F. Toxicidade de lodo gerado pelo tratamento biológico da água de produção no terminal marítimo Almirante Barroso, município de São Sebastião, SP. *Arq. Inst. Biol.*, São Paulo, v. 76, p. 259-267, 2009.

HAAPEA, P.; TUHKANEN, T. Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 244-250, 2006.

HARITASH, A.K.; KAUSHIK, C.P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1-15, 2009.

HAYES, T.; ARTHUR, D. Overview of emerging produced water treatment technologies. In: ANNUAL INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 11., 2004, Albuquerque. *Anais...* Albuquerque, 2004.

HIRATA, Y. S. Parâmetros de controle de processo. In: CURSO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS, 3., Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 1997.

IMAI, T. *et al.* A study on an improved circulation method in UASB reactor for high loading operation and effective use of its alkalinity. In: WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION, 9., Antuérpia-Bélgica. **Anais...** Antuérpia-Bélgica, 2001.

ISOLDI, L. A; KOETZ, P. R.; ISOLDI, L. A. Pós-tratamento de efluente nitrificado da parboilização de arroz utilizando desnitrificação em reator UASB. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 271-277, 2005.

JEISON, D.; KREMER, B.; VAN LIER, J. B. Application of membrane enhanced biomass retention to the anaerobic treatment of acidified wastewaters under extreme saline conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 64, p. 198-205, 2008.

JI, G.D. *et al.* Anaerobic baffled reactor (ABR) for treating heavy oil produced water with high concentrations of salt and poor nutrient. **Bioresour. Technol.**, v. 100, p. 1108-1114, 2009.

JUHASZ, A. L. & NAIDU, R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 45, p. 57-88, 2000.

KANALY, R. A. *et al.* Rapid mineralization of benzo[a]pyrene by a microbial consortium growing on diesel fuel. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, p. 4205-4211, 2000.

KIMATA-KINO, N. *et al.* Saline adaptation of granules in mesophilic UASB reactors. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, p. 65-72, 2011.

LAY, W. C. L.; LIU, Y.; FANE, A. G. Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: A review. **Water Research**, v. 44, p. 21-40, 2010.

LEFEBVRE, O. *et al.* Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 75, n. 1, p. 61-69, 2007.

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Avaliação da qualidade de águas impactadas por petróleo por meio de sistema-teste biológico (*Allium cepa*) - um estudo de caso. In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas - SP. **Anais...** Campinas - SP: ABPG, 2007.

LIMA, A. B. B. V. **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio em sistema sequencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio.** Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos USP, São Carlos, 2006.

MCCORMACK, P. *et al.* Analysis of oilfield produced waters and production chemicals by electrospray ionisation multistage mass spectrometry (ESI-MSn), **Water Research**, v. 35 p. 3567-3578, 2001.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** 4^o edição. Ed. McGraw Hill, 1819 p. 2003.

MEYSTRE, J. A. **Partida de um reator uasb, em escala piloto, para tratamento de efluente doméstico: estudo de caso para a região da serra da Mantiqueira.** Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia)- Universidade Federal de Itajubá- UFI, Itajubá, 2007.

MOHAN, S. V.; RAO, N. C. e SARMA, P. N. Low-biodegradable composite chemical wastewater treatment by biofilm configured sequencing batch reactor (SBBR). **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 108-117, 2007.

MONTEGGIA, L.O.; SILVEIRA, I.C.T. Análise dos fatores intervenientes no desempenho de reatores anaeróbios de manto de lodos de fluxo ascendente tratando esgotos sanitários. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL 26., 1998, Lima. **Anais...**Lima, 1998.

MORAES, L. M. E PAULA JUNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 2, p. 445-454, 2004.

MORAIS, A. A. **Uso de Ozônio como Pré-tratamento de Efluente da Indústria de Celulose Kraft Branqueada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa- UFV, Viçosa, 2006.

MOUSSAVI, G.; KHAVANIN, A.; ALIZADEH, R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 175-181, 2009.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 43, n. 2, p.129-136, 2000.

PATZA, E. **Aplicação de modelos matemáticos para definição de parâmetros hidráulicos e cinéticos de tanques sépticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental)- Universidade Federal do Paraná, 2006.

PEDROZO, M. F. M. *et al.* **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002.

PEREIRA-RAMIREZ, O. *et al.* Influência da recirculação e da alcalinidade no desempenho de um reator UASB no tratamento de efluente de suinocultura. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 10, n. 1, p. 103-110, 2004.

PETROBRAS. **História**. Acesso em Janeiro de 2012, em: http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Petrobras.html. 2012.

PRIAMBODO, G.; KARNANINGROEM, N. A review in increasing biodegradability of wastewater for biological process. **International Journal of Academic Research**, v. 2, n. 5, p. 139-142, 2010.

RAND, M. C.; GREEMBERG, M. J. & TARAJ, M. A. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 16th edition, Ed. APHA-AWWA-WPCF, Washington, USA, 1992.

REBHUN, M.; GALIL, N. Technological strategies for protecting and improving the biological treatment of wastewater from a petrochemical complex. **Water Science and Technology**, v. 29, n. 9, p.133-141, 1994.

REYNOLDS, R. R.; KIKER, R. D. Produced water and associated issues. **A manual for the independent operator**, Oklahoma Geological Survey Open, 2003.

RIBEIRO, C. C. **Avaliação e identificação da toxicidade aguda e crônica do light-stick, sinalizador utilizado em pesca de espinhel, através de saios com diferentes organismos marinhos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia)- Centro Universitário Monte Serrat, Santos, 2010.

RIPLEY L. E., BOYLE W. C., CONVERSE L.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.. 58, n. 5, p. 406-411, 1986.

RODRIGUES, F.S.F. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SCHNEIDER, E. E. **Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SEO J. S.; KEUM Y. S.; LI, Q. X. Bacterial degradation of aromatic compounds. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 6, n. 1, p. 278-309, 2009.

SEREDYŃSKA-SOBECKA, B.; TOMASZEWSKA, M.; JANUS, M. Biological activation of carbon filters. **Water Research**, v. 40, p. 355-363, 2006.

SIGOLO, J. B.; PINHEIRO, C. H. R. Lodo de esgoto da ETE Barueri - SP: proveniência do enxofre elementar e correlações com metais pesados associados. **Geologia USP, Série científica**, São Paulo, v. 10, n. 1, 2010.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, R. L. B. *et al.*. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 6, p. 1599-1607, 2002.

SILVA, S. P. **Degradação Anaeróbia de BTEX em Reatores Alimentados com Água Contaminada por Gasolina**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SOUZA, C. S. *et al.* Isolamento e seleção de microrganismos degradadores de derivados de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. 3., 2005, Salvador. Anais... Salvador, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro. Editora Interciência: Petrobrás. 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento)- Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

Van HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos – Manual para regiões de clima quente**. Campina Grande, 1994.

VEIL, J. A. *et al.* **A white paper describing produced water from production of crude oil natural gas, and coal bed methane**. Report prepared for US Department of Energy. Argonne National Laboratory, 2004.

VENTOSA, A., NIETO, J. J., OREN, A. Biology of moderately halophilic aerobic bacteria. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 62, n. 2, p. 504-544, 1998.

WETLER-TONINI, R. M. C.; REZENDE, C. E. ; GRATIVOL, A. D. Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: Revisão. **Oecologia Australis**, v. 14, p. 1010-1020, 2010.

ZAIAT, M. **Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias**. Texto (Livre Docencia) – Departamento de Hidráulica e Saneamento- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo- USP, 2006.