

**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE
PETRÓLEO UTILIZANDO REATORES EM BATELADAS
SEQUENCIAIS**

Thais Tonin de Barros

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

Maceió, Abril/2009

DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO REATORES EM BATELADAS SEQUENCIAIS

Dissertação 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.

Mestranda: Thais Tonin de Barros

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

Maceió, Abril/2009

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora Gonçalves da Cunha

B277d Barros, Thaís Tonin de.

Degradação biológica de água de produção de petróleo utilizando reatores em bateladas sequenciais / Thaís Tonin de Barros, 2009.

124 f. : il.

Orientador: Nélia Henriques Callado.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Recursos Hídricos e Saneamento)
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2009.

Bibliografia: f. 114-124.

1. Petróleo - Resíduos. 2. Reator em Batelada Sequencial. 3. Tratamento Biológico. 4. Solo - Uso. I. Título.

CDU: 504:622.323



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Centro de Tecnologia – CTEC
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamentos – PPGRHS
Campus A. C. Simões, Av. Lourival de Melo Mota, S/N
Tabuleiro do Martins – CEP 57072-970 – Maceió – Alagoas
Tel/Fax: (82) 3214-1279
E-mail: ppgrhs@yahoo.com
Homepage: [//www.ctec.ufal.br/posgraduacao/ppgrhs](http://www.ctec.ufal.br/posgraduacao/ppgrhs)



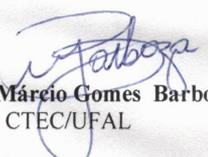
**DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO
UTILIZANDO REATORES EM BATELADAS SEQUÊNCIAIS.**

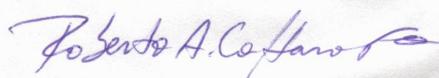
THAÍS TONIN DE BARROS

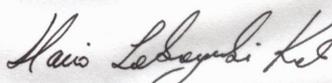
Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 24 do mês de abril do ano de 2009.

Banca Examinadora:


Prof.ª. Dr.ª. Nélia Henriques Callado
Orientadora – CTEC/UFAL


Prof. Dr. Márcio Gomes Barboza
CTEC/UFAL


Prof. Dr. Roberto Augusto Caffaro Filho
CTEC/UFAL


Prof. Dr. Mário Takayuri Kato
UFPE

A minha família, pelo amor e carinho,
dedicação, compreensão e contribuição
nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

À Professora Nélia Henriques Callado, pela amizade, paciência, compreensão, pela sabedoria na orientação desta dissertação, me ajudando a dar o primeiro grande passo da minha vida profissional.

A todos os professores do Mestrado, pela competência, pelo o nível de qualidade do ensino e por todo conhecimento propiciado.

Aos amigos do Curso de Engenharia Ambiental e Civil, Alson e Igor, pela ajuda no Laboratório de Saneamento, sem a qual não seria possível a realização de todas as análises laboratoriais.

Aos colegas do Mestrado pela troca de conhecimento, experiências, além da paciência que muitas vezes nos falta, durante toda nossa convivência, palavras de incentivo e amizade durante a parte experimental dessa dissertação.

Aos dedicados funcionários do Departamento de Engenharia Civil, desde a limpeza a coordenação, que sempre se mostraram prestativos e de um incrível bom humor.

À Petrobrás, pela gentil permissão para a obtenção das amostras utilizadas nesta pesquisa e em especial a Unidade de Pilar/AL, aos engenheiros, técnicos e operadores.

Ao coordenador e professores do RELINE - Resíduos Líquidos do Nordeste, pela ajuda na compreensão dos dados durante minha pesquisa.

A FAPEAL pela bolsa de auxílio concedida, sem a qual a realização desse trabalho não seria possível.

Não podendo esquecer, dos meus pais, familiares e namorado, pelo carinho e confiança no meu sucesso.

E finalmente a Deus, por me conceder a paz, força de vontade e paciência nos momentos difíceis e saúde.

*“A grande recompensa a que
devemos aspirar é a consciência do
dever cumprido”.*

Darcy Ribeiro

RESUMO

O petróleo, seus derivados e os resíduos gerados nessa cadeia produtiva possuem uma mistura complexa de hidrocarbonetos, considerados substâncias perigosas de difícil degradação. O trabalho proposto insere-se dentro do tema de redução dos danos ambientais provocados pelo petróleo e seus derivados, enfocando os aspectos de caracterização, quantificação e tratamento dos resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva no estado de Alagoas. Foi instalado e operado um sistema experimental composto por dois reatores de bateladas seqüenciais, sendo um anaeróbio e outro aeróbio, em escala de bancada, com ciclos de 24 horas durante 260 dias e em 8 (oito) fases distintas, tratando água de produção de petróleo diluída em esgoto sanitário sintético. Foram realizadas análises físico-químicas e microbiológicas ao longo do experimento. Os dados mostraram que o sistema (na primeira fase de operação), apresentou eficiência média de remoção de DQO de 84%. Nas fases seguintes, o resíduo de petróleo foi acrescentado em frações percentuais, para que ocorresse melhor adaptação do lodo de inóculo. Verificou-se uma queda na eficiência de remoção de DQO no início de cada fase. A eficiência aumentou gradativamente ao longo do tempo, o que demonstrou a capacidade de adaptação da biomassa ao resíduo tratado. O sistema apresentou resultados satisfatórios referentes a amonificação e nitrificação. Os resultados indicam que o sistema biológico anaeróbio/aeróbio se apresenta como alternativa atraente no tratamento de água de produção de petróleo, para transformar esses compostos poluentes em substâncias menos nocivas ao ambiente.

Palavras-chave: resíduos de petróleo, reator em batelada sequencial, tratamento biológico.

ABSTRACT

The oil, its derived products and the wastes generated in this productive chain possess a complex mixture of hydrocarbons, considered hazardous substances of difficult degradation. The work proposed inserts itself inside the subject of reduction of the environmental impacts provoked by the oil and its derived, products focusing the aspects of characterization, quantification and treatment of the liquid wastes generated in the productive chain in the state of Alagoas. An experimental system composed by two sequencing batch reactors, being one anaerobic and other aerobic, in bench scale, with cycles of 24 hours during 260 days and in 8 distinct phases, treating diluted oil production water in synthetic sanitary sewer. Physico-chemical and microbiologic analyses were carried out the experiment. The data showed that the system in the first phase of operation, presented a mean efficiency of removal of cod DQO of 84%. In the following phases the oil waste was increased in smaller fractions, for better adaptation of the sludge inoculum. It was verified an abrupt fall in the efficiency of cod removal in the beginning of each phase, increasing gradually as the time elapsed, showing the capacity of adaptation of the biomass to the waste treated. The system presented satisfactory results regarding amonification and nitrification. The results indicate that the anaerobic/aerobic biological system presents itself as an efficient alternative for the treatment of this oil waste, to transform these pollutant compounds in substances less harmful to the environment.

Key-words: residues of oil, sequencing batch reactors, biological treatment.

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Justificativa	17
1.2. Objetivos	19
Geral	19
Específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Histórico do Petróleo	20
2.2. Constituintes tóxicos dos derivados de petróleo	21
2.3. Reservas Petrolíferas no Brasil	24
2.4. Geração de Petróleo em Alagoas	26
2.5. Água de produção	28
2.6. Tratamento dos resíduos de petróleo	31
2.7. Processo Anaeróbio	32
2.7.1 Tratamento anaeróbio de resíduos de petróleo	38
2.8. Processo Aeróbio	39
2.9. Tratamento Combinado	43
2.10. Remoção de Nitrogênio	46
2.11. Toxicidade em sistemas biológicos	54
3. MATERIAL E MÉTODOS	57
3.1 Descrição da Instalação Experimental	58
3.2 Funcionamento do sistema	60
3.3 Resíduos Utilizados	61
3.4 Lodo de Inóculo	66
3.5 Operação do sistema	66
3.6 Monitoramento do sistema	68
3.7 Avaliação da biomassa dos reatores	71

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 Caracterização dos resíduos tratados	73
4.2 Partida do sistema	76
4.3 Operação do sistema com AP	80
4.3.1 Monitoramento da temperatura	82
4.3.2 Remoção de cor e turbidez	83
4.3.3 Remoção de Matéria Orgânica	85
4.3.4 Avaliação dos processos de amonificação e nitrificação	98
4.4 Avaliação da biomassa dos reatores	103
4.4.1 Reator anaeróbio - RBSan	103
4.4.2 Reator aeróbio – RBSae	108
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	111
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de Destilação Fracionada.....	23
Figura 2. Mapa das bacias brasileiras, produtoras de óleo.	25
Figura 3. Camadas de sal em reservatórios marítimos.	26
Figura 4. Bacia Sergipe – Alagoas.....	27
Figura 5. Levantamento sísmico dos poços.....	28
Figura 6. Etapas da Planta UNSEAL.....	30
Figura 7. Rotas metabólicas da digestão anaeróbia	34
Figura 8. Relação alcalinidade x pH.....	36
Figura 9. Processo de oxidação aeróbia da amônia	49
Figura 10. Quadro demonstrativo de execução da pesquisa	57
Figura 11. Esquema da instalação experimental.....	59
Figura 12. Fotografia da Instalação experimental	59
Figura 13. Ciclo Operacional do RBS _{AN}	60
Figura 14. Ciclo Operacional do RBS _{AE}	61
Figura 15. Localização da cidade de Pilar/AL	63
Figura 16. Fluxograma da planta – UNSEAL/Pilar	64
Figura 17. Unidade UNSEAL/Pilar.	65
Figura 18. Incrustações salinas.....	65
Figura 19. Fluxograma das etapas experimentais dos reatores biológicos.....	67
Figura 20. Esgoto Sintético	74
Figura 21. Água de Produção.....	74
Figura 22. Variação da DQO durante as três fases iniciais.....	78
Figura 23. Variação do pH durante as três fases iniciais	79
Figura 24. Variação Temporal da Temperatura ao longo do tempo	82
Figura 25. Variação Temporal da Cor verdadeira ao longo do tempo.....	83
Figura 26. Variação Temporal da Cor aparente ao longo do tempo.....	83
Figura 27. Variação Temporal da Turbidez ao longo do tempo.....	84
Figura 28. Aparência dos efluentes dos reatores (a:RBSan, b:RBSae) na fase 6. ...	85
Figura 29. Variação da concentração de DQO ao longo do tempo.	85
Figura 30. Eficiência de remoção da carga orgânica do efluente dos reatores.....	86
Figura 31. Variação da concentração de alcalinidade na mistura AP+ES.....	88

Figura 32. Concentração de Alcalinidade do efluente do RBSan.....	88
Figura 33. Concentração de Alcalinidade do efluente RBSae.....	88
Figura 34. Variação Temporal do Potencial hidrogeniônico no sistema.....	91
Figura 35. Concentrações de Sulfato ao longo do tempo nos reatores.....	92
Figura 36. Variação das concentrações de sódio no sistema.	93
Figura 37. Variação das concentrações de cloretos no sistema.	94
Figura 38. Concentração de Oxigênio dissolvido no reator aeróbio	97
Figura 39. Perfil de oxigênio dissolvido	97
Figura 40. Concentração de Nitrogênio amoniacal ao longo do tempo.....	98
Figura 41. Concentração de Nitrito ao longo do tempo nos reatores	98
Figura 42. Concentração de Nitrato ao longo do tempo nos reatores.....	99
Figura 43. Lodo de Inóculo.....	104
Figura 44. Manta de lodo no reator anaeróbio - RBSan.....	104
Figura 45. Morfologias celulares observadas em microscopia de contraste de fase (fase 6)	106
Figura 46. Lodo sedimentado no reator aeróbio - RBSae	108
Figura 47. Morfologias celulares observadas em microscopia de contraste de fase na fase 6.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pontos de ebulição dos subprodutos do petróleo.....	24
Tabela 2. Caracterização físico-química da água de produção no Brasil.....	30
Tabela 3. Tratamentos para resíduos de petróleo.....	31
Tabela 4. Microrganismos presentes nos sistemas aeróbios.....	40
Tabela 5. Principais gêneros de bactérias em lodos ativados.....	41
Tabela 6. Comparativo entre processos biológicos.....	44
Tabela 7. Fatores que influenciam o processo de desnitrificação	53
Tabela 8. Concentrações inibitórias de sódio, potássio, cálcio e magnésio.....	55
Tabela 9. Composição do Substrato Sintético.....	62
Tabela 10. Composição do Substrato Sintético para cerca de 1.000 mg/L de DQO.	63
Tabela 11. Parâmetros analisados nos reatores biológicos.	69
Tabela 12. Valores médios da caracterização do esgoto sintético.....	73
Tabela 13. Valores observados na caracterização da água de produção.....	75
Tabela 14. Resumo das condições médias operacionais dos reatores biológicos....	77
Tabela 15. Resumo das principais condições de operação dos reatores.	80
Tabela 16. Geração média de alcalinidade nas fases operacionais do RBSan.	89
Tabela 17. Variação da relação A_i/A_p na operação do RBSan.....	90
Tabela 18. Consumo de alcalinidade nas fases operacionais do RBSae.	90
Tabela 19. Concentrações médias de sulfato no sistema.	92
Tabela 20. Concentrações de sódio, potássio e cálcio.	93
Tabela 21. Concentrações médias de sólidos nos efluentes do sistema.	95
Tabela 22. Fração média de nitrogênio amonificado no RBSan.	99
Tabela 23. Fração média de nitrogênio amonificado e geração de alcalinidade.....	100
Tabela 24. Fração média de amônio oxidado no RBSae.....	101
Tabela 25. Fração média de nitrogênio oxidado e consumo de alcalinidade.	102
Tabela 26. Caracterização do lodo de inóculo	103
Tabela 27. Caracterização da manta de lodo do RBSan nas fases 3 e 8.	105
Tabela 28. Concentração de sólidos no licor misto e relação DQO/SV no RBSan. .	105
Tabela 29. Caracterização morfológica de células.....	107
Tabela 30. Caracterização do lodo do RBSae nas fases 1 e 8.	108

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
AP	Água de Produção
API	American Petroleum Institute (Instituto de Petróleo Americano)
AGV	Ácidos graxos voláteis
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta e para)
CaCO₃	Fórmula química da alcalinidade
CH₄	Fórmula química do metano
CO₂	Fórmula química do gás carbônico
COD	Chemical Oxygen Demand
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda química de oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Americana)
H₂S	Sulfureto de hidrogênio
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
N	Símbolo químico do nitrogênio
N₂	Nitrogênio
N₂O	Óxido nitroso
NaOH	Fórmula química do hidróxido de sódio
NO	Monóxido de nitrogênio
P	Símbolo químico do fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
SAO	Separador de água e óleo
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SST	Sólidos em suspensão totais
SSF	Sólidos em suspensão fixos
ST	Sólidos totais

STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TCO	Taxa de consumo de oxigênio
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TDS	Total Dissolved Solids
TOG	Teor de óleo e graxa
RBS	Reator batelada seqüencial
RBSan	Reator batelada seqüencial anaeróbio
RBSae	Reator batelada seqüencial aeróbio
RELINÉ	Resíduos Líquidos do Nordeste
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UNSEAL	Unidade de Processamento de Petróleo
NMP	Número mais provável

Capítulo 1.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

Durante a extração do petróleo e gás natural são gerados grandes volumes de resíduos, denominados de águas de produção. Segundo HANSEN & DAVIES (1994), a água de produção é um rejeito cuja composição inclui: minerais dissolvidos (principalmente íons cloreto com concentração em torno de 50 g/L), óleo (disperso e dissolvido); produtos químicos; sólidos (incluindo sólidos oriundos da formação e corrosão, microrganismos, graxas e asfaltenos); e gases dissolvidos (incluindo CO₂ e H₂S).

Em áreas *on shore*, campo terrestre, que correspondem a aproximadamente 23% da produção nacional de petróleo, a água de produção é tratada em um separador água-óleo (SAO) e reinjetada nos poços, retornando ao mesmo reservatório de onde foi retirada para promover a recuperação secundária do óleo, ou é descartada no meio ambiente (CAMPOS *et al*, 2003). Já nas áreas *off shore*, campo marítimo, a água de produção é descartada diretamente no meio ambiente podendo causar sérios danos à flora e à fauna da região (CAMPOS *et al*, 2003).

Assim, com os avanços da tecnologia de exploração de petróleo e o crescente rigor das normas ambientais, cresce, também, a necessidade de se ter um gerenciamento adequado e um tratamento desses resíduos que atenda ao desafio de enquadrá-los aos padrões de lançamento, com a devida eficiência e viabilidade econômica.

Uma das tecnologias que tem sido mais utilizada para remediação é a biorremediação, e se baseia na ação dos microrganismos converterem os contaminantes a compostos menos tóxicos (KAO *et al.*, 2000). Isto pode ser feito de duas formas, por biorremediação *in-situ*, de forma a acelerar o processo de degradação (remediação) no local. Os microrganismos adicionados para auxiliar no processo podem ser aeróbios (necessitam de oxigênio), anaeróbios (ausência de oxigênio) ou facultativos (facultam pela presença de oxigênio).

A segunda forma de biorremediação é a *ex-situ*, que consiste em retirar o material da área degradada (bombeamento de água subterrânea contaminada por gasolina, por exemplo) e submetê-lo a algum processo de tratamento fora da área de contaminação, o que pode ser feito por meio de processos biológicos, ou processos físico-químicos. Nos processos biológicos, microrganismos são usados para promover a degradação de poluentes.

Os microrganismos podem existir naturalmente em ambientes contaminados e se adaptarem ao resíduo derramado degradando-o, ou pode-se inocular microrganismos previamente adaptados em reatores para degradar determinado tipo de poluente, de forma a acelerar o processo de degradação. Daí a importância de estudar a processos biológicos de tratamento e a micro biota presente em ambientes que contém esses resíduos.

Dentro deste contexto, existem várias iniciativas governamentais de pesquisa no Brasil, com o objetivo de contribuir com avanços tecnológicos para auxiliar nos 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, da qual a Universidade Federal de Alagoas (UFAL) é integrante. Assim, este trabalho é continuação de pesquisas iniciadas na RELINE com o objetivo de aprofundar o estudo de alternativas de remediação ou tratamento de efluentes líquidos, com base em processos físico-químicos e biológicos.

1.2. Objetivos

Geral

Estudar o tratamento biológico de águas de produção de petróleo utilizando dois reatores seqüenciais em batelada (RSB) em série, em escala de laboratório, sendo o primeiro sob condição anaeróbia e o segundo fazendo o pós-tratamento aeróbio, tratando resíduos (águas de produção) oriundos da extração de petróleo.

Específicos

- Fazer a caracterização físico-química da água de produção;
- Operar um reator em batelada seqüencial (RBS), sob condição anaeróbia, para tratamento de água de produção de poços de petróleo, sem introdução de aceptor de elétrons; para avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica e o processo de amonificação;
- Operar um reator em batelada seqüencial (RBS), sob condição aeróbia, como pós-tratamento da água de produção oriunda do reator anaeróbio, onde será avaliada a degradação da matéria orgânica remanescente e o processo de nitrificação;
- Avaliar o desempenho do RBS alimentado com diferentes proporções de água de produção e esgoto sanitário sintético;
- Avaliar a população microbiana desenvolvida na biomassa de cada reator, para a possível identificação de microrganismos capazes de degradar resíduos de petróleo na presença de elevadas concentrações de sais.

Capítulo 2.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo apresentar o cenário da geração e produção de petróleo do Brasil e no mundo, além de centralizar a atenção aos tratamentos biológicos, empregados na remoção de matéria orgânica dos resíduos oriundos do processo de refinamento do petróleo.

Inclui-se também, a revisão bibliográfica dos processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação e os principais microrganismos envolvidos nestas atividades.

2.1. Histórico do Petróleo

Petróleo é uma palavra originada do latim, significa Petra (pedra) e Oleum (óleo), ou seja, óleo que vem da pedra. O petróleo é um combustível fóssil, originado provavelmente de restos de vida aquática animal acumulados no fundo de oceanos primitivos e cobertos por sedimentos.

Na antiguidade, o petróleo era conhecido devido a exsudações e afloramentos freqüentes no Oriente Médio. Estudos arqueológicos demonstram que foi utilizado há quase seis mil anos. Os registros históricos da utilização do petróleo remontam a 4000 a.C. Os povos da Mesopotâmia, do Egito, da Pérsia e da Judéia já utilizavam o betume para pavimentação de estradas, calafetação de grandes construções, aquecimento e iluminação de casas, lubrificação e até como laxativo. (ANP, 2008).

A moderna indústria petrolífera data de meados do século XIX. Em 1850, na Escócia, James Young descobriu que o petróleo podia ser extraído do carvão e xisto betuminoso, e criou processos de refinação. O americano Edwin Laurentine Drake, perfurou o primeiro poço à procura de petróleo, em agosto de 1859 na Pensilvânia. Tal data passou a ser conhecida como o nascimento da indústria petrolífera. A

produção de óleo cru nos Estados Unidos de dois mil barris em 1859 aumentou para aproximadamente três milhões em 1863, e para dez milhões de barris em 1874 (CEPETRO, 2001).

O marco inicial da história da indústria petrolífera no Brasil é dado pela criação da Petróleo Brasileiro S.A., em 1953. As descobertas concentraram-se inicialmente na Região Nordeste, tendo as bacias do Recôncavo e de Sergipe – Alagoas sustentado a produção petrolífera no País até o final da década de 60, consolidando uma trajetória exploratória de sucesso que começou nas bacias terrestres, migrou para o mar, avançou com sucesso para as regiões de águas profundas com cotas batimétricas entre 400 e 2.000 metros (BIZZI *et al*, 2003).

Atualmente, além da indústria petroquímica, o petróleo é utilizado para a geração de centenas de novos produtos, muitos deles comumente utilizados, como os plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, produtos farmacêuticos, cosméticos, entre outros. Assim, o petróleo além de produzir combustível e gerar energia, passou a ser imprescindível à vida moderna.

2.2. Constituintes tóxicos dos derivados de petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico de hidrocarboneto e cor variando entre o negro e o castanho escuro.

Segundo FREEDMAN (1995) e MARQUES *et al* (2002), a composição química do petróleo é bastante complexa, variável e extremamente influenciada por condições físicas, químicas, biológicas e geológicas do ambiente de formação. O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, sendo os hidrocarbonetos os constituintes mais importantes, podendo chegar até a 98% da composição total de alguns tipos de óleos (BICEGO, 1988).

No petróleo também são encontrados ácidos, fenóis, compostos com enxofre (sulfetos, tióis e tiofenóis), além de substâncias tóxicas como, benzeno, tolueno, xileno, e substâncias de baixo peso molecular (KENNISH, 1996).

A Agência de Proteção Ambiental – EPA lista os principais constituintes tóxicos encontrados nos derivados de petróleo, que devem ser freqüentemente monitorados devido ao fato de serem considerados carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, além de possuírem efeitos tóxicos aos seres vivos. (KEITH & TELLIERD, 1979)

- Amônio (NH_4^+) – formada a partir dos compostos de nitrogênio, é um gás corrosivo e irritante com um odor penetrante. No homem, pode causar irritação na pele, olhos, nariz, garganta e no sistema respiratório. Já no meio ambiente a amônia é uma fonte de nitrogênio podendo contribuir para a eutrofização das águas superficiais.
- Tolueno (C_7H_8) – composto orgânico volátil, presente no petróleo bruto. A inalação ou ingestão do tolueno pode causar dores de cabeça, confusão, fraqueza e perda de memória, podendo também afetar os rins e funções do fígado. No meio ambiente contribuem para a formação de ozônio e de outros poluentes atmosféricos.
- Xilenos (C_8H_{10}) – compostos orgânicos voláteis, presentes no petróleo bruto. A exposição dos xilenos nos seres humanos pode causar irritação na pele, nariz e garganta, além de dificuldade na respiração, danos à memória e variações no fígado e rins. Os xilenos também contribuem para formar ozônio e outros poluentes na atmosfera.
- Benzeno (C_6H_6) – afetam o sistema nervoso central e o sistema respiratório, podem causar supressão do sistema imunológico e o desenvolvimento de leucemia. Na atmosfera contribui para a formação de ozônio.
- Propileno (C_3H_6) – causa intoxicação leve, formigamento, inconsciência, vômito, vertigens, redução da pressão sanguínea e arritmia cardíaca.

Embora de pouca utilização em estado natural, o petróleo, quando refinado, fornece combustíveis, lubrificantes, solventes, material de pavimentação e muitos outros produtos.

Para obterem-se os derivados do petróleo e os torná-los utilizáveis, o óleo cru, passa por uma série de processos até atingir seu estado final, e será, então, consumido. Para separar uma mistura de produtos, utiliza-se uma propriedade

físico-química conhecida como ponto de ebulição, ou seja, a certa temperatura o produto começa a evaporar. A destilação fracionada é um dos principais processos de aquecimento, separação e esfriamento dos produtos (Figura 1).

De modo geral, os diferentes tipos de petróleo podem ser classificados como: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os de base parafínica apresentam como resíduo uma substância que contém membros da série parafínica. Na destilação dos petróleos naftênicos, o resíduo é asfáltico, enquanto os aromáticos apresentam derivados da cadeia do benzeno.

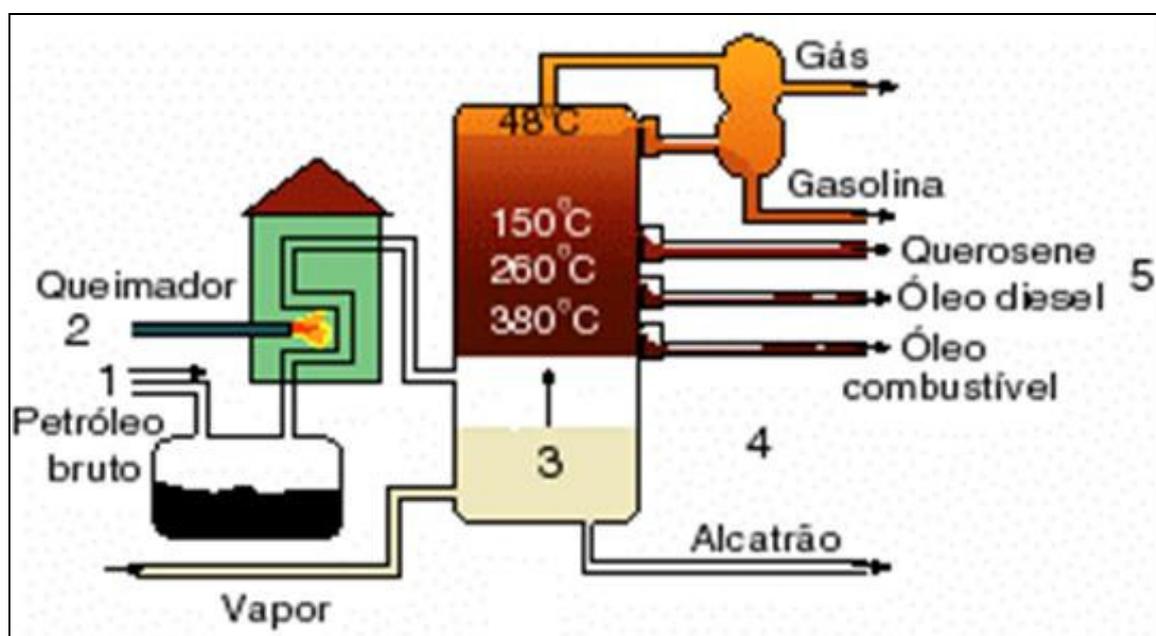


Figura 1. Processo de Destilação Fracionada

Fonte: www.geocities.com

Alguns dos subprodutos que constituem o petróleo podem ser separados em grupos, de acordo com as temperaturas de ebulição (ou volatilidade), conforme Tabela a seguir:

Tabela 1. Pontos de ebulição dos subprodutos do petróleo

Frações do Petróleo	Intervalo de Ebulição (° C)	Principais Constituintes
Gás natural	-165 a 30	CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₄ H ₁₀
Éter do petróleo	30 a 90	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₁₄ C ₇ H ₁₆ C ₈ H ₁₈ C ₉ H ₂₀ C ₁₀ H ₂₂
Gasolina	30 a 200	C ₁₀ H ₂₂ C ₁₁ H ₂₄ C ₁₂ H ₂₆ C ₁₃ H ₂₈ C ₁₄ H ₃₀ C ₁₅ H ₃₂
Querosene	175 a 275	Moléculas maiores
Óleo lubrificante	175 a 400	Moléculas maiores
Parafina e vaselina	350	Moléculas maiores
Alcatrão	Resíduo	Moléculas maiores

Fonte: Centro de Pesquisa Aplicada 2005 – USP

2.3. Reservas Petrolíferas no Brasil

As reservas de petróleo no Brasil foram contabilizadas em 18,2 bilhões de barris no final do ano de 2006, refletindo uma taxa de crescimento anual nos últimos 10 anos de 2,8%. As reservas provadas corresponderam a 12,2 bilhões de barris em 2006 (volume 3,5% superior ao registrado em 2005), representando 67% das reservas totais. Em 2006, o Brasil ocupou a 17^a posição no *ranking* mundial quanto às reservas provadas de petróleo, mesma posição do ano anterior.

Das reservas provadas nacionais, 92,6% localizavam-se no mar, e 7,4% situavam-se em jazidas *on shore*, ou seja, terrestres. Dentre as reservas mais importantes, podemos citar a bacia Solimões, Ceará, Potiguar, Sergipe–Alagoas, Recôncavo, Espírito Santo, Campos, Santos, e as bacias terrestres de Barreirinhas (MA) e do Tucano (BA). (Figura 2).

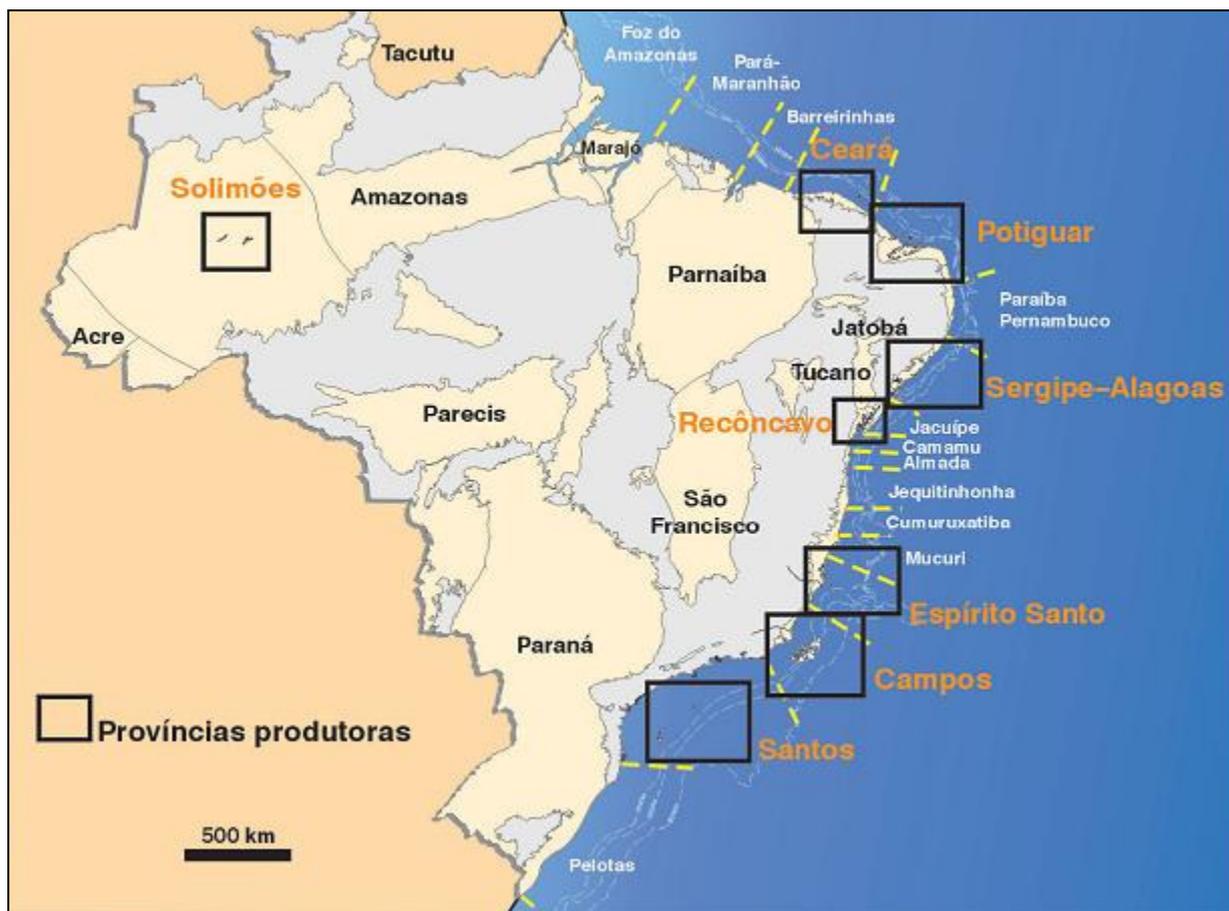


Figura 2. Mapa das bacias brasileiras, produtoras de óleo.

Fonte: BIZZI et al., 2003.

Em agosto de 2005, a Petrobras anunciou os primeiros indícios de petróleo na camada pré-sal na Bacia de Santos, contendo hidrocarbonetos leves, como óleo em torno de 30^o API, gás natural. Tal camada está localizada em grandes profundidades (lâmina d'água além dos 2.000 metros), onde a elevada pressão contribui para a percolação da água do mar através do meio sedimentar. (CASSELLA, 2005).

A avaliação do potencial petrolífero da região do pré-sal indica grandes volumes de óleo e gás que, elevam significativamente as reservas de petróleo no Brasil.

As camadas de sal possuem cerca de 2 mil metros de espessura e a profundidade final dos poços chega a mais de 7 mil metros abaixo da superfície do mar, em águas profundas, como mostra a Figura 3.

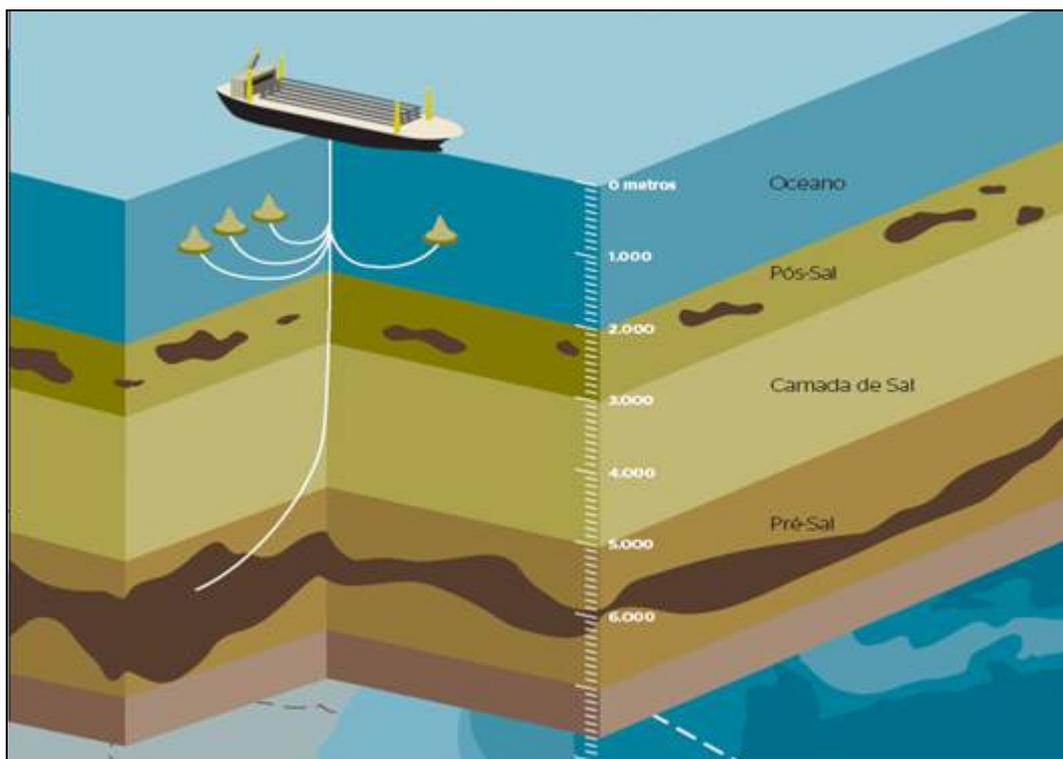


Figura 3. Camadas de sal em reservatórios marítimos.

Fonte: Centro de Pesquisa Aplicada 2005 – USP

2.4. Geração de Petróleo em Alagoas

No contexto nacional, o Estado de Alagoas, não está entre os maiores produtores de petróleo. A produção diária corresponde a 7,6 mil barris de petróleo por dia, enquanto que a Bacia de Campos, localizada no Rio de Janeiro, produz 1,6 milhão de barris por dia.

A primeira descoberta comercial de petróleo em Alagoas ocorreu em 1957 através do poço TM-1/AL. Na década de 60 iniciou-se a exploração na plataforma continental do Campo de Guaricema, localizada na Sub-Bacia de Sergipe.

Outros campos importantes como Pilar (1981), Furado (1969), Cidade de São Miguel dos Campos, Paru e Anambé (2004), foram sendo descobertos ao longo do tempo, formando a bacia Alagoas-Sergipe. (Figura 4)

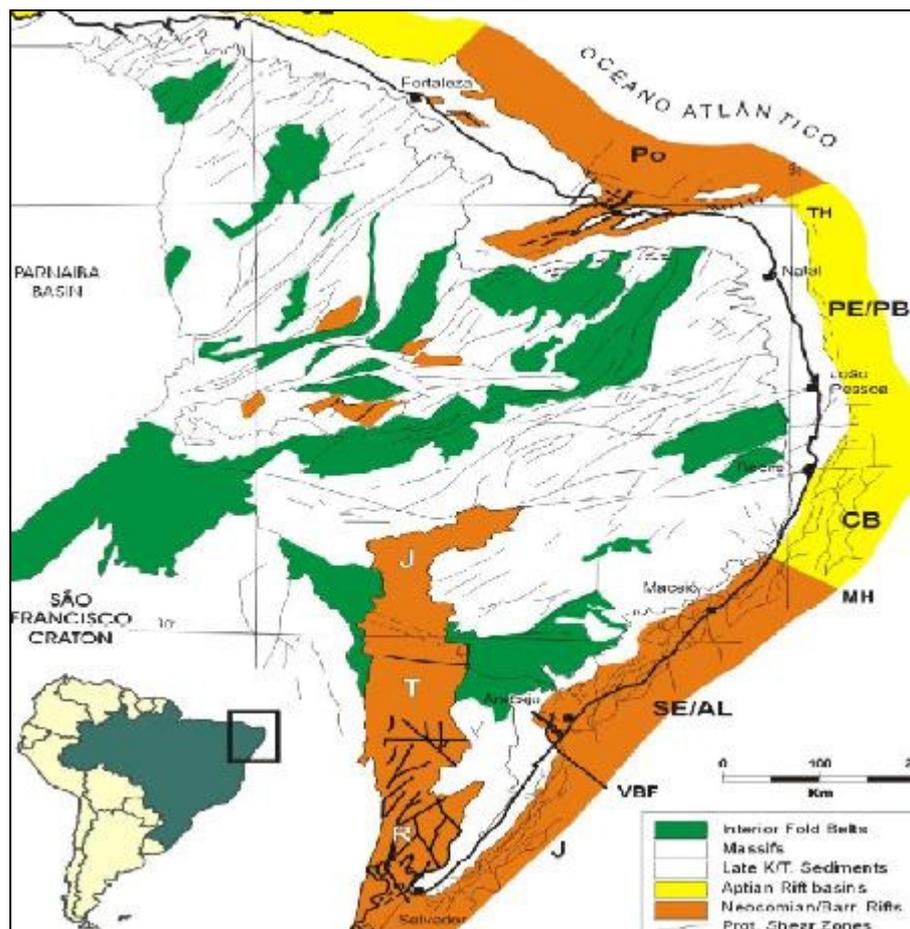


Figura 4. Bacia Sergipe – Alagoas

Fonte: ANP, 2006

A Bacia de Sergipe–Alagoas está localizada no Nordeste brasileiro, sendo considerada uma bacia madura, contém um volume estimado de 542,72 milhões de m³ de óleo e 51,98 bilhões de m³ de gás. Possui 49 campos de óleo e/ou gás em produção e desenvolvimento, sendo 30 deles terrestres, como mostra a Figura 5. (ANP, 2008)

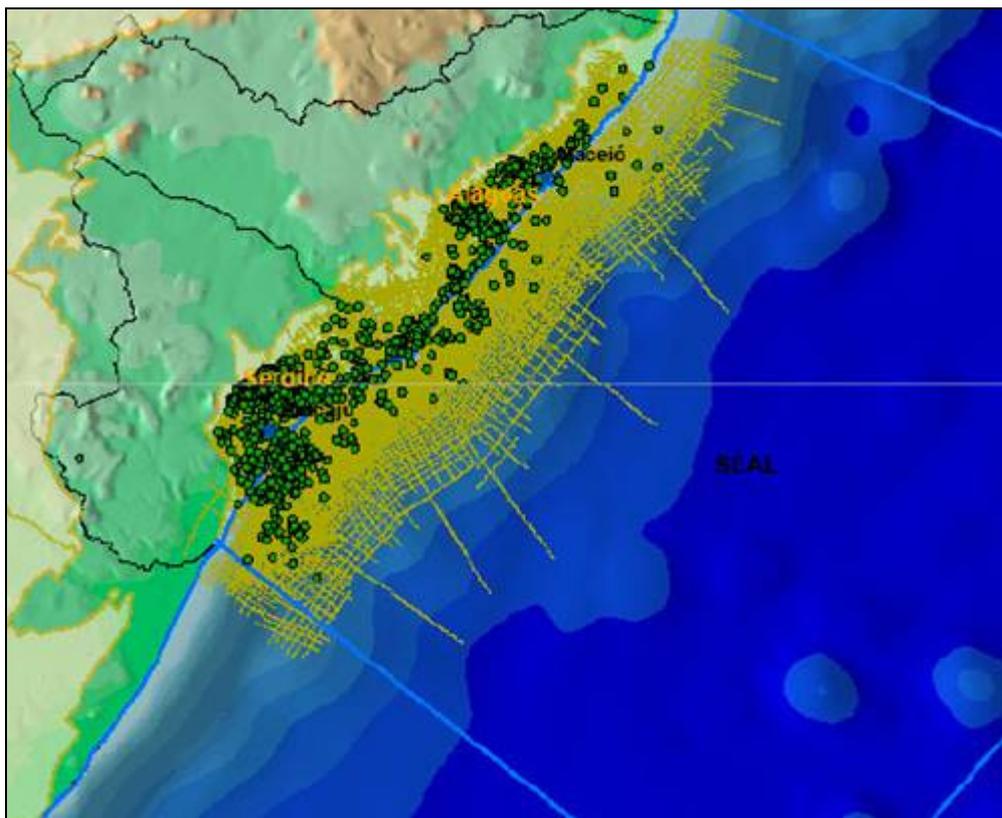


Figura 5. Levantamento sísmico dos poços

Fonte: Anuário Estatístico Petrobrás, 2006

2.5. Água de produção

A extração do petróleo envolve inúmeras atividades, dentre elas 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. Estes são originários das impurezas presentes na composição natural do óleo ou provenientes de seu processamento (REBHUN & GALIL, 1994). Entre os resíduos gerados destaca-se, principalmente pelo grande volume gerado, a água de produção.

No processo de extração do petróleo e gás natural são co-produzidos grandes volumes de águas de produção, um efluente complexo, de salinidade elevada que apresenta minerais dissolvidos, óleo disperso, produtos químicos, sólidos e gases dissolvidos, como CO_2 e H_2S . (DANIELA *et al*, 2003)

As características e quantidade de água de produção gerada dependem da composição geológica das rochas reservatórios, da idade do poço de extração, e do procedimento utilizado na extração do petróleo. Um campo de petróleo novo produz em média 5 a 15% da água de produção, mas à medida que a vida útil dos poços vai se esgotando, o volume de água de produção aumenta de 75 a 90%, podendo exceder o volume de óleo produzido. (ALI *et al.*, 1998; THOMAS, 2001).

A água de produção geralmente é re-injetada nos poços de extração sem nenhum tratamento, tornando-se um rejeito perigoso ao meio ambiente, pois a injeção de águas com um teor de óleos e graxas superior a 5mg/L pode provocar o tamponamento da rocha, obstruindo os poros e reduzindo ou até mesmo anulando a produção do poço. (HANSEN & DAVIES, 1994).

No Brasil, são gerados aproximadamente 86.000 m³ diário, de água de produção, entre os processos de extração e refino. Parte desta água é injetada novamente nos poços e parte descartada via emissário diretamente no mar ou efluentes próximos às estações de extração (EPA,1993).

Diferentes fatores podem influenciar nas características da água de produção. Dentre estes fatores destacam-se as diferentes regiões do Brasil, a geologia da jazida de extração e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de extração. A falta de detalhamento nas caracterizações descritas, aliadas a um número reduzido de parâmetros analisados dificulta os processos comparativos, como mostra a Tabela 2.

Na região Nordeste, especificamente no Ativo Pilar-Alagoas, denominado UNSEAL, são gerados diariamente 430 m³ de água de produção, quantidade significativa diante dos 700 reservatórios independentes de pequeno porte e mais de 100 zonas de produção. No Ativo a água de produção antes de ser re-injetada passa por um sistema de tratamento físico-químico, através de flotores, que promove principalmente a remoção de óleos e graxas (Figura 6) (ANP, 2008).

Tabela 2. Caracterização físico-química da água de produção no Brasil.

Parâmetro	Padrão CONAMA N 357 (2005)	Faixa da Literatura	CASTRO et al. (2007) Pilar- AL
pH	6,7	6,8 – 7,4	5,8
DQO (mg/L)	ND	490 – 4.600	-
COT (mg/L)	ND	180 – 1.470	-
Fenóis (mg/L)	0,5	0,2 – 4,3	-
Sulfatos (mg/L)	ND	-	-
Cloretos (mg/L)	ND	5.000 – 75.000	106.000
Salinidade (mg/L)	-	-	174.908
Sódio (mg/L)	-	-	48.170
Cálcio (mg/L)	-	-	12.993
Potássio (mg/L)	-	-	2.084
Mg (mg/L)	-	-	1.375
Amônio (mg/L)	20.0	18 – 260	-
Cromo (mg/L)	0,5	0,2 – 0,45	-
Ferro (mg/L)	ND	-	48
Alumínio (mg/L)	ND	0,2 – 1,8	-
Bário (mg/L)	5,0	< 0,1 – 85	65
Zinco (µg/L)	5,0	1,2 – 3,5	-

Fonte: FREIRE, 1999; CASTRO 2007. ND – não definido.

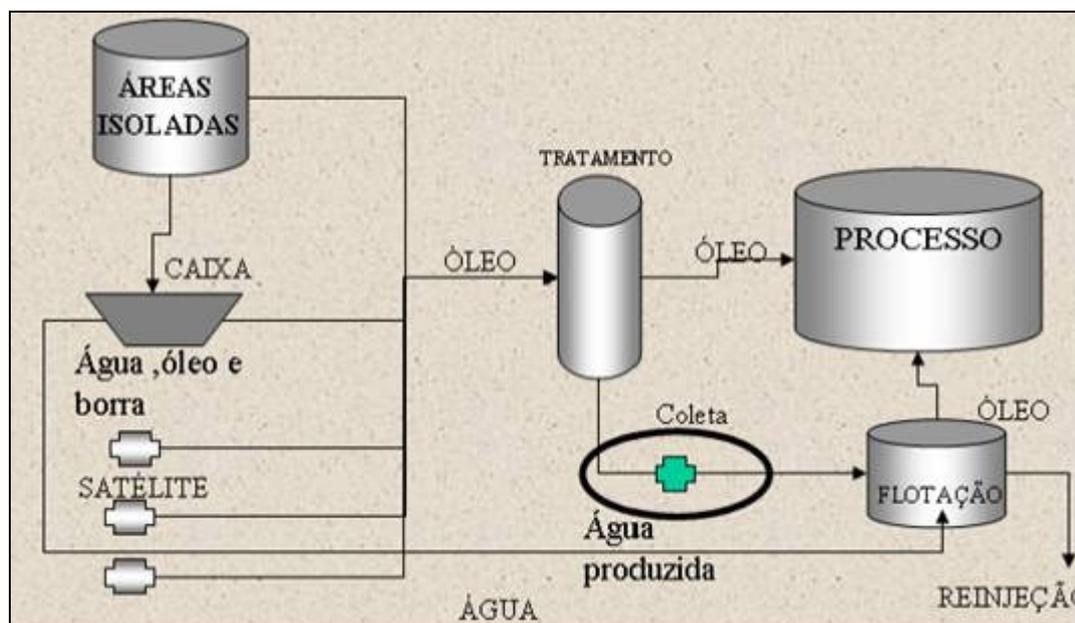


Figura 6. Etapas da Planta UNSEAL

2.6. Tratamento dos resíduos de petróleo

Os efluentes provenientes das atividades de extração do petróleo podem ser tratados mediante processos que utilizam métodos físico-químicos, como os separadores por gravidade ou flotação por ar dissolvido, ou através da degradação biológica, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Tratamentos para resíduos de petróleo.

Tratamento	Características	Autores
Físico-químico	Flotação por ar dissolvido.	GALIL e WOLF, 2001.
Físico-químico seguido de biológico aeróbio	Micro filtração por membranas reator air-lift.	CAMPOS <i>et al.</i> , 2004.
Físico-químico seguido de biológico aeróbio	Floculação e Flotação por ar dissolvido, Lodos ativados.	GALIL, <i>et al.</i> , 1998.
Biológico aeróbio	Reatores aerados.	URURAHY , 1998.
Biológico anaeróbio	Reator de fluxo ascendente e leito fixo.	MENDONÇA, 2002.

Segundo LEAHY & COLWELL (1990) a biodegradação de compostos orgânicos representa o mais importante mecanismo de eliminação de hidrocarbonetos poluentes do meio ambiente.

A biodegradação de hidrocarbonetos depende da estrutura química do composto, além da capacidade metabólica, da composição da comunidade microbiana e da adaptação aos hidrocarbonetos presentes no resíduo.

Os processos biológicos tornam-se uma solução promissora para o tratamento dos resíduos oriundos da extração do petróleo. Tais processos utilizam organismos que se proliferam na água ou no solo, otimizando o tratamento e minimizando custos. As tecnologias de tratamento de águas residuárias são um aperfeiçoamento do processo de depuração da natureza, e buscam maior

capacidade de absorção, com o mínimo de recursos em instalações e operação, e melhor qualidade do efluente lançado. (ROSATO, 1997).

O processo de landfarming utiliza a ação de microrganismos do solo para a degradação de componentes existentes no resíduo do petróleo. Tal método tem sido amplamente utilizado na Europa e Estados Unidos, devido à alta eficiência de biodegradação dos hidrocarbonetos e o baixo custo operacional (KATAOKA, 2001).

Os principais tipos de tratamento biológico e mais comumente utilizados são os processos anaeróbios, através de microrganismos que independem de oxigênio; e os aeróbios, que utilizam o fornecimento de oxigênio para os microrganismos através de um sistema natural ou mecanizado de aeração.

2.7. Processo Anaeróbio

A digestão anaeróbia pode ser considerada uma das tecnologias mais antigas para a estabilização de resíduos líquidos (VAN LIER *et al.*, 2001).

O processo de digestão anaeróbia é um processo natural, e consiste na ação dos microrganismos em produzir uma fermentação estável e auto-reguladora, com a finalidade de conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia (MOSEY, 1983).

A grande vantagem dos processos anaeróbios é o fato da massa microbiana desenvolvida ser bastante diversificada, sendo capaz de adaptar-se a diferentes tipos de resíduos, sem grandes exigências nutricionais. A produção de lodo nesses reatores é extremamente baixa, sendo esta outra vantagem do sistema. Além dessas vantagens, esse sistema tem sido aplicado em águas residuárias contendo compostos tóxicos e inibidores, apresentando resultados promissores (ZAIAT *et al.* 2001).

O processo pode ser dividido em fases distintas subdivididas em rotas metabólicas, onde diversos grupos microbianos possuem um comportamento diferenciado, como ilustrado na Figura 7, e que segundo Mc CARTY (1996), podem ser assim definidas:

- Hidrólise: decomposição da matéria orgânica em moléculas orgânicas solúveis, há utilização de água para que ocorra a quebra das pontes químicas entre as substâncias.
- Acidogênese: decomposição química dos carboidratos através de enzimas ou bactérias presentes na ausência de oxigênio, formando ácidos graxos voláteis de cadeia longa.
- Acetogênese: os produtos da fermentação são convertidos em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono através das bactérias acetogênicas.
- Metanogênese: o gás metano é formado a partir do acetato, hidrogênio e CO_2 .

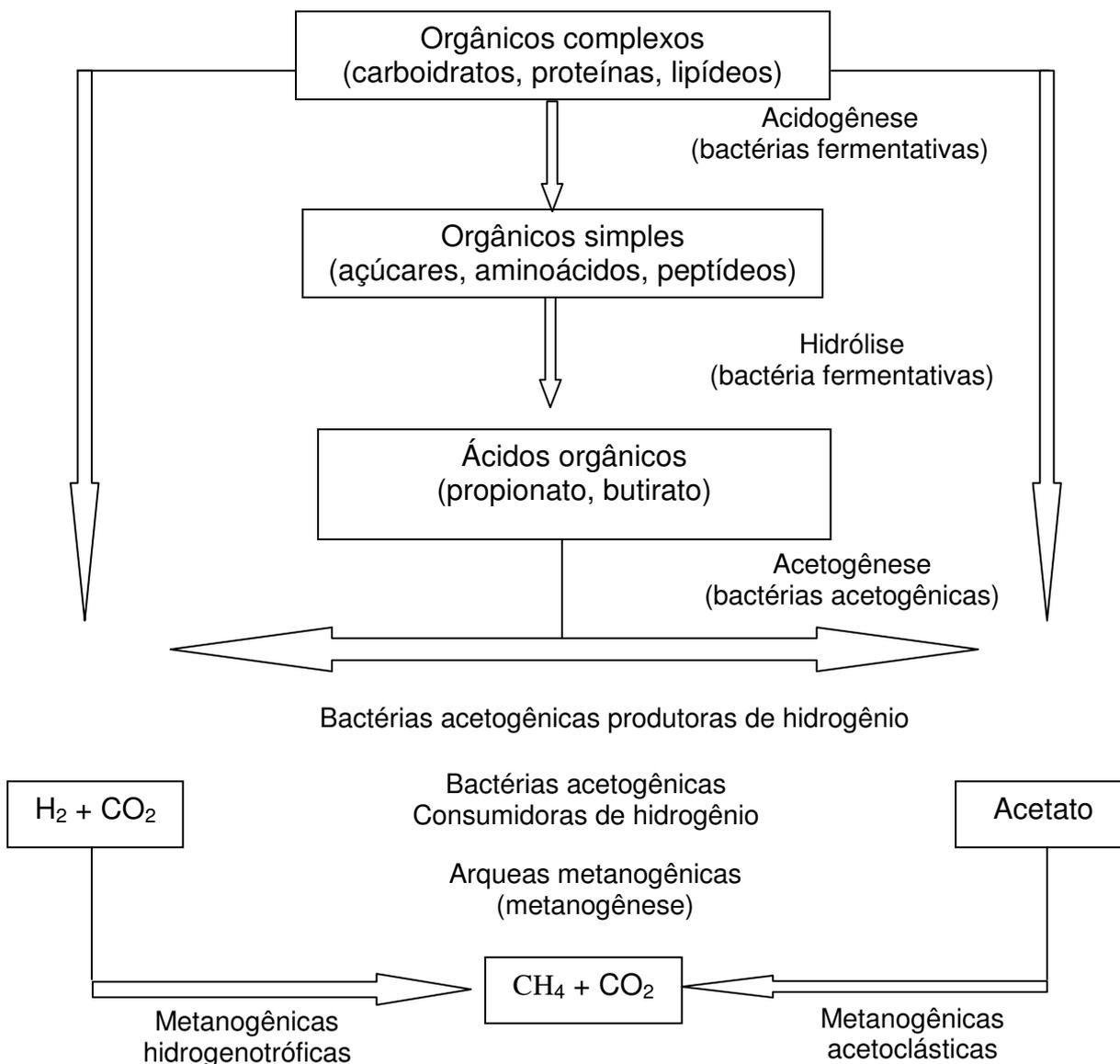


Figura 7. Rotas metabólicas da digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado de Speece (1996)

As bactérias fermentativas são responsáveis pela primeira etapa do processo de digestão anaeróbia: a hidrólise. As bactérias hidrolisam através da ação de exoenzimas, as moléculas orgânicas, como os polissacarídeos, lipídios e proteínas. (ZEIKUS, 1980). Tais compostos penetram nas células, ocorrendo o processo de fermentação e oxidação, e a formação de ácidos voláteis de acetato, dióxido de carbono e de hidrogênio.

Na acidogênese, a fermentação é realizada através da ação de diferentes grupos de bactérias, nas maiorias anaeróbias. Os açúcares e aminoácidos são

absorvidos pelos organismos acidogênicos e fermentados intracelularmente a ácidos graxos de cadeias mais curtas, como ácido propiônico, butírico, além de CO₂ e H₂.

As bactérias acetogênicas são responsáveis pela decomposição dos produtos da acidogênese em acetatos, H₂ e CO₂. Dois tipos de bactérias intervêm neste processo: as facultativas e estritamente anaeróbias que produzem hidrogênio; e as acetogênicas que consomem hidrogênio, estas são capazes de produzir acetato a partir de CO₂ e H₂ (KANSAL *et al.*, 1998).

As bactérias metanogênicas e as acetogênicas formam uma relação simbiótica na qual as metanogênicas convertem os produtos finais da fermentação das acetogênicas, tais como hidrogênio e acetato em metano e dióxido de carbono. Como as metanogênicas são capazes de manter uma pressão parcial de H₂ extremamente baixa, o equilíbrio das reações de fermentação é deslocado para a formação de produtos finais oxidados, como o formato e acetato.

Os diferentes tipos microbianos nos processos biológicos de tratamento atuam formando uma cadeia alimentar com interações nutricionais facultativas. Os microrganismos podem ser encontrados livres ou agregados. Durante o processo anaeróbio, a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são reduzidas, o que resulta num produto final estável (CHAWLA, 1986).

A conversão da matéria orgânica depende da eficiência de cada reação e do equilíbrio entre as diferentes espécies de microrganismos presentes (PAVLOSTATHIS & GIRALDO GOMEZ, 1991).

A digestão anaeróbia representa um sistema em equilíbrio, onde cada grupo de microrganismo tem uma função específica, é, portanto uma versatilidade metabólica capaz de degradar compostos complexos (VAZOLLER, 1996). Para que este equilíbrio aconteça, é necessário um controle rigoroso das condições a que os microrganismos serão submetidos.

- Influência da alcalinidade e pH

A espécie alcalina mais importante no processo de digestão anaeróbia é o íon bicarbonato (HCO_3^-), resultante da libertação de espécies alcalinas a partir do metabolismo de proteínas, e de formas oxidadas de enxofre, de sulfito e da hidrólise de sais de ácidos orgânicos fracos (LETTINGA, 1995; FORESTI, 1993).

Torna-se importante a diferença entre alcalinidade a bicarbonato (parcial) e alcalinidade total. A alcalinidade parcial está diretamente relacionada à presença de íons bicarbonato, responsáveis pelo tamponamento do sistema, ou seja, que se atinja o pH ideal às atividades microbianas. Já a alcalinidade total, engloba os processos de neutralização dos ácidos presentes no efluente (SPEECE, 1996).

Os parâmetros pH e alcalinidade são fatores que se relacionam dentro do sistema de digestão. A maioria dos microrganismos se desenvolve melhor em faixas de pH, em torno da neutralidade, de pH 6,8 a 7,3 ou, ainda, nos limites de 6,5 e 7,5 (Mc CARTY, 1966).

Segundo FORESTI (1997), o pH ideal para o processo anaeróbio varia entre 6,8 a 7,5. Este pode variar devido a elevadas concentrações de CaCO_3 , conforme Figura 8.

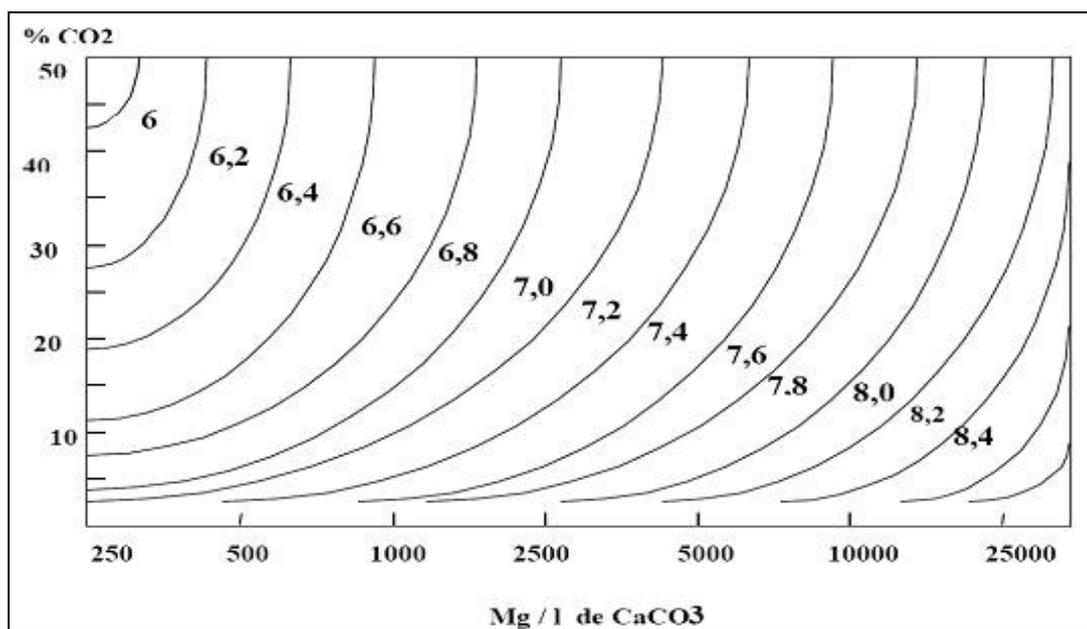


Figura 8. Relação alcalinidade x pH

Fonte: Foresti (1997).

- Influência da temperatura

A temperatura é um fator importante nos sistemas biológicos, estando diretamente relacionada à velocidade das reações bioquímicas. Na digestão anaeróbia as bactérias são muito sensíveis a variações de temperatura.

O processo de digestão anaeróbia pode ocorrer em diferentes faixas de temperatura, como de 15°C a 45°C, considerada uma faixa mesofílica ou 50°C a 65°C, para a faixa termofílica.

Através de estudos de digestão anaeróbia de esgoto doméstico, TIMUR e OZTURK (1997), determinaram que quando a temperatura atinge a faixa termofílica, a ação das bactérias diminui, chegando a praticamente cessar as atividades microbianas.

Estudos realizados por SOUZA (1996) mostram que no tratamento anaeróbio com compostos tóxicos, a temperatura próxima à faixa de 35°C a 37°C, permite uma maior resistência dos microrganismos a eventuais cargas de choque.

- Influência do tempo de detenção

Existem dois tempos de detenção a considerar, o tempo de detenção hidráulica e o celular. O tempo de detenção hidráulico deve ser suficiente para que a matéria entre em contato com a massa microbiana e o celular torna-se necessário para que ocorra o desenvolvimento e crescimento dos microrganismos.

Os tempos de retenção dependem, entre outros fatores, do tipo do digestor, da temperatura e da biodegradabilidade da matéria. Sendo estes suficientes para que os diversos microrganismos tenham tempo para se reproduzir, principalmente às bactérias metanogênicas (OLIVEIRA & NOGUEIRA, 1984).

2.7.1 Tratamento anaeróbio de resíduos de petróleo

O interesse em relação ao tratamento anaeróbio tem crescido significativamente nos últimas décadas promovendo novas informações acerca da otimização das unidades de tratamento biológico no processo de degradação por este meio para diferentes tipos de resíduos (SARTI et al., 2005).

O processo anaeróbio tem apresentado resultados promissores na degradação de hidrocarbonetos de petróleo, podendo apresentar vantagens em relação ao processo aeróbio, como não necessitar de adição de oxigênio e utilizar uma maior variedade de aceptores de elétrons. 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.*, 2004).

Dentre os reatores anaeróbios, de última geração, os mais utilizados no Brasil são os UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). O UASB foi criado na Holanda na década de 70. Possui habilidade em reter altas concentrações de biomassa, ligadas a alta velocidade de fluxo e grande produção de biogás (LETTINGA, 1995; SCHIMIDT e BELZER, 1984).

Os reatores UASB são comumente utilizados em indústrias onde os processos produtivos geram águas residuárias de difícil degradação, devido às características de retenção da biomassa, possibilidade de produção de gás, facilidade de controle operacional e possibilidade de operação com elevadas concentrações de carga orgânica (SRINIVASAN & BONVIN, 2007).

MENDONÇA et al (2004) utilizaram reator UASB para tratamento de efluente de separador de água e óleo (SAO), do terminal de armazenamento da BR-Distribuidora, Suape/PE e os resultados mostraram eficiências de remoção de DQO, em torno de 90% e poucos problemas operacionais, indicando a viabilidade do tratamento anaeróbio para resíduos de terminais de armazenamento de derivados de petróleo.

Outros sistemas de tratamento anaeróbio que tem sido utilizado no tratamento de resíduos de petróleo é o Reator Horizontal Anaeróbio de Leito Fixo (RHALF) e reator em batelada seqüencial anaeróbio (RBSAn).

NARDI et al (2006) utilizaram reator RHALF para degradação de BTEX e verificaram que eficiências de remoção de matéria orgânica de 96% a 99% e eficiências de remoção de BTEX de 75% a 99% foram alcançadas no reator com tempo de detenção de 11,4 h.

Estudo desenvolvido por SILVA (2006), utilizando RSBAAn apresentou eficiência de 65%, na degradação de resíduos de petróleo (águas de produção) em conjunto com esgoto sanitário sintético, demonstrando uma alternativa bastante viável, visto a capacidade de adaptação da biomassa ao resíduo tratado.

2.8. Processo Aeróbio

No sistema de tratamento aeróbio, os microrganismos, mediante processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como "alimento" e fonte de energia. Trata-se de um processo de tratamento secundário, que se destina à remoção da carga orgânica solúvel e somente em pequena parte a carga orgânica em suspensão. (FORD et al., 1980; SURAMPALLI et al., 1997)

Segundo CAO *et al* (2002), neste tipo de sistema os microrganismos através da oxidação, convertem substratos complexos a dióxido de carbono, água, nitratos, sulfatos. O crescimento desses microrganismos aeróbios é um processo extremamente rápido e as reações ocorrem através das equações 1 e 2. (LIMA, 2006).



Segundo PATUREAD et al (1994), o grau de estabilidade de um sistema aeróbio pode ser avaliado pela predominância de determinados grupos de microrganismos. ALEM SOBRINHO (1997) comenta que embora a flora bacteriana do lodo ativado seja diversificada, quando operada adequadamente, a comunidade é normalmente dominada por bastonetes gram-negativos dos gêneros *Pseudomonas*, *Acrobacter* e *Flavobacterium-cytophaga*. A Tabela 4 apresenta algumas espécies de bactérias e protozoários comumente encontrados em sistemas aeróbios de tratamento de esgotos sanitários.

Tabela 4. Microrganismos presentes nos sistemas aeróbios.

Microrganismos	Espécies
Bactérias Heterótrofas	<i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Zooglea ramigera</i> , <i>Achromobacter SP.</i> , <i>Flavobacterium sp.</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>Alcaligenes sp.</i> , <i>Arthrobacter sp.</i> e <i>Citromonas sp.</i>
Bactérias Filamentosas	<i>Sphaerotillus natans</i> , <i>Beggiatoa sp.</i> , <i>Thiothrix</i> , <i>Leucothrix sp.</i> , <i>Microthrix parvicella</i> , <i>Nocardia sp.</i> , <i>Nostocoida limicola</i> , <i>Flexibacter</i> <i>sp.</i> e <i>Geotrichum sp.</i>
Bactérias Nitrificantes	<i>Nitrosomonas SP.</i> e <i>Nitrobacter SP.</i>
Protozoários	<i>Arcella discoides</i> , <i>Amoeba sp.</i> (Classe Sarcodina Amebas) <i>Aspidisca costata</i> , <i>Trachelophyllum sp.</i> , <i>Paramecium sp.</i> <i>Spiromonas sp.</i> , <i>Bodo sp.</i> , <i>Euglena sp.</i> , <i>Cercobodo sp.</i> (Classe <i>Mastigophora Flagelados</i>)

Fonte: Adaptado de VAZOLLER, et al., 1989.

MENDONÇA (2002) comenta que cada gênero está associado a uma função. A Tabela 5 apresenta os principais gêneros de bactérias encontradas nos sistemas de lodos ativados com suas respectivas funções.

Tabela 5. Principais gêneros de bactérias em lodos ativados

Gêneros	Funções
<i>Pseudomonas</i>	Remove carboidratos e promove desnitrificação
<i>Zooglea</i>	Formação de flocos
<i>Bacillus</i>	Degradação de proteínas
<i>Athrbacter</i>	Degradação de carboidratos
<i>Microthrix</i>	Degradação de gorduras
<i>Nocardia</i>	Crescimento filamentosos, formação de espuma e escuma
<i>Acinetobacter</i>	Remoção de fósforo
<i>Nitrosomonas</i>	Nitrificação
<i>Nitrobacter</i>	Nitrificação
<i>Achromobacter</i>	Desnitrificação

Fonte: HORAN, 1990.

A biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos em geral é amplamente compreendida e descrita na literatura. O processo aeróbio é mais rápido e biologicamente preferencial em relação ao processo anaeróbio porque requer menor energia de ativação e produz mais energia por reação. No entanto o processo anaeróbio pode apresentar algumas vantagens em relação ao aeróbio tais como: não necessitar de adição de oxigênio e utilizar uma maior variedade de aceptores de elétrons que ocorrem sob ampla faixa de potencial redox. Podem ser utilizados como aceptores finais de elétrons o nitrato, ferro férrico, o sulfato, e o dióxido de carbono (FERNANDES e CORSEUIL, 2003).

Vários estudos vêm sendo realizados sobre a degradação de resíduos com alta concentração de sais. Tratamentos biológicos com reatores aeróbios mostram uma eficiência de remoção de DQO de 80%, e potencialidade do processo biológico para degradação de resíduos com alta concentração de cloretos (LOPES, 2006).

2.8.1 Tratamento aeróbio de resíduos de petróleo

O tratamento biológico aeróbio é um processo complexo, onde os microrganismos são induzidos a se alimentarem de substratos diferentes como a gasolina e compostos de petróleo, com a presença de oxigênio no meio.

No ambiente aeróbio, o material orgânico é mineralizado pelo oxidante para compostos inorgânicos, principalmente dióxido de carbono e água. (CAMPOS et al, 2003)

GERMANO *et al* (2005) realizou estudos de biodegradabilidade aeróbia de óleo lubrificante na proporção de 0,5%, misturado com esgoto sanitário. O sistema composto de dois reatores aeróbios com capacidade unitária de 5,0 litros mostrou eficiências de remoção de DQO de 90 e 74% respectivamente para concentrações de 0,5 e 1% de óleo na preparação do substrato.

Estudos com reatores contínuos de bancada, anaeróbio e aeróbio, tratando efluente do separador de água e óleo de resíduos de petróleo, mostraram eficiência de remoção de DQO com tempo de detenção de 10 horas, de 90% no reator aeróbio MENDONÇA (2004).

CAMPOS (2003) estudou um bio-reator “air-lift” inoculado com lodo aeróbio da Estação de Tratamento de Esgotos, numa proporção de 10% (volume/volume de reator), tratando água de produção da Bacia de Campos. O reator foi operado com três tempos de detenção hidráulica (TDH) distintos de 48, 24 e 12 horas, e mostrou-se eficiente, apresentando remoção de 65-75% de DQO, 80-85% de COT, 34-61% de fenóis totais e 92% de DBO.

SILVA *et al* (2005) apresentou resultados de eficiência de 73% na remoção de DQO para uma mistura de 50% resíduo de água de lavagem e 50% esgoto sanitário, em reatores em batelada seqüencial, de bancada, sendo um aeróbio e outro anaeróbio, para degradação de resíduos oriundos de tanques de óleo diesel.

LOPES *et al* (2004) tratou óleo lubrificante, derivado da indústria de petróleo, conjuntamente com esgoto sanitário através de biodegradabilidade em reator aeróbio. Foi possível verificar que com a aplicação de 0,5% de óleo diluído para 4 litros de esgoto sanitário, o sistema manteve seu desempenho praticamente estável, com remoção de DQO de 96% para um tempo de operação de 10 dias.

2.9. Tratamento Combinado

A integração dos processos anaeróbios com os aeróbios surgiu como forma de equilibrar as vantagens dos sistemas anaeróbios e aeróbios, assim contribuindo significativamente para a diminuição do elevado custo do tratamento de efluentes. (NOLASCO, 1998).

Para a obtenção de um efluente com alta qualidade, os processos anaeróbios podem ser combinados a um pós-tratamento aeróbio, onde o reator anaeróbio promove a maior parcela de remoção, ficando o remanescente para o reator aeróbio. Além do eficiente desempenho, o baixo consumo de energia elétrica e a baixa produção de lodo são importantes fatores para considerarmos este sistema como uma alternativa para o tratamento de efluentes residuários.

Os processos biológicos aeróbios e anaeróbios possuem algumas diferenças que se complementam em um sistema combinado. A Tabela 6 mostra um comparativo entre o tempo de geração de microorganismos aeróbios e anaeróbios, ressaltando que, os valores podem ser alterados significativamente em função do meio.

Tabela 6. Comparativo entre processos biológicos.

Parâmetro	Processos Aeróbios	Processos Anaeróbios
Temperatura	Faixa ideal de 5 a 30°C.	Faixa ideal de 30 a 37°C
pH	Neutro a ligeiramente básico.	Depende da fase do processo, ácido a neutro.
Organismos Responsáveis	Geralmente um grupo de microrganismos degrada a matéria orgânica até CO ₂ e H ₂ O com grande produção de biomassa.	Degradação por etapas através de diversos grupos de organismos gerando CO ₂ , CH ₄ , etc. e pequena produção de biomassa.
Velocidade de crescimento	Reprodução e crescimento rápidos. Cerca de 2 horas.	Reprodução e crescimento lento, inferior ao processo aeróbio.
Balanco de energia	Processo consome energia.	O CH ₄ pode ser aproveitado para produzir energia.

Fonte: NEDER e PINTO, 1991.

O tratamento biológico em sistemas combinados possui grande potencial de remoção de material orgânico do afluente, onde o anaeróbio remove uma fração da matéria carbonácea e atua como um tanque de equalização, reduzindo as oscilações na demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e resultará em diminuição da capacidade de aeração necessária ao pós-tratamento aeróbio (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

SOUZA (1996) avaliou um sistema combinado de reator UASB anaeróbio seguido de reator aeróbio em batelada seqüencial, para tratamento de esgoto doméstico. O sistema mostrou uma eficiência de 95% na remoção de matéria orgânica, sendo o reator aeróbio responsável pela oxidação da matéria orgânica remanescente e nitrogênio amoniacal.

Os resultados do estudo de SINGH & VIRARAGHAVAN (2003) mostram que o sistema proposto por um reator UASB seguido de lodos ativados, para o tratamento de água residuária misturada com esgoto sanitário e efluentes industriais, foi responsável por 40 a 50% da remoção da carga orgânica. O sistema mostrou-se

60% mais econômico do que o tratamento convencional, entretanto apresentou grande aparecimento de organismos filamentosos.

A combinação de um sistema anaeróbio-aeróbio para tratamento de águas residuárias em áreas costeiras mostrou-se eficiente no processo de nitrificação do efluente. ABREU (1994) conclui que o reator UASB aliado a dois reatores biológicos aeróbios, de contato rotativo, consegue remover a carga orgânica especialmente nas regiões costeiras, com um tempo de detenção hidráulica bastante longo.

OLIVEIRA & BLUND (2003) estudaram reatores em bateladas seqüenciais, no tratamento de esgoto sanitário sintético. Os reatores apresentaram eficiência de 95%, 99% e 99%, na remoção de DQO, nitrificação e desnitrificação, respectivamente.

CALLADO & FORESTI (2001) avaliaram o desempenho de um sistema composto por três reatores em bateladas seqüenciais, formando um sistema anaeróbio/aeróbio anaeróbio, para tratar esgoto doméstico. Os reatores tinham a função de remoção da matéria orgânica carbonácea e amonificação do efluente; promover a nitrificação e remoção do fosfato e promover a desnitrificação, respectivamente. O sistema mostrou eficiência de 90% para remoção de DQO, e 85% de remoção de fósforo.

LOPES & CAMPOS (2000) operaram um sistema anaeróbio/aeróbio pra tratar esgoto doméstico. O sistema composto por dois reatores mostrou-se eficiente na remoção de DQO de 89%, com tempos de detenção hidráulica de 8 h e 6 h, respectivamente.

O sistema combinado de reator UASB seguido de filtro biológico aeróbio de fluxo ascendente, tratando efluente industrial, proposto por LACALLE et al. (2000), mostrou-se eficiente com remoção de 98% de matéria orgânica e 91% de nitrogênio total. Os melhores resultados obtidos no sistema foram com tempo de detenção hidráulica de 3,3 horas e 1, 3 dias respectivamente.

KIELING (2004) operou um sistema de quatro reatores, sendo o primeiro anaeróbio seguido por três aeróbios em paralelo tratando esgoto sanitário sintético. O sistema apresentou eficiência média de remoção de DQO e SST superiores a 80% e eficiência de nitrificação de 80%.

Para DROSTE & MASSÉ (1995) o uso de reatores seqüenciais em sistemas combinados pode promover a oxidação carbonácea, a nitrificação, a desnitrificação e a remoção biológica do fósforo. Assim torna-se uma opção viável e eficiente para o tratamento de resíduos industriais.

2.10. Remoção de Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento extremamente importante, podendo aparecer de diversas formas decorrentes da ação de microrganismos, desde nitrogênio orgânico, amônia, até formas mais oxidadas como nitrito e nitrato (KIPNIS *et al*, 1978; REED, 1972; PAGANINI, 1997).

ATLAS *et al.* (2002) identificaram que plantas, animais, e a maioria dos microrganismos requerem formas combinadas de nitrogênio para incorporação intracelular, no entanto a fixação de nitrogênio é restrita a uma pequena quantidade de microrganismos como *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*, *Pseudomonas* e associações simbióticas.

O nitrogênio presente no esgoto doméstico está combinado sob a forma de proteína e uréia, onde as bactérias, através da oxidação biológica, transformam o nitrogênio presente em amônia, nitrito, e nitrato.

Os nitritos são muito instáveis no esgoto e oxidam-se facilmente para a forma de nitratos. Sua presença raramente excede 1,0 mg/L. Já os nitratos são a forma final de uma estabilização e podem ser utilizados por algas ou outras plantas para sintetizar proteínas. A decomposição de proteínas pela ação das bactérias forma o nitrogênio amoniacal, completando o ciclo (PESSOA & JORDÃO, 1982).

Estudos de NAMOUR (1998) com efluentes de estações de tratamento anaeróbico de esgoto sanitário, mostram valores médios obtidos de concentração de nitrogênio amoniacal próximos a 30 mgN.L^{-1} , para nitrogênio orgânico 17 mgN.L^{-1} , menor que $0,4 \text{ mgN.L}^{-1}$ para nitrato e $0,03 \text{ mgN.L}^{-1}$ para nitrito.

2.10.1 Amonificação

Amonificação é o processo pelo qual os microrganismos são capazes de converter nitrogênio orgânico em amônia, podendo ocorrer em ambientes aeróbios ou anaeróbios ATLAS *et al.* (2002)

A liberação de amônia, proveniente de composto orgânico como uréia, pode ser demonstrada através da reação:



As principais formas de nitrogênio presentes em águas residuárias domésticas são o nitrogênio orgânico e amoniacal, usualmente medidos como nitrogênio Kjeldahl total (NTK). GUERRERO *et al.* (1997) descrevem o equilíbrio entre o íon amônio e a amônia através da reação:



Onde: NH_3 = concentração de amônia ($\text{mg.N.NH}_3\text{.L}^{-1}$)

NH_4^+ = concentração de amônio ($\text{mg.N.NH}_4\text{.L}^{-1}$)

A forma do N-amoniacal depende do pH do meio, e ANTHONISEN *et al.* (1976) afirma que é possível determinar o equilíbrio do íon amônio e a amônia livre através da Equação a seguir:

$$(\text{NH}_3) = \frac{(\text{NH}_3 + \text{NH}_4) * 10^{\text{pH}}}{K_a + 10^{\text{pH}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: NH_3 = concentração de amônia ($\text{mg.N-NH}_3.\text{L}^{-1}$)

NH_4 = concentração de amônio ($\text{mg.N-NH}_4.\text{L}^{-1}$)

$(\text{NH}_3 + \text{NH}_4)$ = amônia total como N (mg.N.L^{-1})

$K_a = e^{(6344/273+t)}$

t= temperatura (°Celsius)

Estequiometricamente, para cada mol de nitrogênio orgânico hidrolisado há consumo de 1 mol de próton hidrogênio (H^+). Ou seja, ocorre a produção de 50 g de alcalinidade, na forma de CaCO_3 , por mol (14 g) de N amonificado (Van HAANDEL & MARAIS, 1999).

2.10.2 Nitrificação

O processo de nitrificação ocorre na presença de oxigênio e envolve a conversão do íon amônia, através de reação enzimática em nitritos e nitratos. A oxidação do íon amônia é feita através da ação de bactérias do gênero *Nitrosomonas* (*N. europaea* e *N. monocella*), e a oxidação de nitritos a nitratos é feita através de bactérias do gênero *Nitrobacter* (*N. agilis* e *N. winogradskyi*) (PAINTER, 1970).

Os microrganismos envolvidos neste processo são praticamente quimioautotróficos, utilizam-se da energia gerada na nitrificação para sintetizar as substâncias orgânicas. A nitrificação é favorecida pela presença de oxigênio e alcalinidade suficiente para neutralizar os íons de hidrogênio produzidos durante o processo de oxidação (BITTON, 1994).

Durante a oxidação aeróbia da amônia, ocorre a formação de óxidos de nitrogênio, NO e N_2O , que possuem efeito regulador no metabolismo de bactérias nitrificantes (CAMPOS et al, 2003).

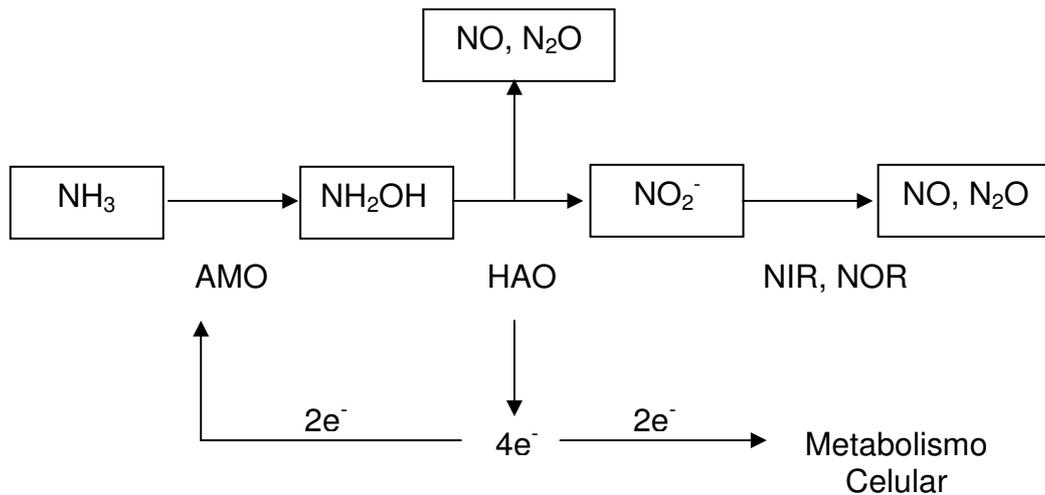
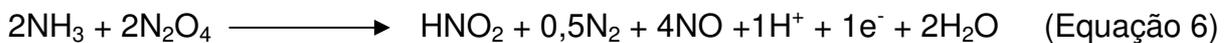
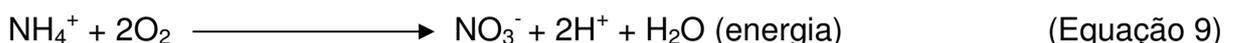


Figura 9. Processo de oxidação aeróbia da amônia
 Fonte: Arp & Stein, 2003

A oxidação anaeróbia do amônio consiste na substituição do oxigênio por óxidos de nitrogênio, como NO_2 , NO , e o N_2O_4 . Porém, ambos os processos possuem, como reação global, caracterizada pelo consumo de oxigênio e liberação de prótons H^+ , consumindo alcalinidade (SCHMIDT & BELZER, 1984).



Segundo METCALF & EDDY (1991) a representação esquemática das reações bioquímicas que ocorrem no processo de nitrificação pode ser representada pelas equações abaixo:



Verifica-se que na oxidação do íon amônia há produção de acidez. Por estequiometria, para cada mol de NH_4^+ oxidado há produção de 2 moles de próton hidrogênio (H^+). Isto significa que ocorre consumo de 100 g de alcalinidade, na forma de CaCO_3 , por mol (14g) de N nitrificado e, se não for fornecido concentração

suficiente de alcalinidade, ocorrerá redução do pH, causando inibição do processo (Van HAANDEL & MARAIS, 1999).

FORD et al. (1980) e HENZE (1997) relatam que a faixa de pH ideal para a formação de nitrito e nitrato deve ser superior a 6,5. Porém as bactérias nitrificantes possuem habilidade de adaptação em pH entre 6,5 e 9,0, sem que o processo de nitrificação seja afetado.

Dentre os fatores que interferem no processo de nitrificação, pode-se destacar a temperatura, pH, oxigênio dissolvido, presença de substâncias tóxicas ou inibidoras, e alcalinidade. O processo também é afetado pela concentração de amônio (NH_4^+), especialmente sob condições alcalinas, podendo acarretar o acúmulo de nitrito a níveis tóxicos (VON SPERLING, 1997; METCALF E EDDY, 1991). No entanto os organismos nitrificantes também são sensíveis às baixas concentrações de nitrogênio inorgânico, provocando um efeito limitador sobre o crescimento das bactérias do gênero *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*. (PAINTER, 1970)

Segundo HENZE (1997) a faixa ideal de temperatura para o crescimento das bactérias nitrificantes, encontra-se entre 30°C e 35°C. Em temperaturas abaixo de 4°C ocorre o baixo crescimento das bactérias.

A velocidade máxima do processo de nitrificação ocorre em concentrações de oxigênio dissolvido maiores que 2 mg/L. Entretanto, se a concentração de oxigênio estiver menor que 0,5 mg/L, ocorre acumulação de nitrito e aumento da taxa de crescimento das bactérias nitrificantes, assim, o sistema passa a ser limitante diminuindo ou até interrompendo processo de nitrificação. (SURAMPALLI et al. 1997)

O efeito da concentração de OD sobre a taxa de crescimento específica pode ser representado pela cinética de Monod. (VON SPERLING, 1997):

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \frac{\text{OD}}{k + \text{OD}} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde: μ = taxa de crescimento específico das bactérias nitrificantes (d^{-1})

$\mu_{\text{máx}}$ = taxa de crescimento específico máxima (d^{-1})

OD = concentração de oxigênio dissolvido no reator (mg/L)

K = coeficiente de saturação para o oxigênio (mg/L)

METCALF & EDDY (1991) indicam o valor de K_o com sendo igual a 1,3 mg/L. Na literatura, o coeficiente de saturação para o oxigênio mostra-se entre 0,3 e 2,0 mgO₂/L.

Segundo BASHARAT & MARTIN (2004) sistemas nitrificantes operados com baixa concentração de oxigênio dissolvido, ocorre acumulação de nitrito e aumenta a velocidade de crescimento das bactérias da nitrificação (gênero *Nitrossomonas*), indicando que as bactérias responsáveis pela nitratação (gênero *Nitrobacter*) são mais sensíveis às baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

2.10.3 Desnitrificação

A desnitrificação é um processo de redução do nitrato para óxido nitroso e para nitrogênio gasoso, catalisada por microrganismos heterótrofos e autótrofos. Ocorre em condições anóxicas e na presença de doadores de elétrons específicos, como matéria orgânica, compostos reduzidos de enxofre ou hidrogênio molecular.

O processo de desnitrificação pode ocorrer devido à atividade de diversas espécies de bactérias desnitrificantes ou desnitrificantes parciais, comumente encontradas nos sistemas de tratamento de esgotos, como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Miicrococcus*, *Acinetobacter* (EISENTRAEGER *et al.*, 2001).

Nem todos os microrganismos, classificados como desnitrificantes, podem executar toda a rota metabólica, desde o nitrito até o N₂. Alguns microrganismos são capazes de executar apenas uma parte do metabolismo, a partir de um dos compostos iônicos de nitrogênio (nitrito ou nitrato) para um dos compostos gasosos

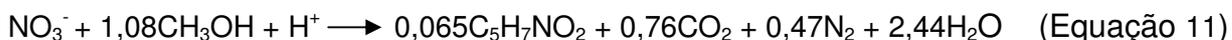
(NO, N₂O ou N₂), sendo estes organismos identificados como desnitrificantes parciais. Além disso, alguns organismos são capazes, apenas, de reduzir nitrato para nitrito, sendo referidos como redutores de nitrato (BOTHE et al., 2000).

VAN HAANDEL & MARAIS (1999), definem quatro condições básicas para que o processo de desnitrificação se desenvolva:

- Presença de nitrato (ou nitrito);
- Ausência de oxigênio dissolvido;
- Massa bacteriana capaz de aceitar nitrato (ou nitrito) como aceptor de elétrons;
- Presença de um doador de elétrons adequado (fonte de energia).

Na desnitrificação heterótrofa, a presença de um doador de elétrons é essencial para a redução de nitrato. O doador de elétrons pode ser obtido por meio da adição de uma fonte externa de carbono, de material orgânico presente nas águas residuárias, ou de uma combinação deles. A respiração endógena das bactérias desnitrificantes pode ser também utilizada como fonte de carbono, mas a velocidade de reação é muito baixa.

A cinética da desnitrificação pode ser descrita pela expressão de Monod, onde a redução do nitrato pode ser uma reação de ordem zero se a fonte de carbono não for um fator limitante (HENZE, 1997). A reação global de desnitrificação pode ser dada através da equação:



Percebe-se que neste processo, cada mol de nitrato reduzido consome um mol de próton (H⁺) e forma 0,47 mol de N₂. Ou seja, ocorre a produção de 50 g de alcalinidade, na forma de CaCO₃, por mol (14 g) de N reduzido na forma de nitrato.

Alguns fatores ambientais e operacionais podem influenciar na taxa e na eficiência do processo de desnitrificação. (Tabela 7)

Tabela 7. Fatores que influenciam o processo de desnitrificação

Parâmetros			Literatura
pH	Oxigênio Dissolvido mg.L ⁻¹	Temperatura °C	
7-9	Ausência	35	HENZE et al.(1997)
6,5-8	-----	10-30	SURAMPALLI et al. (1997)
7-7,5	≤ 0,2	7-40	VAN RAANDEL (1999)
7,5	-----	30	JIANPING et al. (2003)

Segundo EPA (1993), a concentração de nitrato superiores a 1 ou 2 mgN-NO₃⁻L, em esgotos sanitários, tem pouca influência sobre a taxa de desnitrificação.

FURUMAI *et al.* (1996), em estudos com água residuária sintética de coqueira, observaram a necessidade de manutenção da concentração mínima de 10 mgN-NO₃⁻/L e 15 mgN-NO₃⁻/L, respectivamente, para não haver acúmulo de fenol no reator anóxico e, conseqüentemente, redução na taxa de desnitrificação ou ainda a inibição do processo desnitrificante.

Estudos realizados por CARLSON & INGRAHAM (1983) mostram que o oxigênio dissolvido tem efeito inibitório sobre a desnitrificação. Verificaram a remoção de 100% de nitrato à concentração de oxigênio dissolvido igual a zero, enquanto que para concentração de oxigênio dissolvido igual a 0,2 mgO₂/L, a desnitrificação obtida não foi significativa.

SANTOS & WIESNER (1997) afirmam que a faixa favorável de pH para a desnitrificação é de 7,5 a 8,5 e que a conversão de nitrato para nitrito é menos sensível a quedas de pH do que a conversão de nitrito a nitrogênio gasoso.

Além do pH, a temperatura é um fator fundamental para que ocorra a desnitrificação, visto que a taxa de desnitrificação aumenta com o aumento da temperatura até um valor ótimo de 40 °C. (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Para a EPA (1993), a presença de substâncias inibidoras ou tóxicas também pode influenciar a taxa do processo de desnitrificação. Bactérias nitrificantes são mais sensíveis à presença de substâncias tóxicas, do que as bactérias heterotróficas responsáveis pela desnitrificação, caso haja a presença de tais substâncias, a desnitrificação não deverá ocorrer, devido à inibição da nitrificação.

2.11. Toxicidade em sistemas biológicos

Toxicidade é definida como um efeito adverso, letal ou não, sobre o metabolismo bacteriano.

"Durante décadas difundiu-se o conceito errôneo de que os processos anaeróbios seriam extremamente sensíveis a cargas tóxicas e que provocariam a morte da biota, e, conseqüentemente, o colapso dos reatores, na seguinte seqüência de eventos: exposição das metano-bactérias a agentes tóxicos, acúmulo gradativo de ácidos voláteis e abaixamento do pH". FORESTI (1993)

Os compostos tóxicos podem ter diferentes efeitos sobre as bactérias, podem ser bactericida quando estas não se adaptam a determinadas concentrações do tóxico e bacterostático quando se adaptam a determinadas concentrações de tóxico.

Segundo WOOLARD & IRVINE (1995), altas concentrações de sal podem romper membranas celulares e perturbar as funções metabólicas dos microrganismos, reduzindo a eficiência de remoção da matéria orgânica.

O alto teor de salinidade no afluente pode reduzir a eficiência de remoção de matéria orgânica em sistemas biológicos, através de mudanças na força iônica do meio provocada por excesso de cátions. Além disso, pode ocorrer perda da atividade celular e plasmólise, perda de água do interior da célula para o meio prejudica o desempenho do sistema.

Concentrações elevadas de sódio, potássio, cálcio e magnésio também podem interferir nos tratamentos biológicos, através de efeitos inibitórios do processo anaeróbio (McCARTY, 1964).

A Tabela 8 mostra as concentrações desejáveis que permitem a máxima eficiência no processo; as toleradas que requerem aclimação do meio pelos microorganismos, podendo retardar o processo, e as concentrações inibitórias que retardam o processo por longos períodos.

Tabela 8. Concentrações inibitórias de sódio, potássio, cálcio e magnésio.

Cátion	Desejáveis	Toleradas	Inibitórias
Sódio (mg/L)	100 - 200	3.500 – 5.500	8.000
Potássio (mg/L)	200 – 400	2.500 – 4.200	12.000
Cálcio (mg/L)	100 – 200	2.500 – 4.500	8.000
Magnésio (mg/L)	75 - 150	1.000 – 1.500	3.000

Fonte: McCARTY, 1964.

Os microorganismos anaeróbios possuem grande capacidade de adaptação a cargas tóxicas, sendo necessário um tempo de adaptação para que suas atividades microbianas se estabilizem. Em populações não adaptadas, pode ocorrer o decréscimo da produção de metano. É importante salientar que populações adaptadas podem ser submetidas a concentrações tóxicas muito maiores que as não adaptadas.

A adaptação do microorganismo ao efeito adverso da toxina pode causar uma reorganização da capacidade metabólica dos organismos em superar o metabolismo modificado produzido pela substância tóxica. (KUGELMAN & CHIN, 1971)

KUGELMAN & CHIN (1971), após nove meses de estudo, deu partida nos filtros anaeróbios termofílicos alimentados com água residuária contendo concentrações de sódio de 8.500 mg/L. As elevadas concentrações de sódio resultaram na perda da capacidade de produção de polissacarídeos extracelulares, e no crescimento disperso dos microorganismos.

Para RINZEMA *et al.* (1988), a concentração máxima de sódio, permitida em digestores anaeróbios depende de fatores como: efeitos antagônicos e sinérgicos, causado pela presença de outros cátions e diferença na sensibilidade entre os microorganismos.

Estudos de VYRIDES & STUCKEY (2007) mostram que reatores seqüenciais submetidos a concentrações de 10.000 e 20.000 mg NaCl/L tiveram elevada produção de metano com redução da inibição de 23% para 4% no primeiro reator e de 65% para 40% no segundo reator.

A adaptação do lodo a uma água residuária tóxica e a baixa relação entre substrato e biomassa utilizada em ensaios contínuos podem interferir na concentração limite de Na⁺ em sistemas anaeróbios (FEIJOO *et al*, 1995).

O lodo deve ser exposto a concentrações subtóxicas da água residuária; uma vez que a adaptação tenha sido estabelecida, se aumenta gradualmente a concentração da água residuária, até que se alcance uma concentração limite ou a concentração da água residuária não diluída (ALVAREZ, *et al.*, 1998).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Esse capítulo tem como objetivo detalhar o procedimento experimental utilizado para alcançar os objetivos propostos neste trabalho. A tratabilidade dos resíduos de petróleo (água de produção) foi realizada através do uso de reatores biológicos de batelada seqüencial, sendo um anaeróbio e outro aeróbio, ambos em escala de bancada.

A metodologia aplicada para o desenvolvimento do estudo de tratamento de água de produção de petróleo empregando reatores em bateladas seqüenciais, esta descrita por meio da Figura 10.

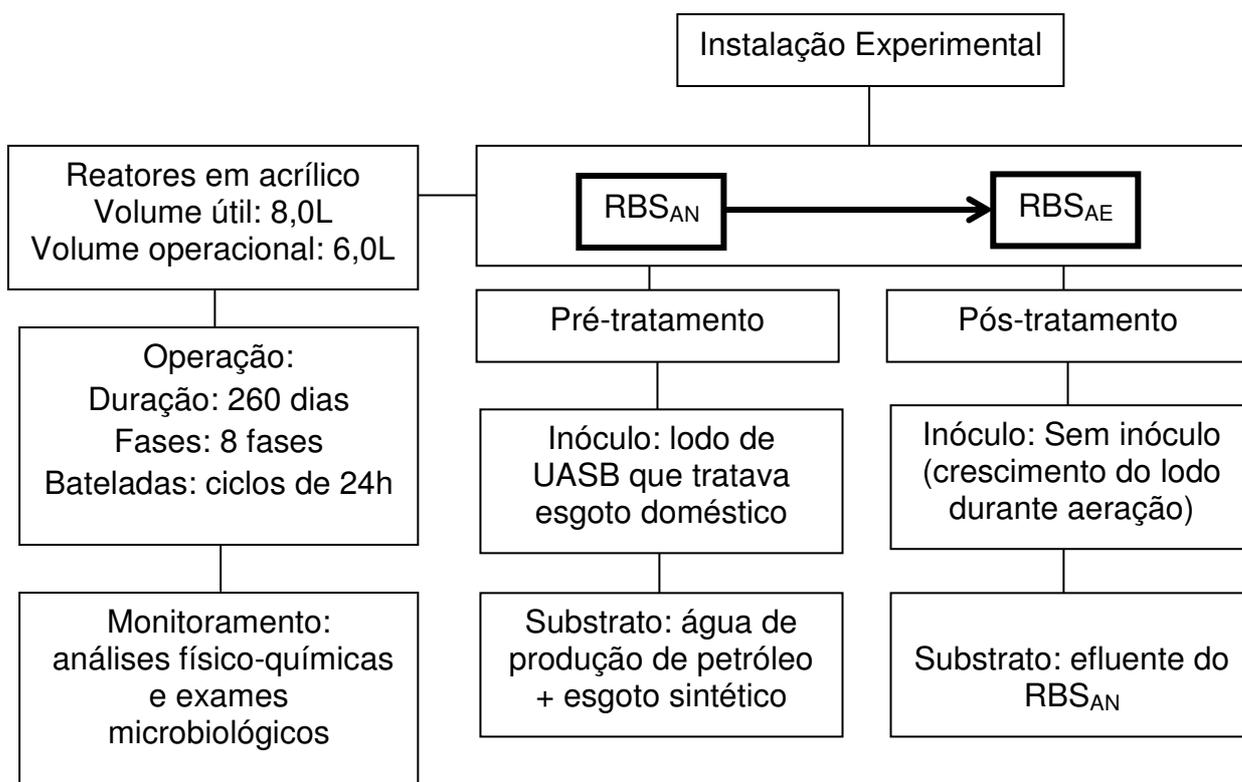


Figura 10. Quadro demonstrativo de execução da pesquisa

3.1 Descrição da Instalação Experimental

A pesquisa foi desenvolvida utilizando-se uma instalação experimental de bancada laboratorial composta por dois reatores seqüenciais em batelada, sendo um sob condição anaeróbia (RBSan) e outro sob condição aeróbia (RBSae), construídos em acrílico com 14 cm de diâmetro e 80 cm de altura.

O sistema anaeróbio era constituído por um reator com volume útil de 8,0L. No RBSan existiam quatro pontos, dois deles espaçado entre si de 12 cm, sendo o inferior destinado à alimentação ascendente do reator, ou seja, entrada de afluente bruto através de um difusor para promover melhor distribuição da massa líquida com o lodo de inóculo.

O segundo ponto era destinado à coleta de amostras e saída de efluente tratado, e o terceiro ponto dista do segundo 40 cm e é interligado, através de uma mangueira conectada a uma bomba peristáltica a um quarto ponto inferior, para recirculação do efluente, proporcionando assim, o máximo contato da matéria orgânica com o resíduo a ser tratado.

O sistema aeróbio, RBSae, era composto por dois pontos, um inferior para a entrada de efluente bruto e outro com um espaçamento de 12 cm destinado à saída do efluente tratado. A entrada do afluente era realizada pelo ponto localizado a 3 cm do fundo do reator, e o descarte pelo ponto a 14cm do fundo.

Além dos reatores seqüenciais a instalação era composta de quatro reservatórios plásticos com volume de 15L, sendo dois de alimentação (um para cada reator) e dois reservatórios de descarte de resíduos (um para cada reator), e um sistema de medição de gás por deslocamento líquido. A instalação experimental foi montada no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da UFAL.

A Figura 11 ilustra esquematicamente a instalação experimental e a Figura 12 a fotografia da referida instalação.

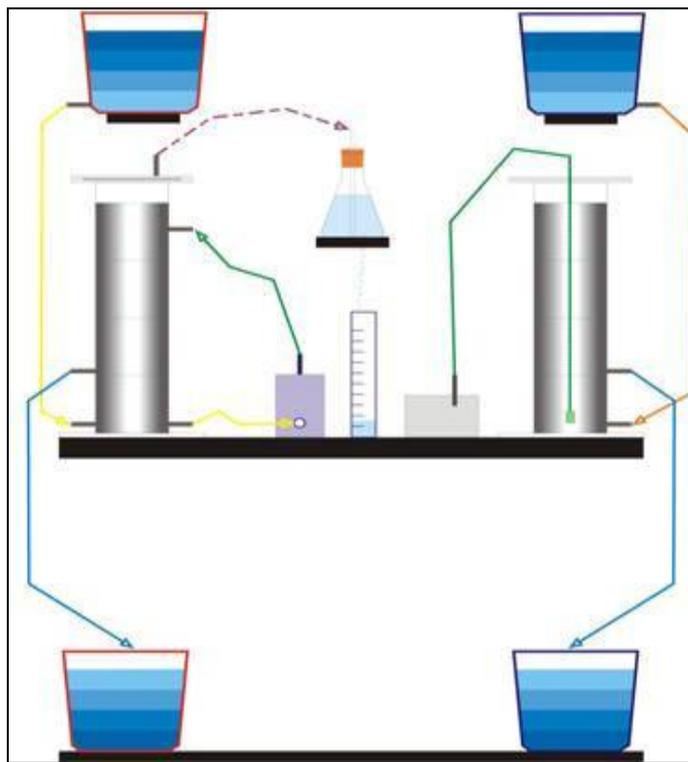


Figura 11. Esquema da instalação experimental.

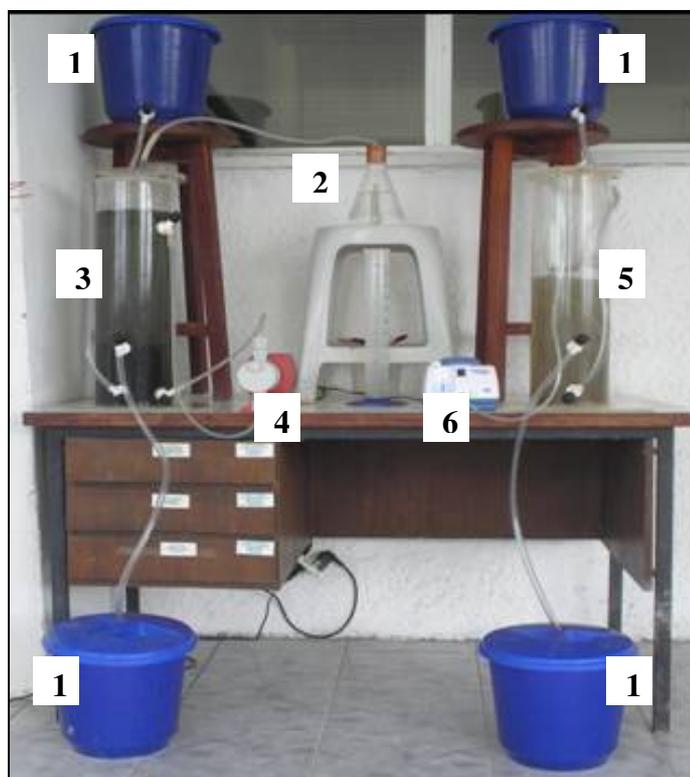


Figura 12. Fotografia da Instalação experimental

Legenda: (1) - Reservatórios; (2) - Sistema de quantificação do volume de gás; (3) - RSBan; (4) - Bomba peristáltica, (5) – RBSae, (6) soprador de ar.

3.2 Funcionamento do sistema

O resíduo foi submetido a condições anaeróbio-aeróbia, iniciando com a fase anaeróbia agitada por uma bomba de recirculação proporcionando o contato da biomassa com a massa líquida durante todo o período de reação, seguida de pós-tratamento em reator aeróbio continuamente agitado com aerador.

Os reatores operaram com ciclos de 24 horas em quatro fases distintas por ciclo: enchimento (0,25h), reação (22,5h), sedimentação (1h) e descarte (0,25h). Não foi usado dispositivo de controle para temperatura, ou seja, o sistema foi operado à temperatura ambiente ($\pm 28\text{ }^{\circ}\text{C}$), tratando 6,0L de resíduo por batelada.

A operação do sistema teve início com o enchimento do RBSan, e posteriormente o acionamento da bomba peristáltica para promover a recirculação do resíduo proporcionando o contato da biomassa com a massa líquida durante todo o período de reação. Concluída esta etapa, fazia-se necessária uma separação da fase líquida da sólida em suspensão, essa separação é obtida através da sedimentação no próprio reator e posteriormente o sobrenadante é descartado. Após o descarte, era dado início a um novo período de enchimento e um novo ciclo operacional do RBSan. Nesse reator foi avaliada degradação anaeróbia do resíduo sem utilização de aceptor externo de elétrons. Na Figura 13, pode-se observar o esquema básico de funcionamento deste reator.

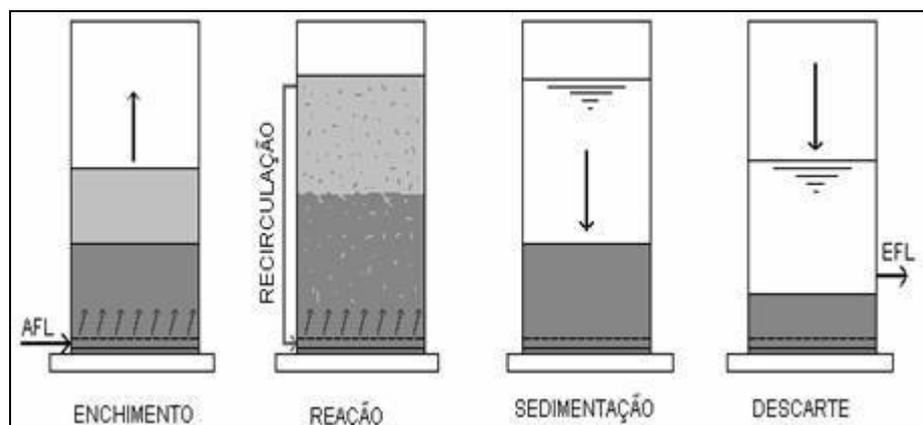


Figura 13. Ciclo Operacional do RBS_{AN}

O RBSae foi alimentado com efluente tratado do RBSan. Após o enchimento dava-se início a fase de reação com aeração/agitação do RBSae feita conectando-se o soprador de ar, por meio de uma mangueira de borracha a uma tubulação de PVC de 5mm de diâmetro, a duas pedras porosas colocadas no fundo do reator. Cessada a fase de reação, os sólidos em suspensão eram separados por sedimentação da fase líquida no próprio reator e posteriormente o sobrenadante é descartado, reiniciando o ciclo operacional. Nesse reator foi avaliada a possibilidade de se realizar a nitrificação, estudar a cinética da nitrificação e o pós-tratamento aeróbio do resíduo. A Figura 14 ilustra o ciclo operacional do RBSae.

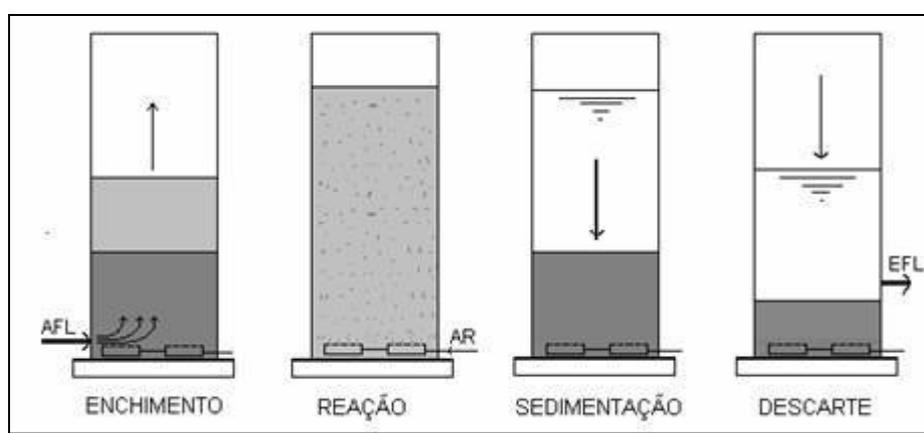


Figura 14. Ciclo Operacional do RBS_{AE}

3.3 Resíduos Utilizados

Os resíduos utilizados na pesquisa foram: esgoto sanitário sintético e água de produção, resíduo oriundo da extração de petróleo e gás.

Esgoto sanitário sintético

O substrato sintético foi preparado diariamente segundo procedimentos descritos por TORRES (1992), o qual tem composição semelhante ao esgoto sanitário doméstico. Além das características de semelhança com o esgoto doméstico, outros fatores que também contribuíram decisivamente para sua escolha foram: a eliminação do risco de contaminação do operador e a facilidade de preparo.

A composição do substrato sintético está apresentada na Tabela 9, onde são descritas as contribuições, em percentual de DQO, dos compostos orgânicos utilizados (proteínas, carboidratos e lipídeos).

Tabela 9. Composição do Substrato Sintético

Composto	% DQO	Fonte
Proteínas	50%	Fígado bovino, 50%.
Carboidratos	40%	Sacarose, 20% Amido Comercial, 60% Celulose, 20%
Lipídios	10%	Óleo de soja, 10%. (emulsionado com 3 gotas de detergente/L)
Solução de sais minerais	—	Solução de NaCl com 5,0 g/L Solução de MgCl ₂ .6H ₂ O com 1,4 g/L Solução de CaCl ₂ .2H ₂ O com 0,9 g/L

Fonte: Adaptado de TORRES, 1992.

A contribuição em proteínas foi realizada através de uma solução líquida de fígado bovino cozido em água e posteriormente triturado em liquidificador. Já os carboidratos foram obtidos através da adição de sacarose, amido comercial e celulose. E os lipídeos com adição de óleo de cozinha à base de soja.

Além destes compostos, foi adicionado 200 mg/L de bicarbonato de sódio, visando à manutenção do pH nos reatores durante a realização da pesquisa, para que o mesmo permanecesse dentro da faixa considerada ideal para o crescimento dos grupos microbianos empregados.

O substrato foi preparado uma vez por dia, em baldes plásticos à temperatura ambiente utilizando-se água do sistema de abastecimento em volume suficiente para alimentar o reator durante um ciclo. A Tabela 10 apresenta as concentrações utilizadas para preparo de 6 litros de substrato sintético com DQO de cerca de 1000 mg/L.

Tabela 10. Composição do Substrato Sintético para cerca de 1.000 mg/L de DQO.

Composto Orgânico	Concentração
Extrato de carne (fígado bovino liquefeito)	12 mL
Sacarose	0,108 g
Amido comercial	0,336 g
Celulose	0,123 g
Óleo de soja emulsionado com detergente	0,153 g
Bicarbonato de sódio	0,30 g

O esgoto sintético foi caracterizado em termos de óleos e graxas, sólidos totais, fixos, voláteis, pH, alcalinidade, amônia, nitrito, nitrato, cloretos e DQO conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995*.

Água de produção

O resíduo a ser tratado, água de produção, foi adquirido na Unidade de Processamento de Petróleo – UNSEAL, localizada a 36 km de Maceió, na cidade de Pilar, no estado de Alagoas (Figura 15).



Figura 15. Localização da cidade de Pilar/AL

Fonte: © 2008 Google - Dados cartográficos © MapLink/Tele Atlas, Europa Technologies

A água de produção *in natura* foi coletada diretamente da saída da caixa API (separadora de água e óleo), onde o efluente não continha adições de produtos químicos e/ou outros efluentes da estação evitando possíveis interferentes. A Figura 16 ilustra o fluxograma da planta da UNSEAL, destacando o ponto de coleta.

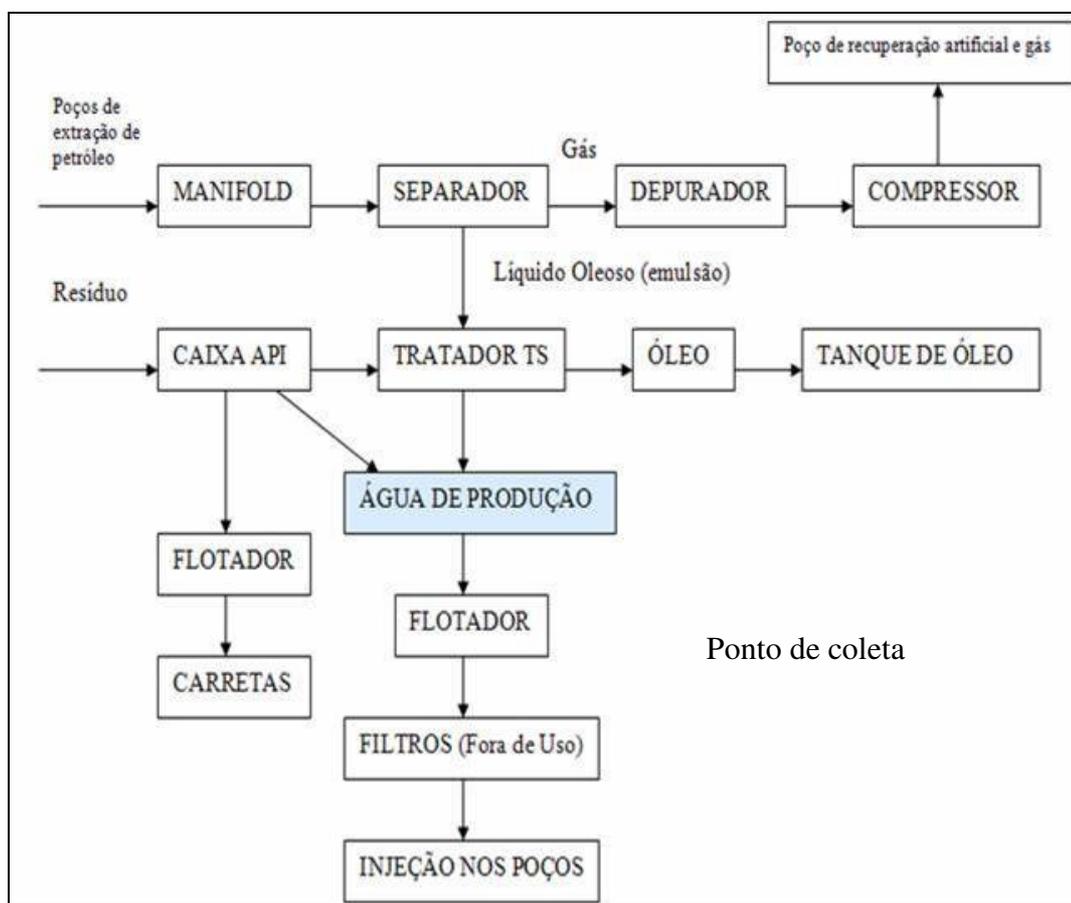


Figura 16. Fluxograma da planta – UNSEAL/Pilar

O resíduo (água de produção) foi coletado periodicamente de acordo com a necessidade do experimento, em alíquotas de 15 a 20 litros e armazenado de forma adequada com refrigeração (geladeira) para garantir uniformidade na composição do produto. Foi realizado um total de 6 coletas, no período de fevereiro a novembro de 2008, a qual foi caracterizada em termos de óleos e graxas, sólidos totais, fixos, voláteis, pH, alcalinidade, sulfatos, amônia, nitrito, nitrato, DQO, turbidez, cor aparente e cloretos, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995*.

A Figura 17 mostra a unidade UNSEAL/Pilar e a Figura 18 mostra fotografia das bombas de recalque de água de produção na Unidade, destacando as incrustações salinas devido ao alto teor de salinidade dos resíduos.



Figura 17. Unidade UNSEAL/Pilar.



Figura 18. Incrustações salinas.

3.4 Lodo de Inóculo

Para a partida do RBSan foi utilizado 1,0 L de lodo proveniente de um reator UASB da Estação de Tratamento de Esgotos do bairro da Mangueira, localizado em Recife / PE, e operado pela Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

Durante os procedimentos de inoculação do reator, o lodo não foi submetido a nenhum tratamento prévio. O lodo de inóculo foi caracterizado através de análise de sólidos totais, fixos e voláteis, pH, potencial redox e análise morfológica, realizada com microscopia óptica comum e de contraste de fase, em microscópio Leica DME, equipado com sistema de captura de imagens através de câmara CCD 1/3” Digital color SCC-131 Samsung.

O reator aeróbio não recebeu lodo de inóculo, o efluente do reator anaeróbio, descartado depois de completado o ciclo, alimentava o RBSae, que era aerado imediatamente, favorecendo o crescimento da biomassa. O crescimento da biomassa foi acompanhado por análises de sólidos totais, fixos e voláteis e análise morfológica realizada através de microscopia óptica comum e de contraste de fase.

3.5 Operação do sistema

Inicialmente, os reatores passaram por uma etapa de partida recebendo apenas esgoto sanitário sintético em ciclos de 24 horas, com o intuito de adaptação (RBSan) e crescimento da massa microbiana (RBSae).

O sistema funcionou a temperatura ambiente sem nenhum dispositivo que controlasse esse parâmetro, mas foram monitoradas duas temperaturas, a temperatura ambiente e a temperatura dos resíduos líquidos (mistura AP+ES e efluentes dos RBSan e RBSae).

A temperatura ambiente foi monitorada por meio de um termômetro de valores mínimos e máximos instalado próximo ao sistema para que houvesse o registro da temperatura e a temperatura dos resíduos foi monitorada por meio de um termômetro digital mergulhado no resíduo imediatamente após a sua coleta.

Os reatores funcionaram sob as mesmas condições e com os mesmos ciclos operacionais, em oito etapas, chamadas de fases. Cada fase ocorreu um acréscimo de porcentagem de água de produção no efluente de entrada, conforme Figura 19.

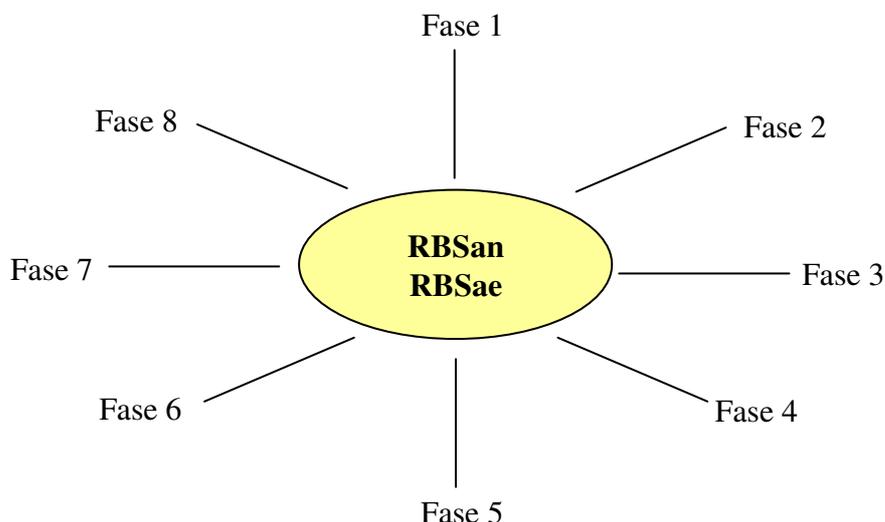


Figura 19. Fluxograma das etapas experimentais dos reatores biológicos

- Fase 1:** Fase de partida, onde o sistema foi alimentado com esgoto sanitário sintético, para adaptação do lodo anaeróbio e crescimento do lodo aeróbio. Teve duração de 28 dias, onde ocorreu a estabilização dos parâmetros analíticos.
- Fase 2:** O sistema foi alimentado com uma mistura de água de produção e esgoto sanitário sintético na relação 5% do volume útil de água de produção 95% de esgoto sintético. A adaptação do lodo do RBSan e estabilização dos parâmetros analíticos não ocorreram. A introdução da água de produção provocou a flotação e a instabilidade dos parâmetros no RBSan, após 51 dias de operação.
- Fase 3:** O sistema foi alimentado somente com esgoto sintético por um período de 32 dias, para que ocorresse a recuperação do lodo.

Fase 4: O sistema foi alimentado com uma mistura de água de produção e esgoto sanitário sintético na relação 1% do volume útil de água de produção 99% de esgoto sintético. A relação água de produção/egoto sintético foi realizada minuciosamente de forma a adaptar o lodo a alta salinidade do efluente. O reator atingiu o equilíbrio aparente com 36 dias.

Fase 5: Outra mistura de água de produção e esgoto sanitário sintético foi adicionada ao sistema, sendo na relação 3% do volume útil de água de produção e 97% de esgoto sintético, com duração 38 dias.

Fase 6: Introdução de 5% de água de produção para 95% de esgoto sintético, do volume útil dos reatores, o equilíbrio dos parâmetros ocorreu com 38 dias.

Fase 7: Alimentado com mistura de água de produção e esgoto sanitário sintético na relação 8% de água de produção e 92% de esgoto sintético, com duração de 33 dias, quando atingiu o equilíbrio aparente.

Fase 8: Acréscimo de 10% de água de produção na mistura com esgoto sanitário sintético. Esta fase teve duração 42 dias, sem que os parâmetros analíticos atingissem o equilíbrio aparente.

A diluição da água de produção com o esgoto sintético ocorreu de forma gradativa, a fim de evitar a inibição da atividade anaeróbia devido à alta taxa de salinidade da água de produção, e uma possível sobrecarga orgânica tóxica do sistema, causada por componentes de difícil degradação presentes no resíduo. Além disso, o aumento gradativo do resíduo pode favorecer a adaptação da massa biológica.

3.6 Monitoramento do sistema

No decorrer do experimento após o tempo de reação de 22,5 horas, a agitação dos reatores era cessada por 1h para sedimentação da biomassa e então, por gravidade era retirado o sobrenadante.

Para analisar, avaliar e controlar o desempenho dos reatores foi realizado uma coleta do afluente e efluente, e efetuadas as seguintes análises: pH; alcalinidade parcial, intermediária e total; DQO; cloretos; óleos e graxas; nitrogênio amoniacal; nitrito; nitrato; sulfato; sólidos voláteis, fixos e totais. A Tabela 11 mostra os respectivos métodos de determinação e freqüência de análise, do afluente e efluente dos reatores.

Tabela 11. Parâmetros analisados nos reatores biológicos.

Parâmetro	Método	Freqüência
pH	Potenciométrico	Semanal (1x)
Alcalinidade parcial (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Semanal (1x)
Alcalinidade intermediária (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Semanal (1x)
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Semanal (1x)
Oxigênio dissolvido (mg OD/L)	Potenciométrico	Semanal (1x)
DQO (mg O ₂ /L)	Espectrofotométrico	Semanal (1x)
Cloretos (mg/L)	Titulométrico	Semanal (1x)
Sulfato (mg/L)	Espectrofotométrico	Semanal (1x)
Sódio (mg/L)	Espectrofotométrico	Quinzenal (1x)
Cálcio	Espectrofotométrico	Quinzenal (1x)
Potássio	Espectrofotométrico	Quinzenal (1x)
Óleos e graxas	Espectrofotométrico	Quinzenal (1x)
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH ₄ ⁺ /L)	Titulométrico	Semanal (1x)
Nitrito (mgN-NO ₂ ⁻ /L)	Espectrofotométrico	Semanal (1x)
Nitrato (mgN-NO ₃ ⁻ /L)	Espectrofotométrico	Semanal (1x)
Sulfato	Espectrofotométrico	Semanal (2x)
ST, SF e SV (mg/L)	Gravimétrico	Semanal (1x)
ST, SF e SV (mg/L) do licor	Gravimétrico	Semestral

Legenda: DQO – Demanda Química de Oxigênio; ST – Sólidos Totais; STF – Sólidos Totais Fixos; STV – Sólidos Totais Voláteis.

Os trabalhos analíticos foram efetuados, em sua maioria no Laboratório de Saneamento Ambiental do Centro de Tecnologia da UFAL (LSA/CTEC). As análises de fenóis, óleos e graxas, sódio, cálcio e potássio não puderam ser realizados no LSA e foram desenvolvidos no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Vale ressaltar que as análises de fenóis foram realizadas apenas na fase operacional 5 (com 3% de água de produção) e fase 6 (5% de água de produção).

Devido à elevada concentração de cloreto no resíduo tratado, as análises de DQO foram realizadas segundo metodologia proposta por FREIRE e SATANNA JR. (1998), por meio de digestão com refluxo fechado a 150 °C durante duas horas com aumento da concentração de sulfato de mercúrio na solução digestora, passando de 33,3 g/L HgSO₄, para 66,6 g HgSO₄, e utilizando-se o método espectrofotométrico com leitura no comprimento de onda de 620nm. Através da confecção da nova curva KHP semelhante à proposta no método original, obteve-se $R^2 = 0,9985$. O coeficiente de correlação mostrou-se próximo a 1, indicando que o aumento de sulfato de mercúrio (HgSO₄) não afetou a linearidade da curva.

A determinação das concentrações de nitrogênio na forma de nitrato foi realizada segundo metodologia proposta por MACKERETH et. al. (1978). O nitrato é quantitativamente reduzido a nitrito através de cádmio amalgamado, e então complexado por sulfanilamida e bi cloridrato de n-1 naftil etilenodiamina, formando um composto nitrogenado altamente róseo. Este método foi descrito inicialmente por MORRIS & RELUY (1963) e modificado por MACKERETH et. al. (1978) com amostras pré-filtradas em membranas de fibra de vidro com diâmetro de poros igual a 0,45µm.

Para a determinação do nitrogênio na forma de nitrito utilizou-se o método BENDSCHNEIDER & ROBINSON (1952), determinação seguindo GOLTERMAN et al. (1978). O método baseia-se na reação do nitrito em meio ácido através de reagentes como a sulfanilamida e o bi cloridrato de n-1 naftil etilenodiamina, formando um composto colorido róseo. Após a reação utilizou-se o espectrofotômetro em comprimento de onda de 543nm. As amostras foram pré-filtradas em membranas de fibra de vidro com diâmetro de poros igual a 0,45µm.

As concentrações de alcalinidade foram medidas por titulação direta, segundo metodologia descrita por RIPLEY *et al.* (1986). Os demais exames e análises realizadas durante a pesquisa foram conduzidos preferencialmente, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995*.

Na fase 8, foi estimada também a taxa de consumo de oxigênio, através do método clássico para medição da taxa de respiração ou taxa de consumo de oxigênio (TCO), descrito por SEBASTIAN et al (1998). O lodo do RBSae foi aerado até que a concentração de OD atingisse o valor máximo de aeração. Após atingir tal valor, a aeração foi interrompida e a diminuição da concentração de OD, medida em função do tempo.

Os valores máximo e mínimo foram definidos como 7,0 e 1,0 mgO₂/L, respectivamente. A concentração de oxigênio dissolvido foi estimada em intervalos de 10s, com temperatura inicial de 29,9°C e temperatura final de aeração de 24,9°C. A taxa de consumo de oxigênio foi calculada através da declividade da curva durante a diminuição da concentração de OD.

3.7 Avaliação da biomassa dos reatores

A avaliação do lodo biológico acumulado nos reatores foi baseada na concentração de sólidos voláteis (SV), considerando-se que valores crescentes de SV correspondem a concentrações mais elevadas de microrganismos ativos; com amostra de lodo coletadas na fase 1 (sem AP) e na fase 8 com 10 % de AP do lodo dos reatores (RBSan e RBSae), conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995*.

Para o RBSan foram realizadas microscopia óptica de contraste de fase e avaliação de número mais provável (NMP); na fase 1 (sem AP), fase 6 (5% de AP) e fase 8 quando se utilizou 10% de água de produção. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Biologia da UNICAMP em Campinas/SP, pela bióloga doutoranda Maria Carolina Grassi Barros.

A estimativa do Número Mais Provável (NPM) foi realizada segundo o método descrito por SCHIMIDT & BELZER (1984), para amostras de efluente sanitário doméstico.

Para a preparação das amostras, foram misturados em frascos de vidro, 20ml do licor misto com uma gota da substância Tween e pérolas de vidro, durante cinco minutos. Posteriormente adicionou-se 9 ml do meio de cultura e CaCO_3 , para que ocorresse o tamponamento da solução, em cada um dos cinco tubos de ensaio utilizados para cada amostra do efluente.

Os tubos foram autoclavados a uma temperatura de 120°C e incubados por um período de 15 dias a 30°C.

Para o RBSae foram realizados, no LSA/UFAL, exames de microscopia óptica de contraste de fase, nas etapas operacionais 1 (sem AP), 6 (5% de AP) e 8 (10% de AP) segundo metodologia proposta por ARAUJO (1995).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização analítica dos parâmetros físicos e químicos propostos para o monitoramento dos reatores neste estudo. Logo após, são apresentados e discutidos os resultados dos testes microbiológicos, e a estimativa celular (NMP) para o reator anaeróbio.

4.1 Caracterização dos resíduos tratados

Esgoto sanitário sintético

O esgoto sintético (ES) foi caracterizado em termos de sólidos totais, fixos e voláteis, pH, DQO, alcalinidade e nitrogênio amoniacal cujos valores médios estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores médios da caracterização do esgoto sintético.

Parâmetros	Média
pH	7,1
DQO	1.100 mg/ L
Alcalinidade parcial	81,33 mg CaCO ₃ /L
Alcalinidade Intermediária	28,42 mg CaCO ₃ /L
Alcalinidade Total	109,75 mg CaCO ₃ /L
Nitrogênio amoniacal	14,51 mg N-NH ₄ ⁺ /L
Sólidos Totais	986 mg/L
Sólidos Fixos	604 mg/L
Sólidos Voláteis	382 mg/L

As concentrações dos parâmetros avaliados, apresentados na Tabela 12, foram coerentes com os esperados pela metodologia de preparo, indicando, esgoto com características típicas de doméstico de concentração media (alcalinidade e nitrogênio amoniacal) a forte (DQO e sólidos).

A concentração média de nitrogênio amoniacal foi de 14,5 mg/L, que de acordo com ALEM SOBRINHO (1992) efluentes tipicamente domésticos podem apresentar concentrações de nitrogênio amoniacal entre 15 e 50 mg N/L.

Verifica-se ainda que a razão entre as concentrações de sólidos voláteis e totais do substrato sintético (SV/ST) era de 0,38 mostrando que 38% do substrato era orgânico. A Figura 20 ilustra o aspecto físico do substrato sintético.



Figura 20. Esgoto Sintético

Água de produção

A água de produção apresentou coloração escura e odor característico. Observou-se também que as fases óleo e água não são bem definidas, porém não se trata de uma amostra completamente emulsificada. A Figura 21 ilustra o aspecto físico desse resíduo.



Figura 21. Água de Produção

A água de produção foi caracterizada, no laboratório da UFPE, em termos de fenóis, óleos e graxas, sólidos totais, fixos e voláteis, pH, DQO, alcalinidade, amônio, nitrito, nitrato, e cloretos, cujos valores estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores observados na caracterização da água de produção.

Parâmetros	1º Coleta 12/02/2008	2º Coleta 03/04/2008	3º Coleta 11/06/2007	4º Coleta 07/08/2008	5º Coleta 20/09/2008	6º Coleta 26/11/2008
Cloretos (mgCl-/L)	98.500	145.000	109.000	106.500	114.400	97.500
Alcalinidade Parcial (mgCaCO ₃ /L)	36	0	7,4	6,5	8,6	25,4
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	79	60	72	94	97	135
AGV (mg/L)	85	21	35	45	32	193
pH	5,8	5,8	5,5	5,8	5,8	6,0
TOG (mg/L)	91	328	787	705	104	372
Nitrogênio Total (mgN/L)	101	112	189	78	41	108
N- amoniacal (mgN-H ₄ /L)	96	104	92	35	28	28
ST (mg/L)	106.474	187.596	156.604	226.761	228.048	193.085
STF (mg/L)	90.778	153.795	144.793	183.941	210.557	163.847
STV (mg/L)	15.696	33.801	11.811	42.820	17.491	29.239
DQO (mgO ₂ /L)	7.482	5.707	9.140	8.350	5.795	5.130
Cor Aparente (mgPt-Co/L)	1200	200	300	300	100	200
Cor Verdadeira (Pt-Co/L)	60	10	20	15	5	5
Turbidez (NTU)	541	472	200	399	292	285
Sulfato (mgSO ₄ ²⁻ /L)	109,0	99,4	203,7	46,8	62,0	14,7
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	38.875	37.750	55.600	43.700	47.200	35.700
Dureza Cálcio (mgCaCO ₃ /L)	30.000	30.000	36.400	37.600	39.800	29.500
Sódio (mgNa ⁺ /L)	11.000	60.500	-	-	40.000	51.900
Cálcio (mgCa ²⁺ /L)	12.000	12.000	14.560	15.040	15.920	11.800
Magnésio (mgMg ²⁺ /L)	2.164	1.891	4.673	1.492	1.809	1.514
Fenóis totais (mg/L)	0,050	0,046	0,120	0,080	0,048	0,061

Através da caracterização das amostras, pode-se observar que os valores de DQO para a água de produção da Unidade de Pilar/AL, mostram-se consideravelmente mais elevados que os citados na literatura. Observou-se valores de DQO na faixa de 5.130 a 9.140 mg/L, enquanto o máximo apresentado na literatura é de 4.600 mg/L.

Em relação à alcalinidade a bicarbonato (alcalinidade parcial), as amostras apresentaram valores baixos, chegando à nulidade na 2ª coleta. Tal fato pode estar relacionado aos baixos valores de pH, na faixa de 5,8, enquanto que na literatura tais valores permanecem na faixa de 6,8 a 7,4.

Os valores de cloretos com valores mínimo e máximo de 97.500 mg/L e 145.000 mg/L, respectivamente, nas seis amostras coletadas, apresentaram-se acima dos citados na literatura, que são valores de 5.000 a 75.000 mg/L.

4.2 Partida do sistema

A partida dos reatores para a adaptação do lodo foi monitorada em ciclos de 24h, durante 28 dias apenas com esgoto sintético. Após verificar a estabilidade aparente dos reatores, quando o reator anaeróbico atingiu eficiência média de remoção de DQO de 70%, e o RBSae de 50%, com eficiência total do sistema em cerca de 84% foi considerada que a partida já ocorrera e iniciou-se a introdução do resíduo de petróleo (AP) juntamente com o esgoto sanitário sintético (fase 2).

Na fase 2 o sistema foi alimentado com uma mistura de água de produção e esgoto sanitário sintético na relação 5% do volume útil de água de produção e 95% de esgoto sintético. No entanto a introdução da água de produção nessa proporção provocou a flotação de parte do lodo anaeróbico, e coloração esbranquiçada do lodo que permanecia no fundo do reator, com a conseqüente queda na eficiência de remoção de DQO para 49% e instabilidade dos parâmetros analisados. No entanto, a eficiência de remoção de DQO no RBSae permaneceu praticamente a mesma, variou apenas de 50% para 49%, mas a eficiência total do sistema caiu para 68%.

Após 51 dias de operação, a adição de AP foi suspensa e dado início a uma segunda partida do sistema (fase 3) no qual o mesmo foi alimentado somente com esgoto sintético. Para que ocorresse a recuperação do RBSan e restabelecimento da eficiência de remoção de DQO do sistema para 84% foram necessários 32 dias. A Tabela 14 apresenta os valores médios dos dados monitorados durante essas 3 fases.

Tabela 14. Resumo das condições médias operacionais dos reatores biológicos

Parâmetros	Fase 1			Fase 2			Fase 3		
	Afluente	RBSan	RBSae	Afluente	RBSan	RBSae	Afluente	RBSan	RBSae
pH	7,25	7,30	7,21	6,86	7,17	6,14	7,49	7,31	7,52
Temperatura	25	29	29	22,9	21,8	21,7	23,5	24,4	24,1
Cor aparente	118,98	71,61	36,44	208,66	125,29	78,68	120,19	66,95	33,27
Cor verdadeira	59,14	32,88	13,56	76,24	28,03	13,30	55,85	33,38	13,54
Alcalinid. total	138,3	127,1	64,6	133,9	151,6	76,2	138,2	124,7	53,3
N- amoniacal	12,8	19,3	8,8	38,3	50,1	14,7	19,4	27,1	10,5
DQO	980,2	296,6	149,5	1324,6	677,2	418,5	959,7	299,0	151,7
Oxigênio diss.	7,62	-	7,34	7,38	-	7,99	7,69	-	8,17

A Figura 22 ilustra a variação da concentração de DQO nestas três primeiras fases operacionais, onde se observa que devido à adição de 5% de resíduo de petróleo ao substrato sintético, na fase 2, ocorreu elevação da concentração de matéria orgânica e cloretos no afluente (mistura AP+ES), resultando numa DQO média de 1.325 mg/L, com queda na eficiência de remoção de DQO no RBSan indicando que houve sensibilidade do processo anaeróbio a adição da AP.

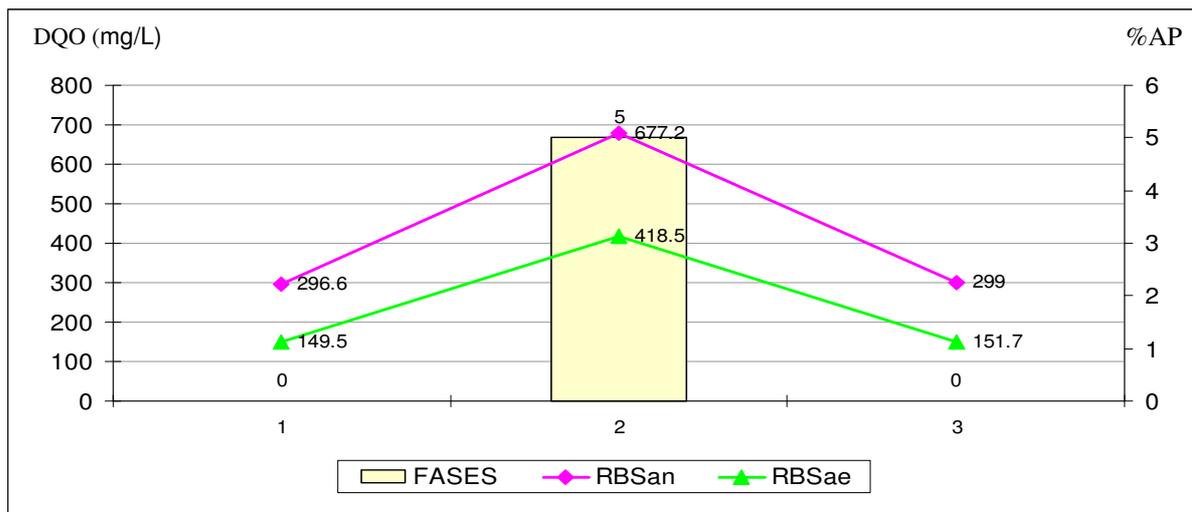


Figura 22. Variação da DQO durante as três fases iniciais

Vale ressaltar que no início da operação do sistema com água de produção (fase 2), as análises de DQO foram realizadas pelo método convencional e apresentaram resultados bastante instáveis, confirmando a hipótese da necessidade de adequação da metodologia a altas concentrações de cloretos, acima de 2.000 mg/L. A solução digestora inicialmente utilizada continha 33,3g/L de HgSO_4 , estes responsáveis pela precipitação de 3,33g/L de Cl^- . A solução digestora modificada recebeu o dobro quantidade de sulfato de mercúrio (HgSO_4), isto é 66,6g/L, para que ocorresse uma melhor precipitação dos íons cloreto (Cl^-) e conseqüentemente resultados de DQO mais confiáveis.

A Figura 23 ilustra a variação do pH nas três primeiras fases operacionais na qual se percebe que ocorreu decréscimo no pH tanto da mistura AP+ES quanto dos efluentes dos reatores, e o restabelecimento do mesmo na fase 3 quando foi suspensa a adição de água de produção.

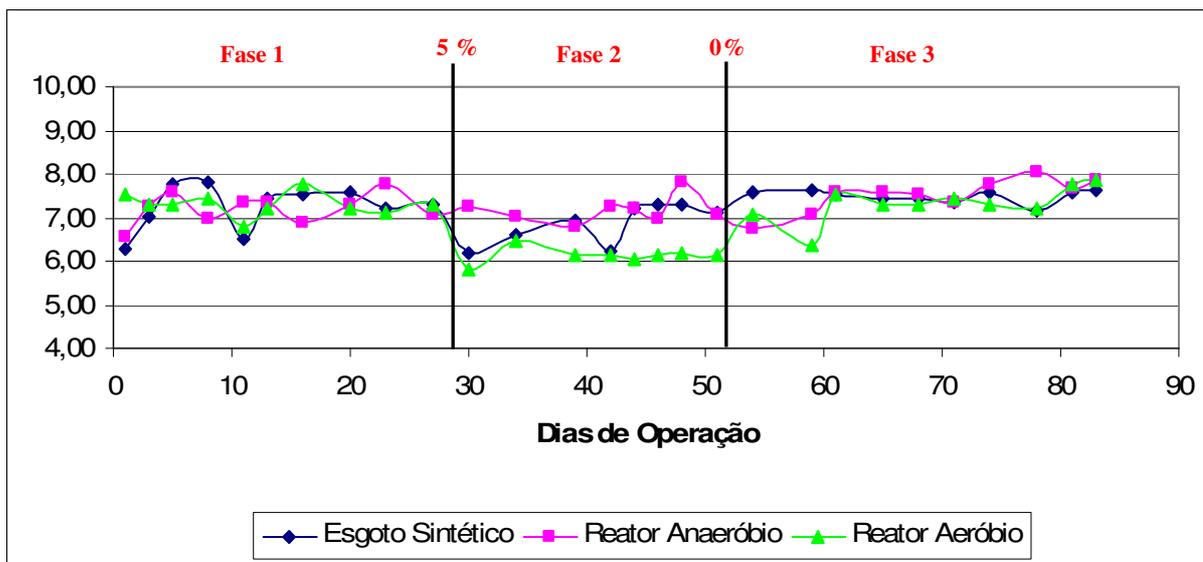


Figura 23. Variação do pH durante as três fases iniciais

Na fase 2 o pH do RBSan diminuiu de 7,3 para 7,17, mas foi verificado um aumento na concentração de N-amoniaco da ordem de 11,8 mg/L, o que gera alcalinidade, dessa forma, mesmo recebendo um efluente com pH mais baixo (mistura AP+ES com pH 6,86), o pH do RBSan permaneceu próximo a neutralidade. Este resultado indica que a sensibilidade do processo anaeróbio verificada pela queda na eficiência de DQO não sofreu interferência do pH e que o processo de amonificação não foi afetado. Nesta fase a relação média entre a alcalinidade intermediária e a parcial (A_i/A_p) era de 0,43, enquanto nas fases 1 e 3 foram respectivamente de 0,41 e 0,29, a maior relação A_i/A_p na fase 2 sugere a instabilidade do processo anaeróbio.

A queda de pH no RBSae na fase 2 foi maior que no RBSan (de 7,21 para 6,14), mas como a eficiência de remoção de DQO no RBSae não foi afetada pela adição AP, esse decréscimo no pH certamente é devido à ocorrência do processo de nitrificação que consome alcalinidade. Embora nestas fases não tenham sido feitas análises de nitrito e nitrato, verifica-se que houve diminuição na concentração de N-amoniaco e de alcalinidade, indicando que o processo de nitrificação estava ocorrendo. Vale observar que na fase 1 provavelmente cerca de 54% do N-amoniaco estava sendo nitrificado, na fase 2 esse percentual aumentou para 71% e na fase 3 caiu para 61%. Esses resultados sugerem que o processo aeróbio não sofreu interferência pela adição de AP.

4.3 Operação do sistema com AP

A Tabela 15 apresenta os valores médios dos resultados obtidos através do monitoramento de parâmetros físico-químicos, da fase 4 a fase 8, com diferentes percentuais de AP, os quais permitiram que se avaliasse o desempenho do sistema.

Tabela 15. Resumo das principais condições de operação dos reatores.

Fase 4 (1% de AP)									
Parâmetros	Afluyente			RBSan			RBSae		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
Temperatura, °C	27,1	24,0	25,4	30,0	25,7	27,9	30,0	26,3	27,9
Cor aparente, uC	202	108	156	139	67	94	98	31	64
Cor verdadeira, uC	71	48	61	43,1	29,3	35,76	16	9	11,89
Turbidez, UNT	202	94,3	159	95	48,9	68	63,8	10,2	35
pH	7,76	6,11	6,83	7,55	6,2	7	7,77	6,58	7,25
Alcal. Total, mg/L	120	121	111,4	162,5	121,0	137,8	88,3	57,3	71,4
N-amoniaco, mg/L	13,8	10,9	11,8	19,5	16,6	18,2	9,8	5,2	7,6
DQO, mg/L	1074,5	824,5	969,2	307,2	251,4	292,0	175,2	113,0	146,5
Oxigênio diss. mg/L	8,2	6,7	7,47	-	-	-	7,8	6,4	7,12
Cloretos, mg/L	-	-	1.156	-	-	875	-	-	1.178
Fase 5 (3% de AP)									
Parâmetros	Afluyente			RBSan			RBSae		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
Temperatura, °C	26,0	20,1	23,1	26,0	20,2	23,73	25,0	20,8	23,6
Cor aparente uC	206	193	199	185	100	78	86	73	78
Cor verdadeira, uC	79	63	70	37	29	33	16	11	14
Turbidez, UNT	212	197	204,5	83,24	72,6	79,28	83,5	5,01	53,8
pH	7,91	6,11	7,15	7,76	6,19	6,82	7,56	7,37	7,49
Alcal. Total, mg/L	108,5	111,5	104,5	157,32	147,3	152,6	68,35	62,58	65,0
N-amoniaco, mg/L	16,52	12,34	15,1	22,06	20,0	21,4	9,93	9,27	9,7
DQO, mg/L	1188	10145	1079	397	282	310	193	133	146
Oxigênio diss. mg/L	8,4	7,3	8,0	-	-	-	8,5	7,6	8,08
Cloretos, mg/L	-	-	2.399	-	-	3.412	-	-	2.317
Fase 6 (5% de AP)									
Parâmetros	Afluyente			RBSan			RBSae		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
Temperatura	25,8	19,5	22,18	25,0	20,0	22,2	24,5	19,0	21,8
Cor aparente	253	211	229	104	86	105	112	49	71
Turbidez	197	127	167,7	117,5	84,6	90,66	71,4	27,3	41,21
pH	7,8	6,16	7,12	7,45	6,06	6,56	8,19	6,76	7,32

Continuação Tabela 15. Resumo das principais condições de operação dos reatores

Fase 6 (5% de AP)									
Parâmetros	Afluente			RBSan			RBSae		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
Alcalinidade Total	99,4	104,4	111,6	182	132	165,9	80	64,9	70,3
N- amoniacal	25,9	14,2	22,5	39,12	22,31	32,3	13,33	8,4	11,2
Nitrito	0,002	0,0012	0,0016	0,0026	0,001	0,002	0,016	0,012	0,015
Nitrato	0,304	0,190	0,248	0,034	0,010	0,018	9,94	5,17	8,16
DQO	1329	1031,0	1236,6	524,6	377,0	418,7	277,1	178,0	202,1
Oxig. dissolvido	8,2	6,1	7,38	-	-	-	8,3	7,8	8,03
Cloretos (mg/L)	5.752	3.932	4.816	5751,8	3938,6	5.075	6453,85	4798,6	5.772
Fase 7 (8% de AP)									
Parâmetros	Afluente			RBSan			RBSae		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
Temperatura	23,6	21,8	22,87	22,1	19,3	20,9	21,4	19,4	20,9
Cor aparente	381	260	322,74	198	93,4	133,1	94	45	71,23
Turbidez	352	180,9	246,07	109,1	84,7	93,33	65,7	17,9	45,23
pH	7,62	6,55	7,33	7	6,03	6,23	8,42	7,78	8,17
Alcalinidade Total	97,3	105,3	108,7	138,79	123,6	129,9	81,5	65,9	71,8
N- amoniacal	42	30,52	35,0	55,58	40,46	46,84	18,5	12,2	15,0
Nitrito	0,008	0,001	0,0029	0,0083	0,001	0,004	0,603	0,014	0,184
Nitrato	0,304	0,190	0,21	0,034	0,008	0,018	13,3	8,4	10,6
DQO	1424	1404,2	1413,8	565,68	498,7	543,0	336,8	292,7	314,4
Sulfato	19,98	10,34	14,68	15,79	9,54	13,44	19,73	9,89	15,6
Oxig. dissolvido	7,9	6,7	7,28	-	-	-	8,5	7,7	8,08
Cloretos (mg/L)	9376	8011,6	8708	9816,4	6008,7	8305,2	9869,85	7042,4	8067
Fase 8 (10% de AP)									
Parâmetros	Afluente			RBSan			RBSae		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
Temperatura	25,3	21,3	23,2	22,3	20,0	21,0	22,1	19,6	20,7
Cor aparente	522	321	439	341,7	149,4	241	121	72	90
Turbidez	997	378	828	265	92,1	148	171	14,8	93
pH	7,63	5,98	6,74	7,51	5,8	6,45	7,73	5,62	6,67
Alcalinidade Total	109,4	119,4	101,3	159,6	121,6	144,8	78,2	48,4	56,8
N- amoniacal	66,98	48,72	56,7	76,99	62,58	69,7	36,9	24,2	30,9
Nitrito	0,009	0,0038	0,0059	0,0204	0,001	0,001	1,377	0,259	0,798
Nitrato	0,672	0,238	0,462	0,11	0,01	0,051	12,02	5,26	7,94
DQO	1527	1502,1	1515,0	726,23	584,9	660,8	312,6	358,9	253,1
Sulfato	19,51	10,46	15,28	15,89	9,82	13,71	19,86	9,87	16,14
Oxig. dissolvido	8,5	7,2	7,79	-	-	-	8,4	7,8	8,12
Cloretos (mg/L)	13761	6191,9	11806	13309,6	8418,8	11175	12663,5	8907,6	11379

4.3.1 Monitoramento da temperatura

Foram monitoradas duas temperaturas, a temperatura ambiente e a temperatura dos resíduos líquidos (mistura AP+ES e efluentes dos RBSan e RBSae).

A temperatura ambiente oscilou entre 20°C a 30°C, faixa mesofílica, ideal para a atividade bacteriana e reações químicas. Já a temperatura dos resíduos (que indicam a temperatura dentro do reator) apresentaram valores entre 20°C e 30°C, como ilustrado na Figura 24.

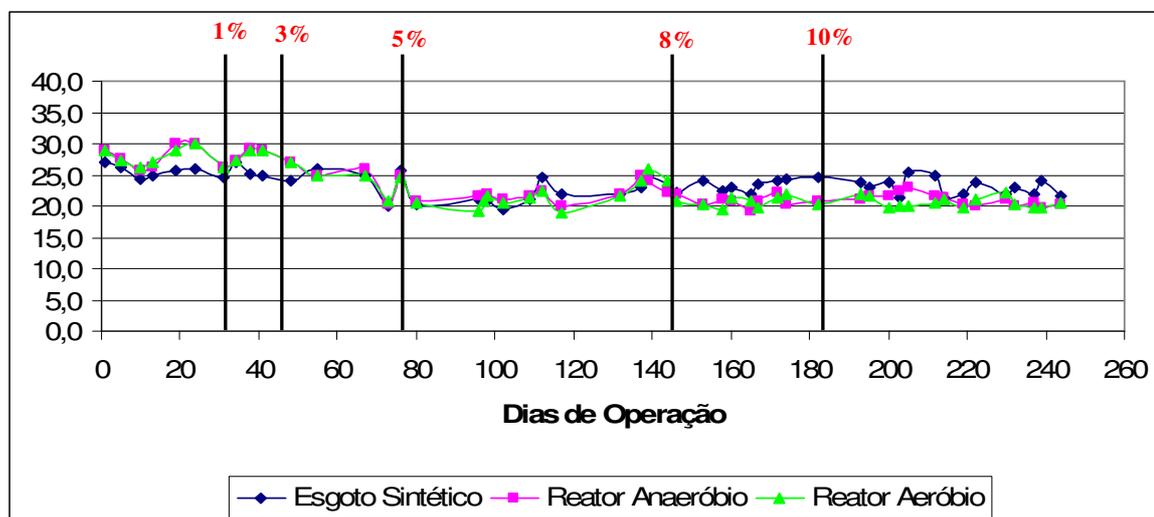


Figura 24. Variação Temporal da Temperatura ao longo do tempo

Pela Figura 24 pode-se observar que os reatores trabalharam na faixa de 20°C a 30°C, considerada mesofílica, sendo que nas fases 4 e 5 a temperatura variou de 25°C a 30°C, e a partir do acréscimo de 5% de água de produção no afluente de entrada do sistema (fase 6), a temperatura dos resíduos baixou para faixa de 22°C a 25°C.

A variação da temperatura ao longo das fases ocorreu devido às variações climáticas locais, visto que os reatores operaram em temperatura ambiente. Os valores de temperatura entre 30°C e 40°C conferem uma taxa máxima de digestão anaeróbia, porém, para valores abaixo de 30°C, a taxa de digestão anaeróbia decresce a uma taxa de 10% por 1°C (LETTINGA, 1995). No entanto o declínio de

temperatura a partir da fase 6 não interferiu significativamente no funcionamento do sistema.

4.3.2 Remoção de cor e turbidez

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam a variação da remoção de cor (aparente e verdadeira) e turbidez durante a operação dos reatores com AP.

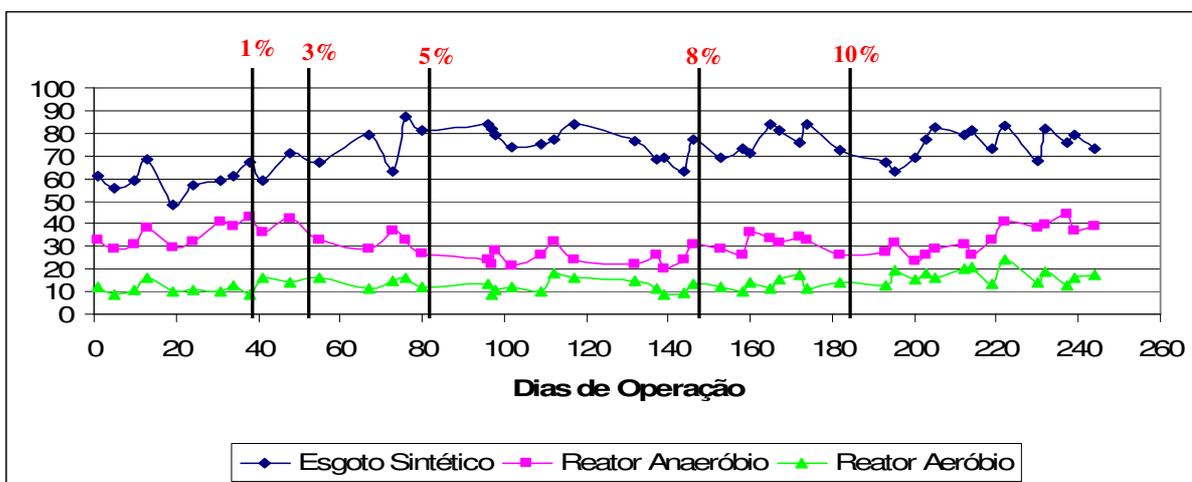


Figura 25. Variação Temporal da Cor verdadeira ao longo do tempo.

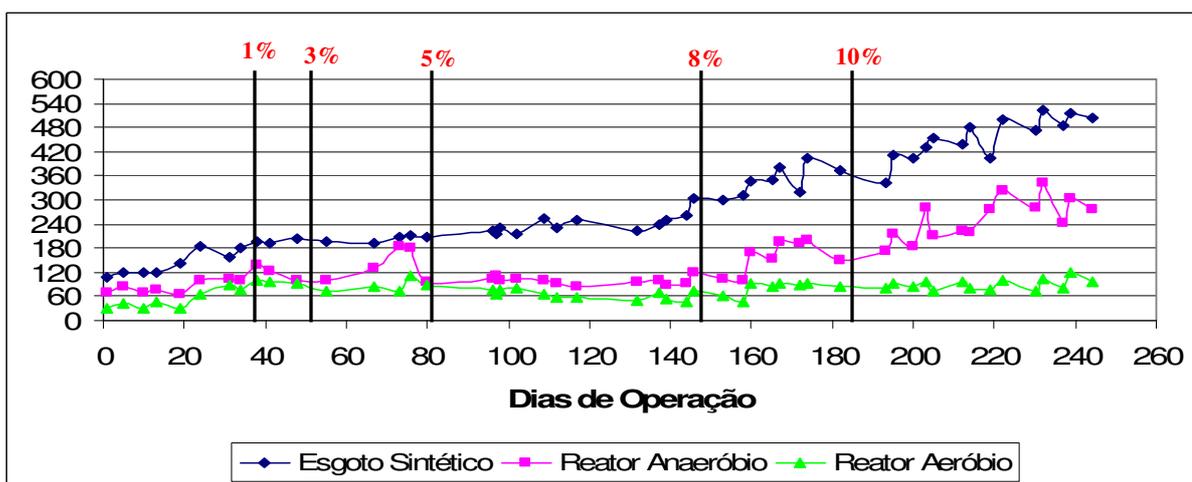


Figura 26. Variação Temporal da Cor aparente ao longo do tempo.

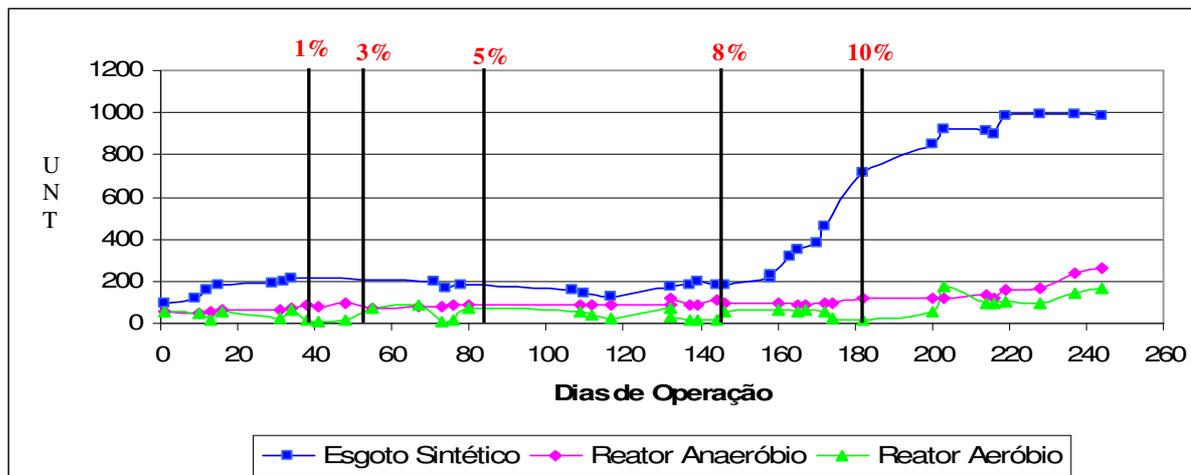


Figura 27. Variação Temporal da Turbidez ao longo do tempo.

Pela Figura 25 verifica-se que o resíduo (mistura AP+ES) apresentou valores médios de cor verdadeira com pouca variação, de 61 uC e 78 uC, durante todo o experimento, com valores médios menores que 70 uc nas fases 4 (1% de AP) e 5 (3% de AP), e valores médios maiores que 70 uC nas demais fases. Já a cor aparente (Figura 26), esta aumentou gradativamente à medida que se aumentava o percentual de AP ao ES, com valores variando de 156 uC (na fase 4 com 1% de AP) a 439 uC (na fase 8 com 10% de AP). O aumento da cor aparente foi acompanhado pelo aumento da turbidez que apresentou valores mais significativos nas duas últimas fases. Na fase 4 (1%de AP) a turbidez média foi de 159 UNT e na fase 8 (10% de AP) foi de 828 UNT.

Durante a operação do sistema verificou-se que o mesmo promovia a remoção de cor e turbidez. Os valores de cor aparente no efluente do RBSan variaram de 94 uC a 241 uCT, e os do RBSae variaram de 64 uC a 90 uC, atingindo eficiência de remoção de cor aparente de 45% no RBSan e de 79% no sistema como um todo.

Com relação à turbidez os valores médios observados nos efluentes dos reatores anaeróbico e aeróbico, vararam respectivamente 68 UNT a 148 UNT; 35 UNT a 93 UNT, atingindo eficiência de remoção de turbidez de 82 % no RBSan e de 89 % no sistema como um todo. Estes resultados comprovam a eficiência de remoção de cor e turbidez desse tipo de resíduo no tratamento biológico.

O reator aeróbio apresentou melhores resultados de remoção de turbidez que o anaeróbio, com eficiência média de remoção de 89%. O reator anaeróbio apresentou menores reduções nos valores de turbidez, provavelmente devido ao maior arraste de sólidos finos desprendidos do lodo de fundo através da recirculação do licor misto. A Figura 28 ilustra o aspecto físico dos efluentes do RBSan e RBSae na fase 6.

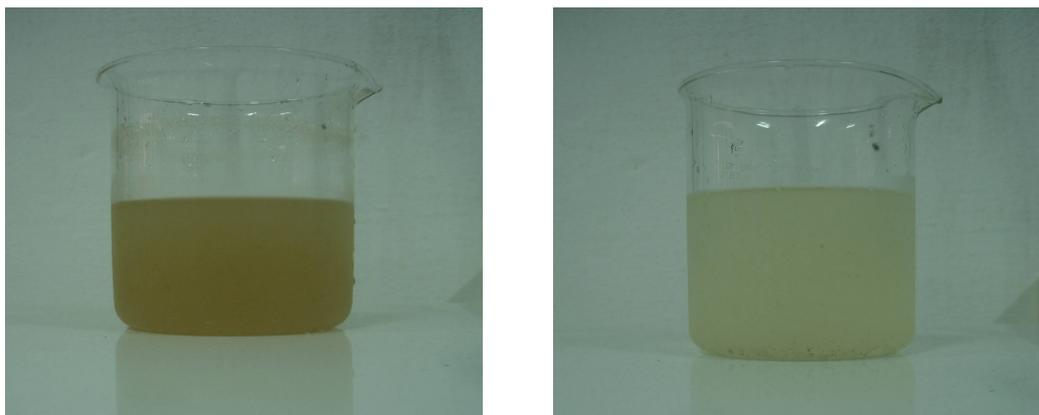


Figura 28. Aparência dos efluentes dos reatores (a:RBSan, b:RBSae) na fase 6.

4.3.3 Remoção de Matéria Orgânica

A avaliação da remoção de matéria orgânica foi realizada através da DQO. As Figuras 29 e 30 mostram a variação da concentração e eficiência de remoção de DQO ao longo do tempo.

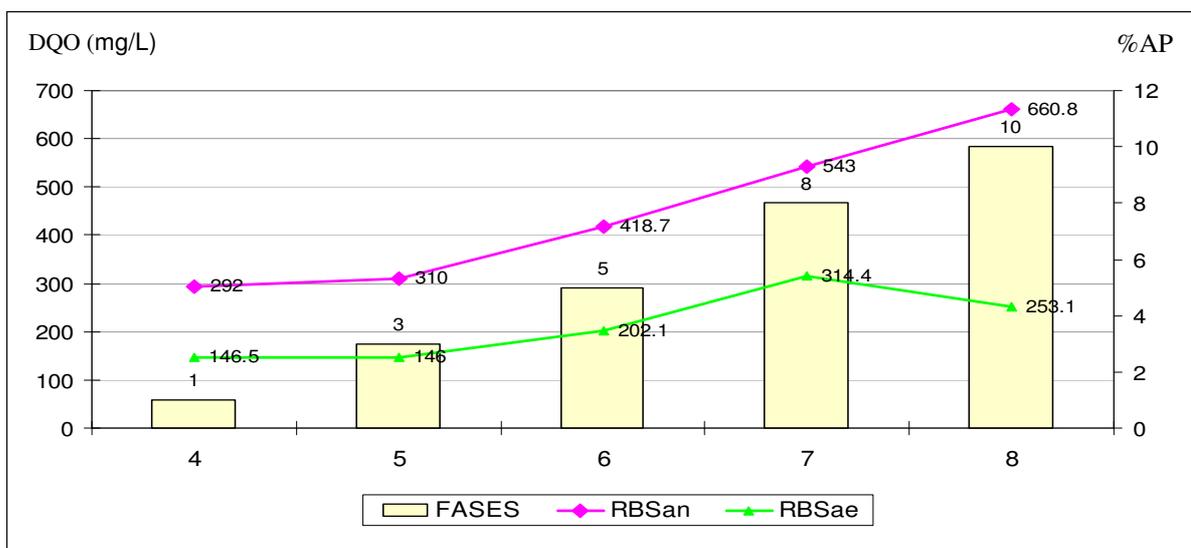


Figura 29. Variação da concentração de DQO ao longo do tempo.

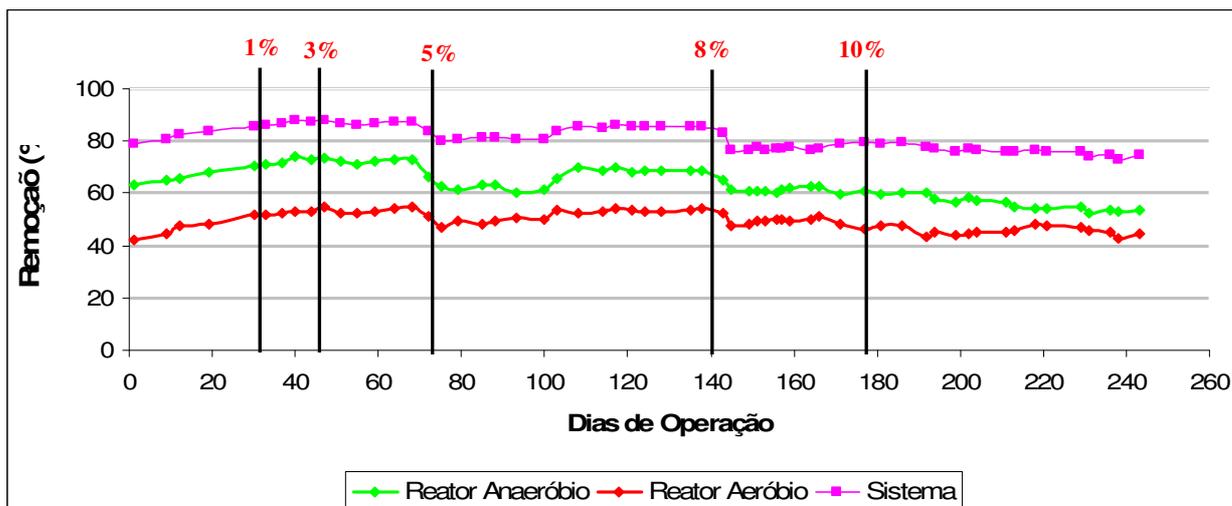


Figura 30. Eficiência de remoção da carga orgânica do efluente dos reatores

Como observado os resultados mostram que o sistema apresentou eficiência em relação à remoção de DQO, sempre superior a 70 %. Verifica-se também que os pontos com menor eficiência de remoção de DQO se referem sempre aos valores obtidos logo após a mudança de fase, ou seja, aumento do percentual de água de produção, com tendência à capacidade de recuperação ao longo do tempo, com exceção da fase 8 (10% de AP). Tal fato deve-se a dificuldade de degradação da matéria orgânica com o elevado teor de sal. Apesar das oscilações, o período destinado à estabilização do sistema entre as fases, mostrou-se adequado para que os reatores apresentassem equilíbrio aparente.

No RNBSan os resultados obtidos mostraram que a eficiência média de remoção de DQO, variou ao longo das fases, com valores de 68,7%, 70,8%, 64,8%, 61,6% e 56,1% respectivamente para as fases 4, 5, 6, 7 e 8. Aparentemente a adição de AP nas concentrações de 1% e 3 % estimulou o processo anaeróbio aumentando a eficiência da remoção de DQO, com concentração de DQO no afluente em torno de 1.000 mg/L, e de 300 mg/L no efluente. A partir da adição de 5% de AP a eficiência média passou a diminuir até atingir 56% com 10% de AP (fase 8), e concentração média de DQO no afluente e efluente, respectivamente, de 1.515 mg/L e 660 mg/L, indicando desestabilização e inibição do processo.

No RBSae a eficiência média de remoção de DQO teve comportamento diferente, decresceu gradativamente a cada fase, mas de forma menos acentuada; na fase 4 a eficiência era de 52,6%, passando a 51,4% na fase 5, caindo para 49,2% nas fases 6 e 7. Vale ressaltar que a concentração de oxigênio necessária para que ocorresse a degradação da matéria orgânica pelos microrganismos aeróbios foi mantida na totalidade do estudo, acima de 6 mg/L. Isso demonstra que o oxigênio dissolvido não foi limitante para que os microrganismos aeróbios estabilizassem a matéria orgânica, e que a diminuição da eficiência de remoção de DQO, certamente foi devida a toxicidade da adição da AP.

No RBSan a eficiência média total de remoção de DQO foi de 63,6% e no RBSae foi de apenas 49,4%, resultando numa eficiência média total do sistema de 80,9%, em relação ao resíduo bruto. O RBSan apresentou eficiência de remoção de DQO compatível com o tipo de tratamento, porém o RBSae apresentou menor remoção da DQO remanescente, embora a literatura cite que o processo aeróbio apresenta maior eficiência de remoção de DQO em comparação com o anaeróbio. Certamente pode ser atribuído ao fato de que a fração mais facilmente degradável da DQO era removida no RBSan, ficando a fração recalcitrante para ser degradada no RBSae.

Apesar das altas concentrações de sais e compostos de difícil degradação da água de produção e conseqüentemente na mistura AP+ES afluente, o sistema reagiu bem aos choques de carga nas fases 4, 5 e 6, adaptando-se ao resíduo a ser tratado e restabelecendo o equilíbrio estável. No entanto nas fases 7 e 8 percebe-se no RBSan maior dificuldade do sistema em restabelecer o equilíbrio. Essa desestabilização no processo biológico também pode ser percebida pela alcalinidade e pH observados nas diferentes fases operacionais. As Figuras 31, 32 e 33 apresentam a variação da alcalinidade (total, parcial e intermediária) durante a operação do sistema com AP.

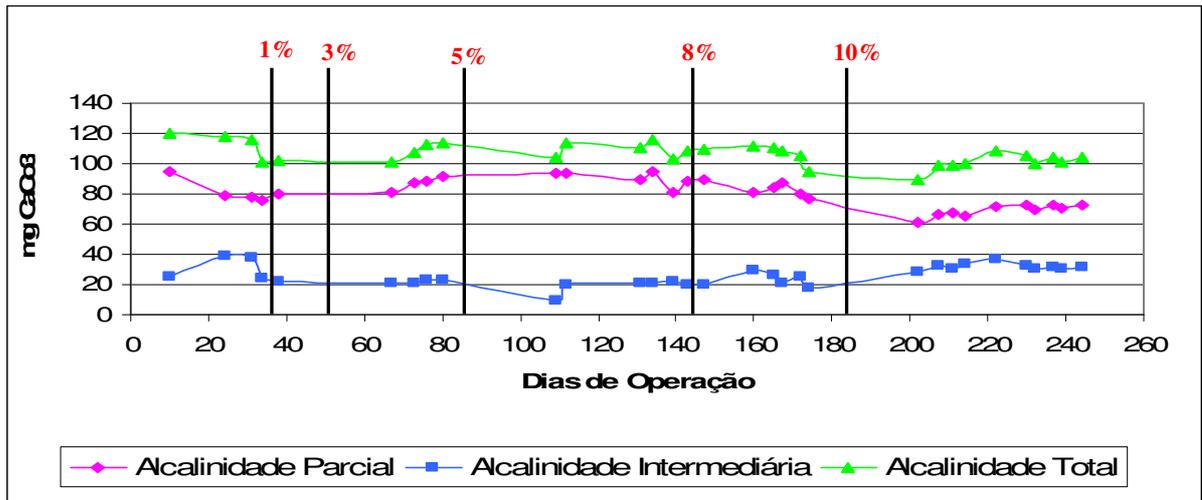


Figura 31. Variação da concentração de alcalinidade na mistura AP+ES.

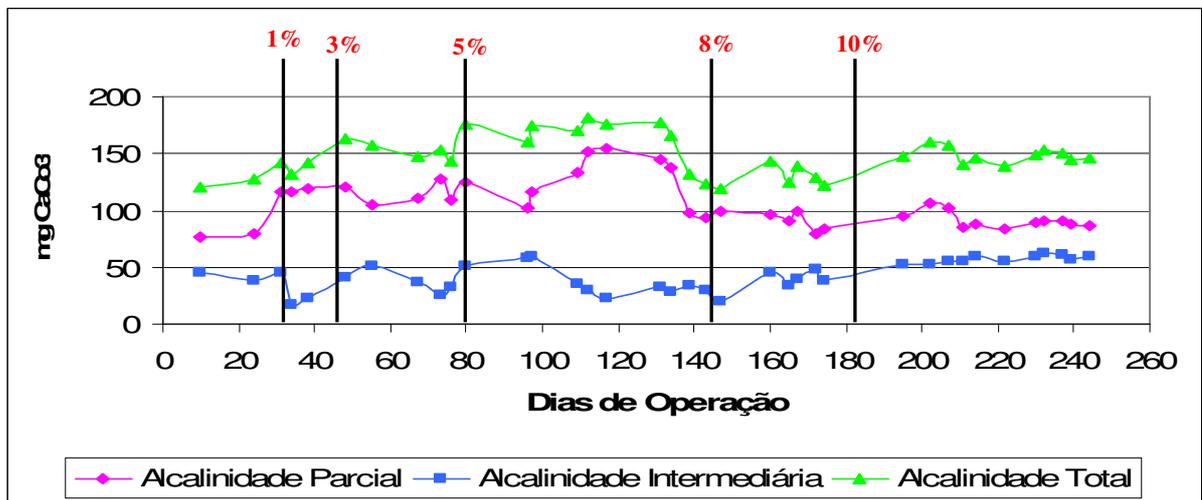


Figura 32. Concentração de Alcalinidade do efluente do RBSan.

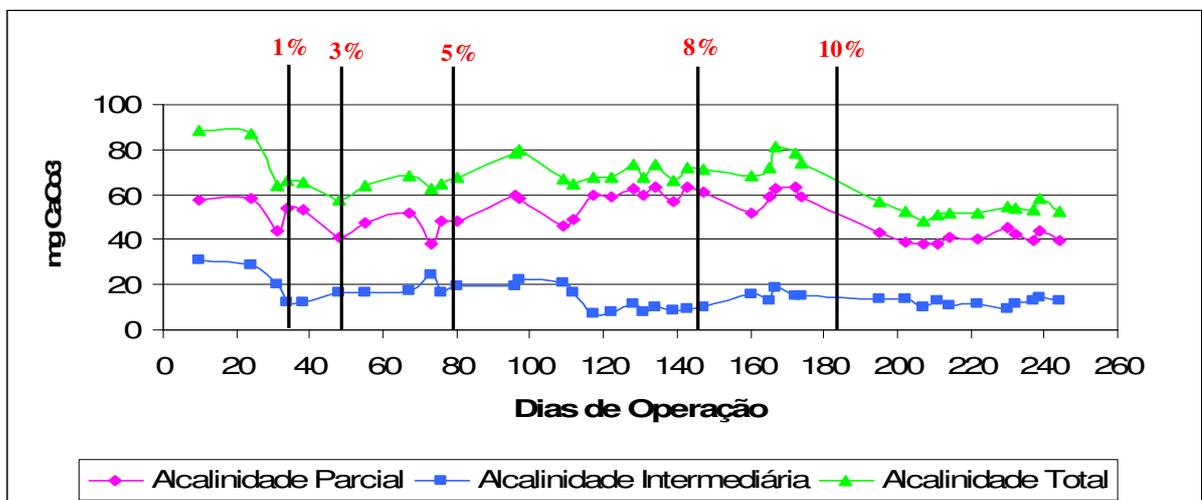


Figura 33. Concentração de Alcalinidade do efluente RBSae.

Observando-se a Figura 31 verifica-se que a alcalinidade total da mistura AP+ES variou de 85 mg.CaCO₃/L a 120 mg.CaCO₃/L, com valores levemente inferiores encontrados na fase 8, certamente devido à maior proporção de AP (10%) a qual tinha baixa alcalinidade. A alcalinidade parcial (devida a bicarbonato) predominava sobre a intermediária (devida a ácidos fracos), como era de se esperar, uma vez que era adicionado bicarbonato de sódio no preparo do esgoto sintético (ES).

Vale comentar que era adicionado bicarbonato de sódio com concentração de 200 mg/L, mas, certamente o extrato de carne utilizado na preparação do substrato apresentava elevada concentração de ácidos voláteis este consumia a alcalinidade adicionada ao esgoto sintético, reduzindo a alcalinidade. Mesmo assim, a alcalinidade disponível proporcionou à mistura valores de pH entre 6.0 e 7.7.

No RBSan, devido à atividade anaeróbia e processo de amonificação, o seu efluente sempre apresentou valores de alcalinidade superiores à afluente durante todo o período de operação, com predomínio de alcalinidade parcial, como pode ser observado nas figuras 32 e 33 e na Tabela 16.

Tabela 16. Geração média de alcalinidade nas fases operacionais do RBSan.

Alcalinidade	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
Afluente	134,0 mg/L	111,4 mg/L	108,5 mg/L	111,6 mg/L	108,7 mg/L	101,3 mg/L
Efluente	151,6 mg/L	137,8 mg/L	152,6 mg/L	165,9 mg/L	129,9 mg/L	144,8 mg/L
Geração	17,6 mg/L	26,4 mg/L	44,1 mg/L	54,3 mg/L	21,2 mg/L	43,5 mg/L

Os dados da Tabela 16 revelam que houve aumento da geração da alcalinidade até a fase 6 (5% de AP), e que na fase 7 houve uma queda com uma tendência de recuperação na fase 8, no entanto essa recuperação é aparente, uma vez que a queda na geração da alcalinidade a partir da fase 7 foi acompanhada pelo aumento da relação Ai/AP, aumentando ainda mais na fase 8, como pode ser observado na Tabela 17.

Tabela 17. Variação da relação Ai/Ap na operação do RBSan.

	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
Ai/Ap	0,23	0,32	0,30	0,43	0,63

Vale ressaltar que variações de parâmetros como pH e alcalinidade podem indicar instabilidade do processo de digestão anaeróbia, que ocorre quando há a predominância da fermentação ácida sobre a fase metanogênica (OLIVEIRA & BLUNDI, 2003). RIPLEY et al. (1986) citam o valor de 0,3 para a relação entre a alcalinidade intermediária (devida a ácidos fracos) e alcalinidade parcial (devido a bicarbonatos) como indicador de equilíbrio entre a acetogênese e a metanogênese. Dessa forma, verifica-se que na fase 3 (2ª partida do reator) a relação Ai/Ap era em torno de 0,3 permanecendo assim até a fase 6 (5% de AP), nas fases 7 e 8 esta relação crescem respectivamente para 0,43 e 0,63, sugerindo instabilidade do processo com acúmulo de ácidos fracos e redução na eficiência de DQO no mesmo.

No entanto, como a alcalinidade a bicarbonato permaneceu em torno de 100 mg/L ao longo de todo o experimento, pode-se concluir que a produção de alcalinidade foi suficiente para proporcionar condições estáveis para a operação do RBSan e manutenção do pH com valores mínimo e máximo iguais a 6.0 e 7.7 respectivamente.

O RBSae apresentou valores de alcalinidade no efluente tratado sempre inferiores aos valores observados no afluente em todas as fases operacionais, como pode ser observado nas figuras 31 e 32, e na Tabela 18, que apresenta a variação do consumo de alcalinidade ocorrida em cada fase no RBSae.

Tabela 18. Consumo de alcalinidade nas fases operacionais do RBSae.

Alcalinidade	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
Afluente	151,6 mg/L	137,8 mg/L	152,6 mg/L	165,9 mg/L	129,9 mg/L	144,8 mg/L
Efluente	53,3 mg/L	71,4 mg/L	65,0 mg/L	70,3 mg/L	71,8 mg/L	56,8 mg/L
CONSUMO	98,3 mg/L	66,4 mg/L	87,6 mg/L	95,6 mg/L	58,1 mg/L	88,0 mg/L

Certamente a ocorrência de nitrificação comprovada no RBSae e o provável estabelecimento da biomassa nitrificante, foram os responsáveis pelo consumo de alcalinidade, no reator, resultando numa variação do pH com valores mínimo e

máximo de 5,6 e 7,8, respectivamente. Vale ressaltar que os valores de pH do reator aeróbio mantiveram-se próximo a faixa favorável ao crescimento de bactérias nitrificantes (pH 6.5 a 9.0). A Figura 34 apresenta a variação do pH no sistema.

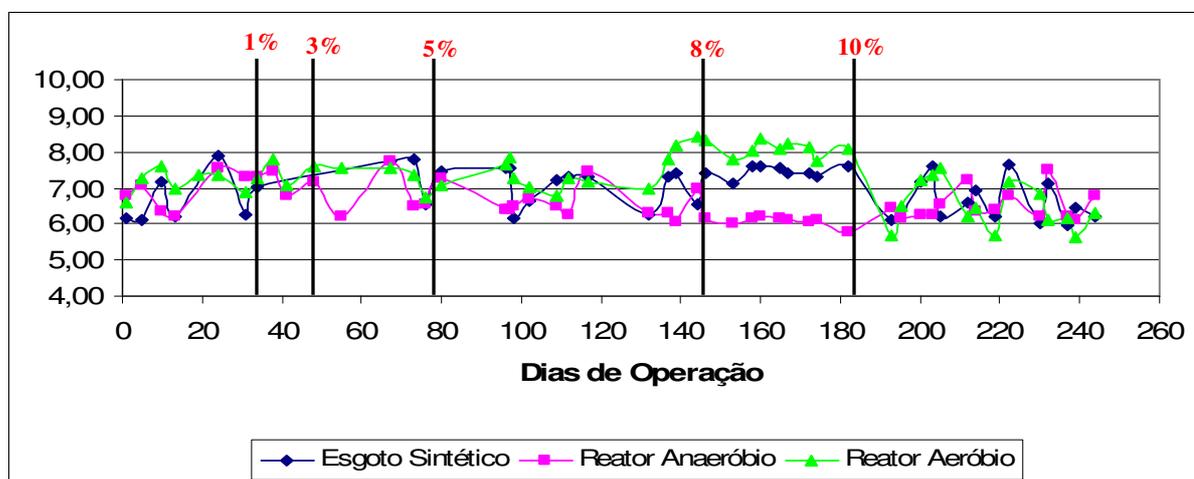


Figura 34. Variação Temporal do Potencial hidrogeniônico no sistema.

Quanto à presença de sulfato no sistema, verificou-se que as concentrações tanto no afluente do sistema (mistura AP+ES), quanto nos efluentes dos reatores (RSBan e RBSae) foram relativamente baixas, semelhante às encontradas em esgoto sanitário, não tendo havido portanto competição entre bactérias redutoras de sulfato e arqueas metanogênicas, o que poderia inibir a metanogênese. Dessa forma, a presença do sulfato não foi um fator que contribuiu para a redução da eficiência de remoção de DQO. A Figura 35 apresenta a concentração de íon sulfato ao longo do tempo, na qual se pode observar que a concentração de sulfato no sistema oscilou entre 10 mg/L e 20 mg/L.

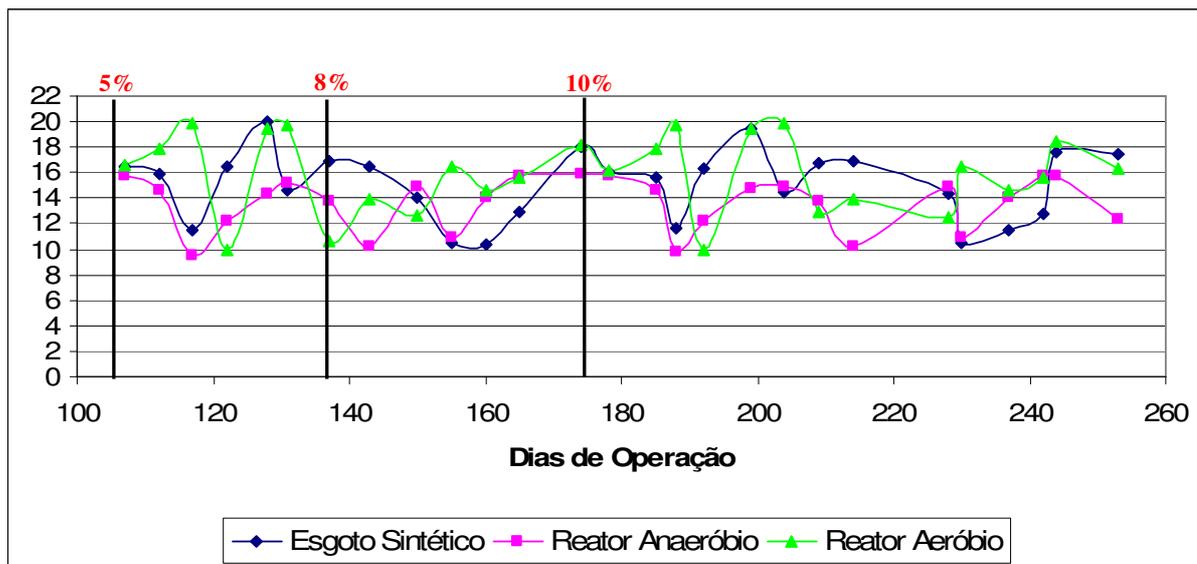


Figura 35. Concentrações de Sulfato ao longo do tempo nos reatores

A concentração de sulfato na mistura AP+ES variou de 14 mg/L a 16 mg/L. No RBSan verifica-se que pode ter havido redução de sulfato a sulfeto visto que as concentrações de sulfato no seu efluente foram inferiores as de entrada. No RBSae as concentrações de sulfato foram superiores as do afluente sugerindo que pode ter ocorrido oxidação de sulfeto a sulfato. A Tabela 19 apresenta as concentrações de sulfato observadas no sistema.

Tabela 19. Concentrações médias de sulfato no sistema.

	Mistura AP+ES	Efluente do RBSan	Efluente do RBSae
Fase 6 (5% de AP)	15,98 mg/L	13,62 mg/L	16,28 mg/L
Fase 7 (8% de AP)	14,04 mg/L	13,94 mg/L	15,38 mg/L
Fase 8 (10% de AP)	15,02 mg/L	13,39 mg/L	15,97 mg/L

Com relação à presença de cátions a tabela 20 mostra as concentrações medias de sódio, cálcio e potássio verificadas no sistema estudado, nas fases 6, 7 e 8.

Tabela 20. Concentrações de sódio, potássio e cálcio.

Cátion		Fase 6	Fase 7	Fase 8
Sódio	Mistura AP+ES	3.246 mg/L	4.096 mg/L	5.039 mg/L
	RBAan	2.337 mg/L	4.099 mg/L	4.436 mg/L
	RBSae	1.962 mg/L	4.144 mg/L	4.892 mg/L
Potássio	Mistura AP+ES	569 mg/L	585 mg/L	595 mg/L
	RBAan	484 mg/L	802 mg/L	782 mg/L
	RBSae	412 mg/L	538 mg/L	643 mg/L
Cálcio	Mistura AP+ES	129 mg/L	136 mg/L	141 mg/L
	RBAan	131 mg/L	205 mg/L	300 mg/L
	RBSae	114 mg/L	113 mg/L	209 mg/L

Os dados apresentados na Tabela 20 mostram que as concentrações de potássio e cálcio observadas no sistema estão próximas àquelas desejadas no sistema, ou seja, que permitem à máxima eficiência. Assim, a presença desses cátions não contribuiu para a redução da eficiência de remoção de DQO.

Já a presença de sódio pode ter contribuído para a redução da eficiência de remoção de DQO, visto que as concentrações observadas, principalmente na fase 8, estão dentro da faixa que segundo McCarty (1964) requerem aclimatação do meio pelos microorganismos e podem retardar o processo. A Figura 36 ilustra a variação da concentração de sódio nas fases 6 (5% de AP), 7 (8% de AP) e 8 (10% de AP).

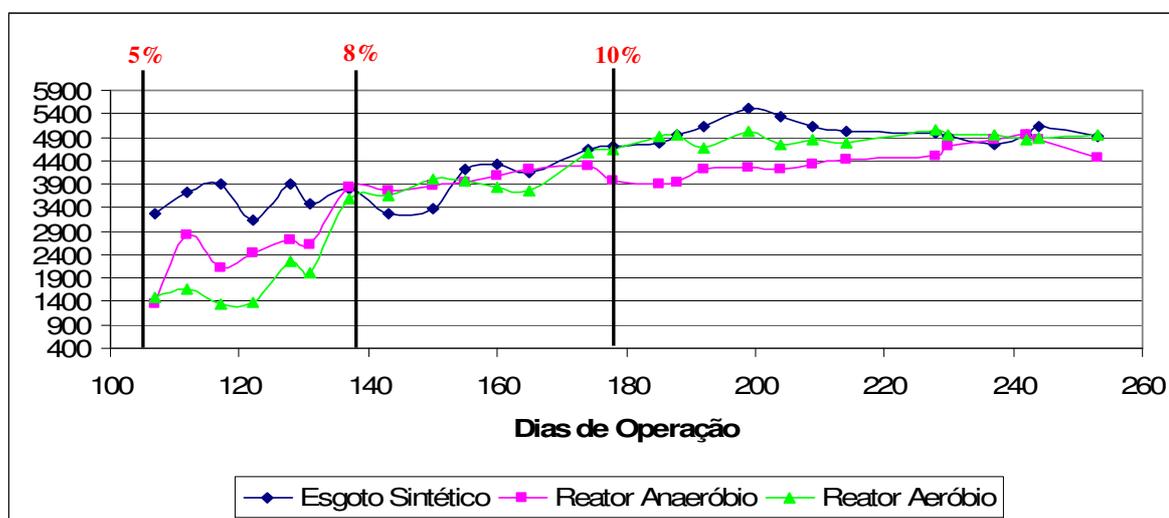


Figura 36. Variação das concentrações de sódio no sistema.

A diminuição da eficiência de remoção da matéria orgânica no sistema também pode ser atribuída à salinidade, cuja concentração média de cloretos na mistura AP+ES variou de 1.156 mg/L na fase 4 com 1% de AP a 12.255 mg/L na fase 8 com adição de 10% de AP. De acordo com WOOLARD & IRVINE (1995), estas elevadas concentrações de cloretos podem ter rompido as membranas celulares perturbando as funções metabólicas dos microrganismos, reduzindo a eficiência de remoção da matéria orgânica, medida como DQO. A Figura 37 ilustra a variação da concentração de cloretos ao longo do tempo.

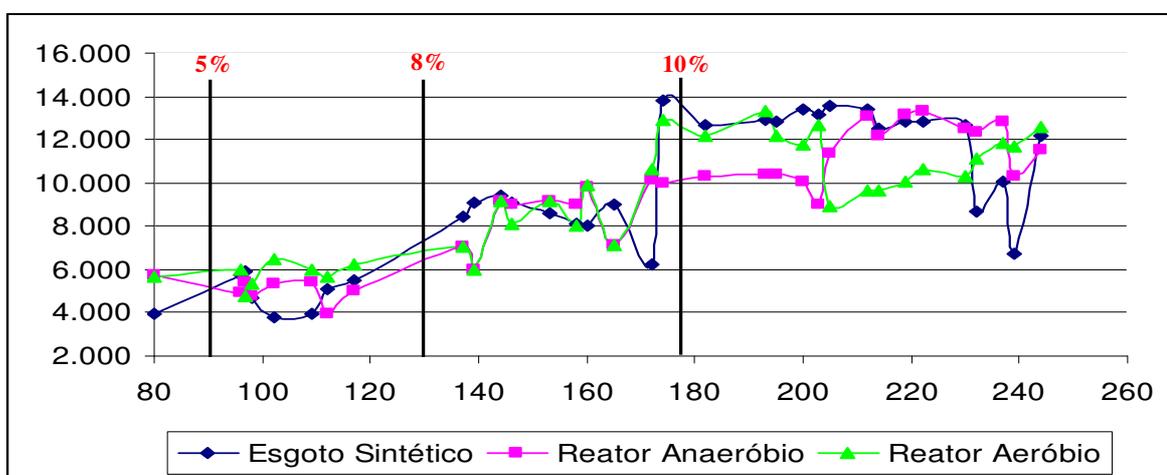


Figura 37. Variação das concentrações de cloretos no sistema.

O aumento da concentração de cloretos devida à adição da água de produção foi refletida também na concentração de sólidos no efluente dos reatores, uma vez que os sais são medidos como sólidos fixos, como pode ser constatado na Tabela 21.

Pela Tabela 21 verifica-se que a concentração média de sólidos totais na mistura AP+ES variou de 1.439,0 mg/L na fase 4 a 15.431 mg/L na fase 8 com adição de 10% de AP, enquanto a concentração de sólidos fixos variou de 1.113 mg/L a 13.210 mg/L, com relação média entre sólidos fixos e sólidos totais (SF/ST) variando de 0,69 a 0,86 mostrando que os sólidos fixos (sais) predominavam sobre os voláteis (matéria orgânica).

Comportamento semelhante também foi verificado no efluente dos reatores, a relação média de SF/ST variou de 0,62 a 0,84 no efluente do RBSan, e de 0,67 a 0,84 no efluente do RBSae, indicando que o sal não ficava acumulado nos reatores, e sim que era “lavado” dos mesmos.

Tabela 21. Concentrações médias de sólidos nos efluentes do sistema.

Sólidos Totais	Afluente			RBSan			RBSae		
	Max	Min	Média	Max	Min	Média	Max	Min	Média
FASE 4	1.572,0	1.374,0	1.439,0	1.172,0	600,0	1.046,0	2.414,0	408,0	1.203,7
FASE 5	5.805,4	4.368,0	4.988,6	4.507,0	3.793,0	3.914,5	4.546,0	3.442,0	3.675,7
FASE 6	9.820,0	5.092,0	7.209,1	8.786,0	4.691,4	5.804,6	8.317,0	1.858,0	5.505,3
FASE 7	15.314,0	8.772,0	11.450,8	11.689,0	3.544,0	7.577,2	13.624,0	3.244,0	9.141,0
FASE 8	18.420,0	12.114,0	15.431,6	17.036,0	9.586,0	12.673,6	15.820,0	9.530,0	12.833,0
Sólidos Voláteis	Afluente			RBSan			RBSae		
	Max	Min	Média	Max	Min	Média	Max	Min	Média
FASE 4	394,0	278,0	326,0	540,0	240,0	400,0	762,0	180,0	401,0
FASE 5	1.930,4	1.142,0	1.415,4	961,0	715,0	787,1	802,0	394,0	580,5
FASE 6	4.348,0	1.030,0	2.261,5	3.001,0	846,4	1.114,8	2.244,0	294,0	1.173,3
FASE 7	3.762,0	944,0	2.108,0	1.803,0	502,0	1.576,0	1.990,0	232,0	1.565,7
FASE 8	3.590,0	386,0	2.221,3	4.002,0	606,0	2.005,8	3.190,0	1.320,0	2.205,7
Sólidos Fixos	Afluente			RBSan			RBSae		
	Max	Min	Média	Max	Min	Média	Max	Min	Média
FASE 4	1.178,0	1.096,0	1.113,0	632,0	360,0	646,0	1.652,0	228,0	802,7
FASE 5	3.875,0	3.226,0	3.573,2	3.546,0	3.078,0	3.127,4	3.744,0	3.048,0	3.095,2
FASE 6	5.472,0	4.062,0	4.947,6	5.785,0	3.845,0	4.689,8	6.073,0	1.564,0	4.332,0
FASE 7	11.552,0	7.828,0	9.342,8	9.886,0	3.042,0	6.001,2	11.634,0	3.012,0	7.575,3
FASE8	14.830,0	11.728,0	13.210,3	13.034,0	8.980,0	10.667,8	12.630,0	8.210,0	10.627,3

Vale observar que nas fases 4 e 5 a concentração média de sólidos voláteis nos efluentes dos reatores eram inferiores a 800 mg/L e 600 mg/L, respectivamente para os RBSan e RBSae, aumentando substancialmente a partir da fase 6, ultrapassando 2.000 mg/L na fase 8 com 10% de água de produção, onde se verificou menor eficiência de remoção de DQO nos dois reatores, maior relação A_i/A_p no RBSan, maiores concentrações de sódio no sistema e maiores valores de cor e turbidez no efluente tratado. Esses resultados apontam a desestabilização do tratamento biológico estudado para o tratamento conjunto de água de produção de petróleo e esgoto sintético com percentual de 10% de AP.

Ressalta-se que o potencial redox observado na fase 8, foi de -98 mV no RBSan, e de +122 mv no RBSae, com relação DQO/SV_{LODO} na fase 8 (onde ficou evidenciada a desestabilização do processo) de 0,91 mg.DQO/mg.SV para o RBSan e de 0,63 mg.DQO/mg.SV para o RBSae.

Em reatores anaeróbios os valores negativos do potencial favorecem o crescimento de microrganismos estritamente anaeróbios, não eliminando a existência de microrganismos facultativos que possuem ampla faixa de potencial redox no qual é possível realizar as atividades metabólicas, através de aceptores de elétrons alternativos, nitrato e sulfato.

Outro parâmetro levado em conta na avaliação da eficiência de remoção de DQO do RBSae foi à concentração de oxigênio dissolvido, visto que seu desempenho depende principalmente da concentração de oxigênio dentro do mesmo, da taxa de aeração e do consumo de oxigênio dissolvido no reator. A Figura 38 mostra os valores de OD no reator aeróbio, onde se verifica que a concentração de OD foi superior a 6 mg/L durante todo o experimento.

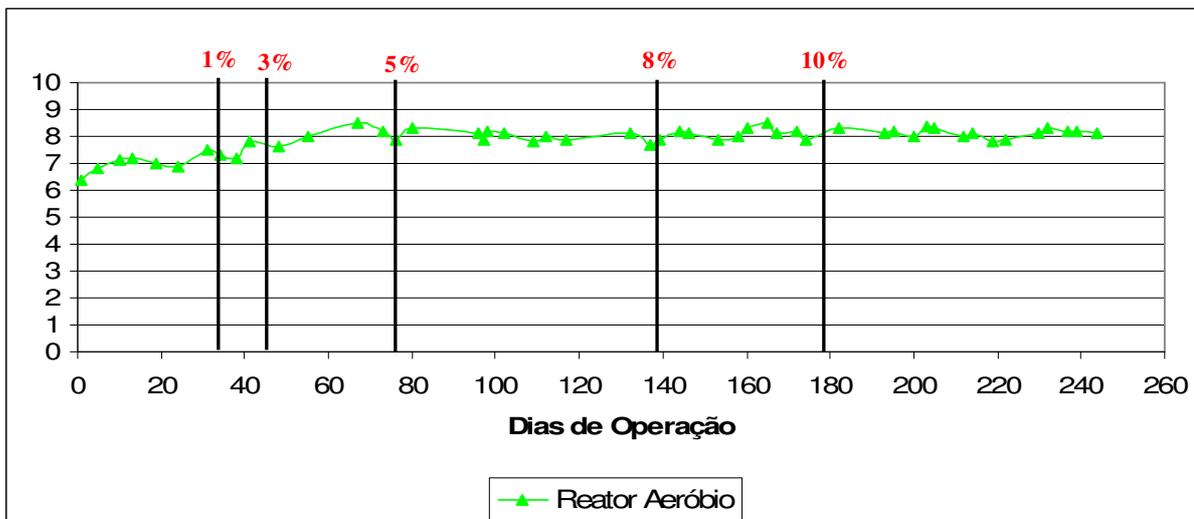


Figura 38. Concentração de Oxigênio dissolvido no reator aeróbio

Para estimativa da taxa de consumo de oxigênio, na fase 8 (10% de AP) o lodo do RBSae foi aerado até que a concentração de OD atingisse 7,0 , em seguida a aeração foi interrompida e a diminuição da concentração de OD, medida em função do tempo (em intervalos de 10 s), até atingir 1,0 mg/L. A Figura 39 mostra o decaimento da concentração de oxigênio dissolvido no RBSae.

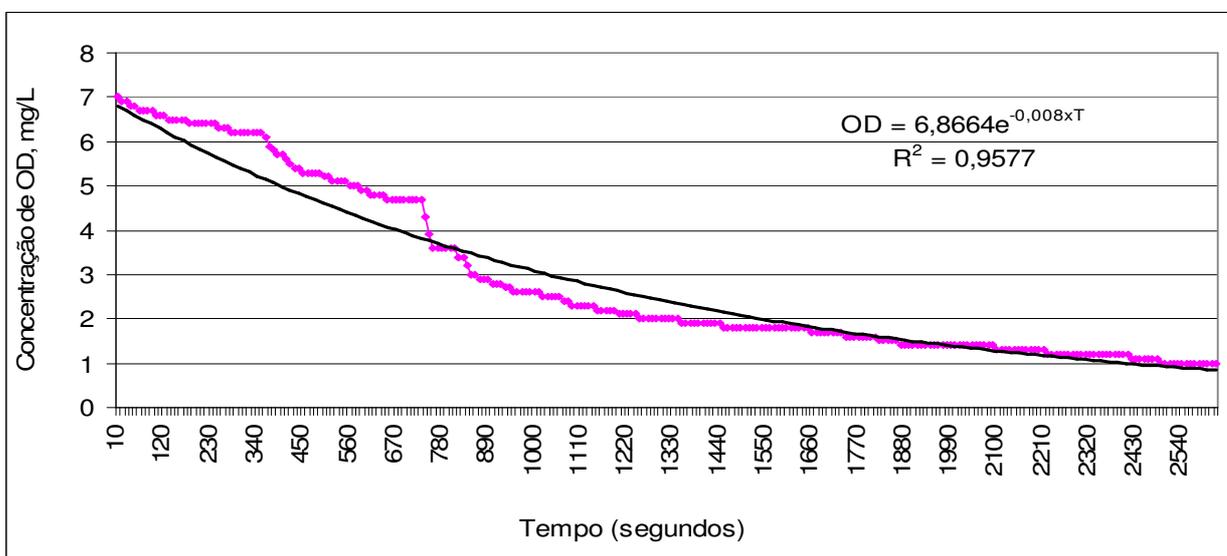


Figura 39. Perfil de oxigênio dissolvido

Os resultados, apresentados na Figura 39 mostram que o modelo cinético de primeira ordem ajuste-se bem aos pontos experimentais obtidos, com coeficiente de correlação de 0,9577, e curva de decaimento representada pela equação 12.

$$OD = 6,866 e-0,008 \times T \quad (\text{Equação 12})$$

Pela equação 12 obtém-se a taxa de consumo de oxigênio de 0,055mg.OD/L.s, e como a concentração de SV no licor misto na fase 8 era de 861mg/L, a taxa específica de consumo de oxigênio é de $6,36 \times 10^{-5}$ g.OD/mg.SV.s.

4.3.4 Avaliação dos processos de amonificação e nitrificação

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam a variação das formas de nitrogênio verificadas durante a operação do sistema com AP.

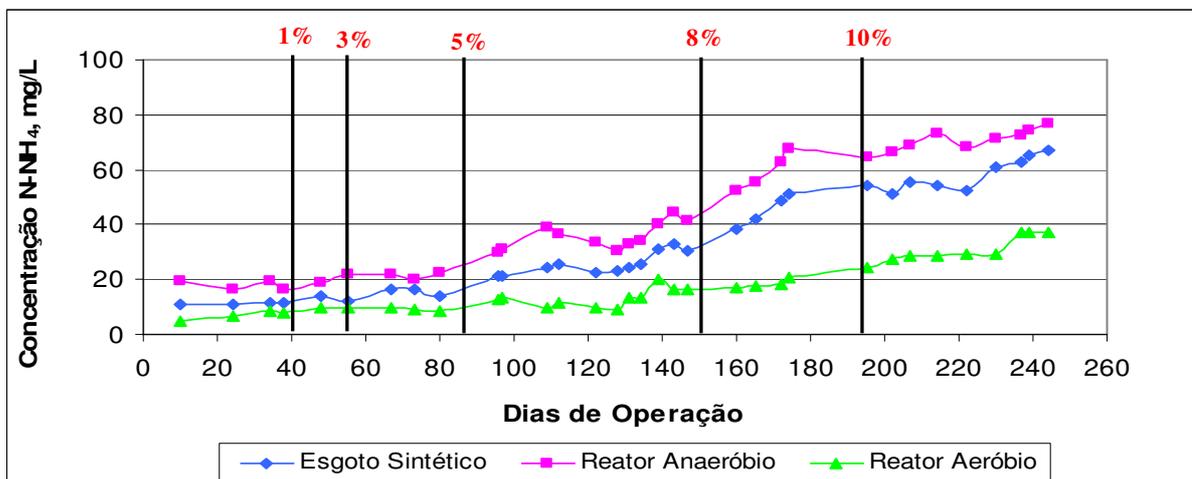


Figura 40. Concentração de Nitrogênio amoniacal ao longo do tempo nos reatores.

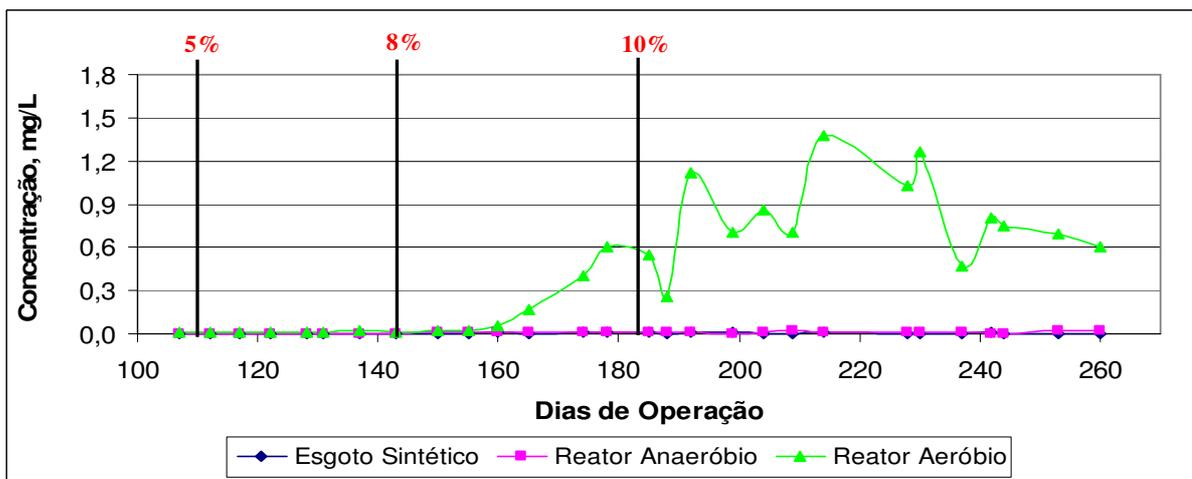


Figura 41. Concentração de Nitrito ao longo do tempo nos reatores

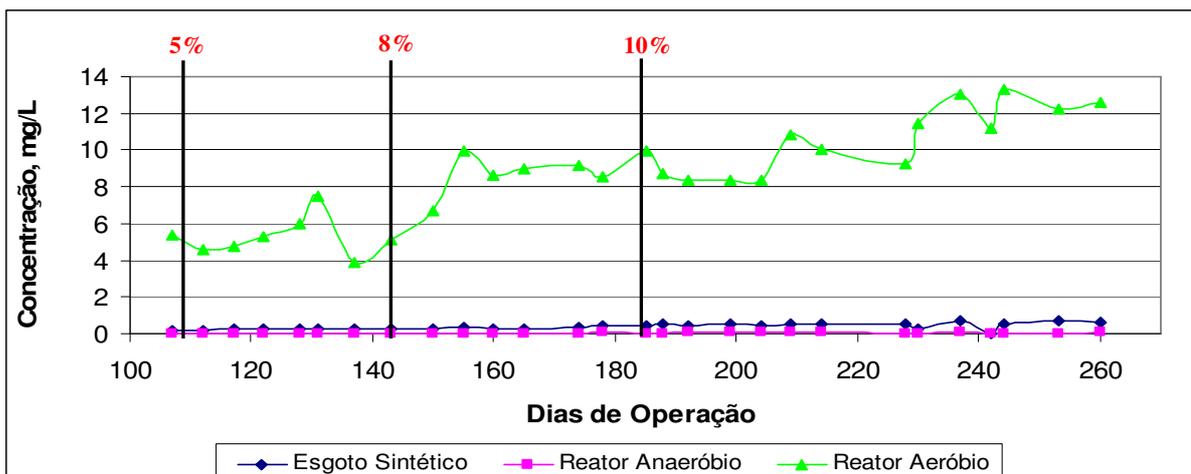


Figura 42. Concentração de Nitrato ao longo do tempo nos reatores

O sistema apresentou variações significativas na concentração de nitrogênio amoniacal, com valores médios de 33,5 mg/L no afluente, 43,8 mg/L e 17,4 mg/L respectivamente nos reatores anaeróbio e aeróbio. Estes valores indicam a ocorrência de amonificação no RBSan e de nitrificação no RBSae.

Amonificação

A concentração de nitrogênio na forma amoniacal no efluente do RBSan cresceu à medida que a concentração de amônio no afluente aumentou devido à adição de AP, como pode ser observado na Figura 40. Mas percebe-se também que a concentração de amônio no efluente era sempre maior que a do afluente em todas as fases operacionais, indicando que o processo de amonificação esteve sempre presente no RBSan, com fração de nitrogênio amonificado crescente, como pode ser observado na Tabela 22.

Tabela 22. Fração média de nitrogênio amonificado no RBSan.

NH₄⁺	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
Efluente	27,1 mg/L	18,2 mg/L	21,4 mg/L	32,3 mg/L	46,8 mg/L	69,7 mg/L
Afluente	19,4 mg/L	11,8 mg/L	15,1 mg/L	22,5 mg/L	35,0 mg/L	56,7 mg/L
Fração amonificada	7,7 mg/L	6,4 mg/L	6,3 mg/L	9,8 mg/L	11,8 mg/L	13,0 mg/L

Pela Tabela 22 verifica-se que na segunda partida do reator (fase 3) a fração de nitrogênio amonificado era de 7,7 mg/L, e que esta diminuiu para 6,4 mg/L na fase seguinte com adição de AP, aumentado novamente na fases subseqüentes, acompanhado pela geração de alcalinidade. Estes resultados sugerem que o processo de amonificação não foi afetado pela adição de AP.

Como para cada mol de nitrogênio amonificado ocorre a produção de 50 g de alcalinidade, na forma de CaCO_3 , a produção de alcalinidade esperada em cada fase é de $3,57\text{mg.CaCO}_3/\text{mg.N}_{\text{amon.}}$, para avaliar essa correlação a Tabela 23 apresenta as frações médias de nitrogênio amonificado e a geração média de alcalinidade esperada e observada em cada fase.

Tabela 23. Fração média de nitrogênio amonificado e geração de alcalinidade.

	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
N-amonificado	6,4 mg/L	6,3 mg/L	9,8 mg/L	11,8 mg/L	13,0 mg/L
Alcalinidade observada	26,4 mg/L	44,1 mg/L	54,3 mg/L	21,2 mg/L	43,5 mg/L
Alcalinidade esperada	22,9 mg/L	22,5 mg/L	35,0 mg/L	42,1 mg/L	46,4 mg/L

Pela Tabela 23, verifica-se que nas fases 4, 5 e 6 (até 5% de AP) as concentrações de alcalinidade que se espera ser gerada pelo processo de amonificação são menores que as verificadas, ou seja, o excesso de alcalinidade era devido ao processo de metanogênese.

A partir da fase 7 as concentrações de alcalinidade esperadas são menores que as observadas. Isto leva a suposição de que a alcalinidade gerada no processo de amonificação poderia está sendo consumida pelo acúmulo de ácidos gerados pela instabilidade do processo anaeróbio, ou seja, o desequilíbrio entre a acetogênese e a metanogênese devido a adição de AP na proporção acima de 8%.

Como não foram realizadas análises de nitrogênio total, não foi possível avaliar se houve a ocorrência da amonificação completa em alguma fase operacional. As análises de nitrito e nitrato nos reatores somente ocorreu a partir da fase 6, quando se acrescentou 5% de água de produção no afluente, quando se verificou que as concentrações de nitrito no RBSan eram insignificantes, com valor

médio de 0,018 mgN-NO₂⁻/L, 0,018 mgN-NO₂⁻/L, e 0,051 mgN-NO₂⁻/L, respectivamente nas fases 6, 7 e 8, conforme ilustrado na figura 41.

Nitrificação

O processo de nitrificação é influenciado por fatores ambientais, como pH, alcalinidade, concentração de nitrogênio amoniacal, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, temperatura e compostos inibidores. No RBSae o processo de nitrificação, apesar da adição da AP, esteve presente em todas as fases operacionais, com fração de NH₄⁺ oxidado sempre crescente, como pode ser observado na Tabela 24.

Tabela 24. Fração média de amônio oxidado no RBSae.

	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
NH ₄ ⁺ afluente	27,1 mg/L	18,2 mg/L	21,4 mg/L	32,3 mg/L	46,8 mg/L	69,7 mg/L
NH ₄ ⁺ efluente	10,5 mg/L	7,6 mg/L	9,7 mg/L	11,2 mg/L	18,1 mg/L	30,9 mg/L
NH ₄ ⁺ oxidado	16,6 mg/L	10,6 mg/L	11,7 mg/L	21,1 mg/L	28,8 mg/L	38,8 mg/L
Nitrito efluente	-	-	-	0,015 mg/L	0,184 mg/L	0,798 mg/L
Nitrato efluente	-	-	-	5,3 mg/L	8,2 mg/L	10,6 mg/L

Pela Tabela 24 verifica-se que na segunda partida do reator (fase 3) a fração de NH₄⁺ oxidado era de 16,6 mg/L, e que esta diminuiu para 10,6 mg/L na fase seguinte com adição de AP, aumentado novamente na fases subseqüentes. A concentração de nitrato observada a partir da fase 6 também cresceu de 5,3 mg/L para 10,6 mg/L na fase 8, acompanhado pela consumo de alcalinidade. Estes resultados sugerem que o lodo nitrificante desenvolvido no RBSae se adaptou a presença da AP, embora a nitrificação observada não tenha sido completa.

A partir do 160° dia de operação, observou-se o aumento nas concentrações de N-nitrito no efluente do reator aeróbio, passando de concentrações médias de 0,015 N-NO₂⁻/L para concentrações médias de 0,798 N-NO₂⁻/L na fase 8

Apesar das concentrações de nitrato e nitrito, observadas no reator aeróbio, serem baixas, a nitrificação estava ocorrendo, tendo em vista o aumento da fração

de amônio oxidado acompanhado pelo consumo de alcalinidade, indicando que o processo de nitrificação não foi significativamente afetado com adição de AP.

Como a correlação estequiométrica de consumo de alcalinidade apresentado por Van HAANDEL & MARAIS (1999) é de 7,14 mg CaCO₃/mg.N_{oxidado}, para avaliar essa correlação na Tabela 25 são apresentados as frações médias de amônio oxidado e nitrificado e o consumo médio de alcalinidade observada e esperada em cada fase.

Tabela 25. Fração média de nitrogênio oxidado e consumo de alcalinidade.

	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Fase 8
NH ₄ ⁺ oxidado	10,6 mg/L	11,7 mg/L	21,1 mg/L	28,8 mg/L	38,8 mg/L
Consumo alcal. esperada	75,68 mg/L	83,54 mg/L	150,6 mg/L	205,6 mg/L	277,0 mg/L
N-nitrificado	-	-	5,3 mg/L	8,2 mg/L	10,6 mg/L
Consumo alcal. esperada	-	-	37,8 mg/L	58,5 mg/L	75,7 mg/L
Consumo alcal. observada	66,4 mg/L	87,6 mg/L	95,6 mg/L	58,1 mg/L	88,0 mg/L

Pela Tabela 25 verifica-se a relação estequiométrica entre o consumo de alcalinidade e amônio oxidado nas 3 últimas fases foi aparentemente diferente da citada na literatura. Mas se for considerada a quantidade de N-nitrato, esta relação nas fases e 8 se aproxima da relação citada por Van HAANDEL & MARAIS (1999).

O pH ótimo para a nitrificação é na faixa de 7,5. O pH tem efeito inibitório para as bactérias do tipo Nitrobacter, além de promover a dissociação do íon amônio. No RBSae os valores médios de pH permaneceram na faixa de 7,24, favorecendo o processo de nitrificação no reator aeróbio.

A concentração mínima de oxigênio no interior de um reator biológico para manter um ambiente aeróbio, propício ao crescimento de bactérias responsáveis pelo processo de nitrificação, depende de fatores como tamanho dos flocos, temperatura e principalmente taxa de consumo de oxigênio (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). Como a concentração de oxigênio no reator era superior a 4 mg/L, o tempo de reação era de 22,5 h, e a alcalinidade disponível não foi totalmente consumida, a provável explicação para o acúmulo do nitrito é que as bactérias do tipo Nitrobacter, responsáveis pela oxidação de nitrito para nitrato, ainda não tenham

crescido o suficiente para realizar a nitrificação total, ou estejam sofrendo interferência do aumento da adição da AP.

4.4 Avaliação da biomassa dos reatores

Como os organismos presentes no lodo estão relacionados com o desempenho do reator e sofrem influência da hidrodinâmica do reator, do tipo de substrato utilizado, de fatores ambientais e condições operacionais, foram realizadas análises sobre as características morfológicas das células, presentes no lodo dos RBSan e RBSae, visando observar as mudanças morfológicas nos lodos dos reatores expostos a concentrações crescentes de água de produção de petróleo.

4.4.1 Reator anaeróbio - RBSan

O RBSAn utilizado nessa pesquisa foi inoculado com 1,0 L lodo proveniente de reator UASB, que trata esgoto doméstico. Para o lodo de inóculo foram realizadas análise de sólidos totais, fixos e voláteis, e medidos o pH potencial redox do mesmo, cujos resultados constam na Tabela 26.

Tabela 26. Caracterização do lodo de inóculo

Parâmetros	Concentração
pH	7,4
Potencial redox (mV)	- 68
Sólidos Totais (g /L)	97,0
Sólidos Fixos (g /L)	32, 9
Sólidos Voláteis (g /L)	64,1
Densidade (mg/L)	970

Pela Tabela 26 verifica-se que a razão entre as concentrações de sólidos voláteis e totais do lodo de inóculo (SV/ST) era de 0,66 mostrando que 66% do lodo era orgânico, que representa o percentual da massa de microrganismo inoculado no reator, com potencial redox de -68 mV, o que favorece o crescimento de microrganismos estritamente anaeróbios. A Figura 43 apresenta a fotografia do lodo de inóculo.



Figura 43. Lodo de Inóculo

Depois de inoculado o lodo do RBSan apresentou baixo crescimento celular e durante o período de funcionamento do sistema não foi necessário fazer o descarte de lodo do reator anaeróbico. A altura da manta de lodo foi acompanhada por meio da parede de acrílico do reator, e se manteve no nível em torno de 8 cm, ideal para o bom funcionamento do sistema (Figura 44). METCALF & EDDY, descrevem este fato como típico de organismos metanogênicos.

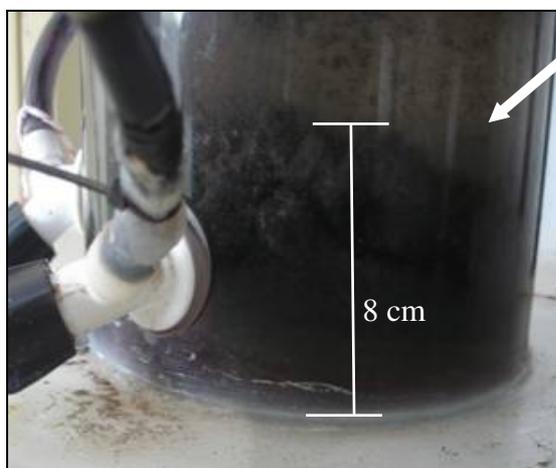


Figura 44. Manta de lodo no reator anaeróbico - RBSan

Observou-se que na manta de lodo (sedimentado) do RBSan predominância de flocos densos com formato irregular, de coloração preta e cinza nas regiões inferiores e superiores da manta, respectivamente. A Tabela 27 mostra a concentração de sólidos nas amostras de lodo coletadas nas fases 3 e 8, da manta de lodo do RBSan.

Tabela 27. Caracterização da manta de lodo do RBSan nas fases 3 e 8.

Amostra	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis	Sólidos Fixos	SV/ST
Fase 3	20.708 mg/L	13.869 mg/L	6.839 mg/L	0,67
Fase 8	19.233 mg/L	10.103 mg/L	9.130 mg/L	0,525

Pela Tabela 27 verifica-se que a concentração de sólidos totais na manta de lodo na fase 8 diminuiu em relação a fase 3, assim como também a concentração de sólidos fixos no reator aumentou, e conseqüentemente a relação SV/ST de diminuiu de 0,67 para 0,525. O aumento de sólidos fixos pode ser devido a presença de sais devido a adição de água de produção e a diminuição dos sólidos voláteis devido ao carreamento do lodo que gradativamente era descartado junto o efluente tratado.

Considerando o volume ocupado pela manta de lodo no reator de cerca de 1,2 L e que o volume útil do reator era de 8 L, a concentração de sólidos no licor misto, e a relação média DQO/SV nas fases 3 e 8 era como apresentado na Tabela 28.

Tabela 28. Concentração de sólidos no licor misto e relação DQO/SV no RBSan.

Amostra	ST_{LM}	SV_{LM}	SF_{LM}	DQO/ SV_{LM}
Fase 3	3.187,7 mg/L	2.134,9 mg/L	1.052,8 mg/L	0,45 mg.DQO/mg.SV
Fase 8	2.960,6 mg/L	1.555,2 mg/L	1.405,4 mg/L	0,91 mg.DQO/mg.SV

O acompanhamento do desenvolvimento da biomassa utilizando a microscopia eletrônica de varredura, com amostras coletadas na 1° e 6° fase de operação do sistema, mostrou que logo na primeira semana de operação do reator iniciou-se a formação de micro-colônias de bactérias.

Verificou-se também que os grânulos do lodo, observados em microscópio eletrônico de varredura, apresentaram distribuição das morfologias bacterianas de forma estruturada, predominando na camada externa populações mistas de bactérias formando filamentos longos e finos, normalmente associadas às formadoras de ácidos e as hidrolíticas.

Com a continuidade da operação, fase 6, pode-se observar em microscopia óptica de contraste de fase a diversificação de espécies de microrganismos e o crescente aumento de cocos e bacilos, além da presença de bactérias filamentosas, como apresentado na Figura 45.



Figura 45. Morfologias celulares observadas em microscopia de contraste de fase (fase 6)
 LEGENDA: a) diatomáceas com cloroplasto marrom; b) bactérias filamentosas; c) aglomerado de cocos; d) células semelhantes à *Methanosaeta* (células íntegras), e) diatomáceas com cloroplasto marrom; f) cocos

Outras morfologias microbianas também foram visualizadas, tais como bacilos ovalados, bacilos delgados e cocos, algumas vezes formando aglomerados celulares.

Como resultado da estimativa do Numero Mais Provável pode-se constatar populações pouco diversificadas, como pode ser observado na tabela 29.

Tabela 29. Caracterização morfológica de células

Arqueas Metanogênicas	
Methanosaeta sp.	+
Methanosarcina sp.	--
Bacilos fluorescentes	--
Bactérias	
Bacilos com extremidades arredondadas	+++
Bacilos delgados	+
Bacilos ovalados	++
Bacilos esporulados	--
Cocos	+
Cocos em cadeia	++++
Espiroqueta	--
Espirilos	--
Filamentos	+
Bactérias fototróficas anoxigênicas	--

(+++++) predominantes, (++++) freqüentes, (++) pouco freqüentes, (+) raros, (--) não foram observados

Foram observados diferentes tipos morfológicos de microrganismos e foi verificada a presença de arqueas metanogênicas semelhantes à *Methanosaeta sp.*, bacilos com extremidades arredondadas semelhantes a bactérias redutoras do íon sulfato, bacilos ovalados e cocos, foram, aparentemente, os organismos predominantes.

4.4.2 Reator aeróbio – RBSae

A partida do RSBAe foi realizada sem adição de inóculo para verificar a viabilidade de formação de lodo nitrificante. No final do período de partida (fase 1), a concentração de ST, SF e SV no licor misto do RSBAe era respectivamente de 380 mg/L, 354 mg/L e 34 mg/L, com razão entre a concentração de sólidos voláteis e totais no licor misto (SV_{LM}/ST_{LM}) de 0,91, indicativo de lodo de alta atividade.

Durante a operação do sistema o lodo aeróbio cresceu atingindo na última fase (fase 8 com 10% de AP) concentração de sólidos totais no licor misto de 1.216 mg/L, onde se verificou que a relação SV_{LM}/ST_{LM} era menor que a obtida na fase 1, com valor de 0,71 ainda indicativo de lodo de alta atividade com predominância dos sólidos voláteis. A Tabela 30 apresenta os valores de sólidos observados no RBSae.

Tabela 30. Caracterização do lodo do RBSae nas fases 1 e 8.

Amostra	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis	Sólidos Fixos	SV_{LM}/ST_{LM}
Fase 1	388 mg/L	354 mg/L	34 mg/L	0,91
Fase 8	1.216 mg/L	861 mg/L	355 mg/L	0,71

O crescimento do lodo aeróbio foi acompanhada também visualmente por meio da parede de acrílico do reator, cuja altura do lodo sedimentado atingiu na fase 8 nível em torno de 4 cm, como mostrado na Figura 46.



Figura 46. Lodo sedimentado no reator aeróbio - RBSae

Com relação as morfologias observadas no lodo do RBSae em microscopia óptica de contraste de fase, na fase 1 (sem AP) o lodo aeróbio desenvolvido, apresentou morfologias semelhantes às freqüentemente encontradas em lodos ativados, predominavam bactérias e ciliados livres natantes e alguns fixos. Na fase 6 (com 5% de AP) as principais morfologias microbianas predominantes no lodo eram cocos, bacilos e freqüentes filamentos como pode ser constatado na Figura 47.

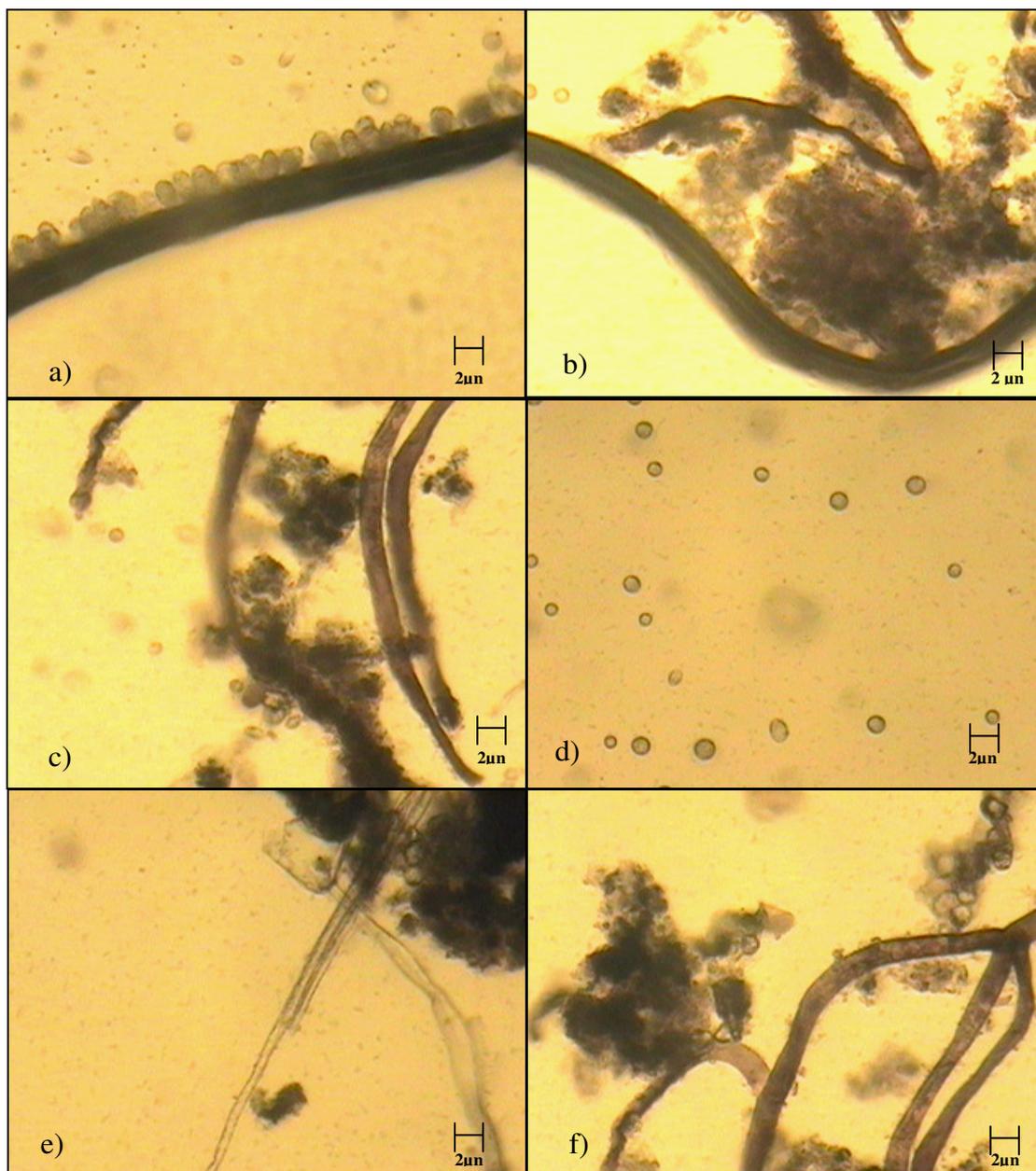


Figura 47. Morfologias celulares observadas em microscopia de contraste de fase (fase 6).
 Legenda: a) bacilos ovalados e filamento; b) e c) filamentosas; d) cocos, e) filamentos; f) ciliado fixo, cocos e filamentos

Outras morfologias microbianas pouco freqüentes também foram visualizadas na fase 6, tais como alguns protozoários semelhantes a *sarcodina* *ameba* e *paramécio*.

Na fase 8, com 10% de água de produção, as morfologias predominantes eram filamentosas características de intumescimento do lodo, com presença freqüente de cocos e bacilos e raros protozoários. Nesta fase o lodo do RBSae flotava frequentemente.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados levantados durante a realização deste trabalho, com tratamento anaeróbio e pós-tratamento aeróbio de água de produção diluída com esgoto sintético utilizando reatores em bateladas seqüenciais permitiram concluir que:

- A água de produção de petróleo é um resíduo complexo com concentrações de íons cloretos bastante elevadas atingindo valores médios de aproximadamente 111.000 mgCl⁻/L. 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 DQO média da água de produção foi de ± 6.934 mg/L, apresentando valores máximos e mínimos de 9.140mgO₂/L e 5.130mgO₂/L, essa variação pode ser atribuída à influências naturais das jazidas de extração de petróleo, ou influências externas, como água de chuva e possíveis vazamentos nas tubulações do sistema localizado na Unidade de Pilar/AL.
- Do ponto de vista de desempenho, o reator em batelada seqüencial anaeróbio (RSBan), tratando água de produção em conjunto com esgoto sanitário sintético, nas proporções de 1%, 3%, 5%, 8% e 10% de AP, inoculado com lodo de reator UASB, e operado com ciclo de 24 horas à temperatura ambiente, alcançou eficiência de remoção de DQO respectivamente de 68,7%, 70,8%, 64,8%, 61,6% e 56,1%.
- A adição imediata de 5% de água de produção ao esgoto sintético sem prévia ambientação representou uma carga de choque causando instabilidade no processo anaeróbio, e flotação do lodo. No entanto o aumento gradativo do percentual de AP possibilitou a aclimação da microbiota anaeróbia, aparentando estimulação do processo com adição de 1% e 3% de AP e com sinais evidentes de inibição apenas com adição de 10% de AP.
- O desempenho do RBSae no pós-tratamento do efluente do RSBan operado com ciclo de 24 horas à temperatura ambiente, apresentou-se mais estável que o

RSBan, com eficiência de remoção de DQO levemente decrescente, variando de 52,6% na fase 4, passando a 51,4% na fase 5, caindo para 49,2% nas fases 6 e 7.

- Embora a literatura cite que o processo aeróbio apresenta maior eficiência de remoção de DQO em comparação com o anaeróbio, a eficiência de remoção de DQO observada no RSBae foi menor que a do RBSan, certamente devido ao fato de que a fração mais facilmente degradável da DQO era removida no RBSan, ficando a fração recalcitrante para ser degradada no RBSae.
- A cada mudança de fase (aumento da concentração de AP) verificava-se queda na eficiência de remoção de DQO, tanto no RBSan quanto no RBSae e conseqüentemente no sistema como todo, com recuperação próximo aos patamares anteriores, mostrando a capacidade de adaptação da biomassa ao resíduo a ser tratado, com exceção da última fase com 10% de AP quando o sistema não conseguiu restabelecer o equilíbrio.
- A constatação da instabilidade do processo biológico ficou evidenciada na fase 8 com 10% de AP tanto pela queda da eficiência de remoção de DQO, quanto pelo aumento da relação A_i/A_p com valor de 0,63 e flotação do lodo.
- Os cátions potássio e cálcio estavam presente em concentrações consideradas estimulantes para o processo biológico, no entanto o sódio pode ter contribuído para a instabilidade do processo anaeróbio visto que estava presente em concentrações que requerem aclimatação do meio pelos microorganismos e podem retardar o processo.
- A concentração média de cloretos na mistura AP+ES na fase 8 com 10% foi de 12.255 mg/L, o que pode ter rompido as membranas celulares perturbando as funções metabólicas dos microrganismos contribuindo para desestabilização dos processos biológicos.
- No RBSan o processo de amonificação esteve sempre presente em todas as fases operacionais, com concentração de amônio no efluente sempre crescente acompanhada pelo aumento da alcalinidade, sugerindo que esse processo não sofreu interferência do aumento de adição da AP.
- No RBSae o processo de nitrificação também esteve presente em todas as fases operacionais. Embora a nitrificação não fosse completa a concentração de nitrato no efluente era sempre crescente, acompanhada pelo consumo da alcalinidade.

No entanto a partir da fase 7 (8% de AP) começou a se verificar acúmulo de nitrito, aumentando a concentração na fase 8, sugerindo que a adição de 10% de AP estava interferindo no processo.

- No RBSan as observações em microscopia óptica de contraste de fase, na fase 6 com 5% de AP, mostraram a predominância de espécies de microrganismos e o crescente aumento, de cocos e bacilos, além da presença de bactérias filamentosas e outras morfologias menos freqüentes tais como bacilos ovalados, bacilos delgados e cocos, algumas vezes formando aglomerados celulares. O NMP revelou diferentes tipos morfológicos de microrganismos e a presença de arqueas metanogênicas semelhantes à *Methanosaeta sp.*, bacilos com extremidades arredondadas semelhantes a bactérias redutoras do íon sulfato, bacilos ovalados e cocos.
- No RBSae em microscopia óptica de contraste de fase, na fase 6 com 5% de AP, as principais morfologias microbianas predominantes no lodo eram cocos, bacilos. As filamentosas eram apenas freqüentes e outras morfologias microbianas pouco freqüentes também foram visualizadas, tais como alguns protozoários semelhantes a *sarcodina ameba* e *paramécio*. Na fase 8, com 10% de água de produção, as morfologias predominantes eram filamentosas características de intumescimento do lodo, com presença freqüente de cocos e bacilos e raros protozoários. Nesta fase o lodo do RBSae flotava frequentemente.
- O sistema de tratamento/pós-tratamento anaeróbio/aeróbio, em reatores em bateladas seqüenciais, operando em ciclos de 24 horas, mostrou ser uma combinação atraente para promover o processo de remoção de matéria orgânica, amonificação e nitrificação.
- O sistema biológico anaeróbio/aeróbio se apresenta como alternativa no tratamento de água de produção de petróleo, para transformar esses compostos poluentes em substâncias menos nocivas ao ambiente.

A partir dos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho experimental, recomenda-se continuar as pesquisas objetivando investigar questões que ainda não são completamente entendidas, como:

- A relação DQO/DBO da água de produção.
- Em quanto tempo ocorrem os processos de degradação da matéria orgânica, amonificação e nitrificação nos reatores anaeróbio e aeróbio, através de avaliação dos perfis temporais dos mesmos, visando reduzir o tempo da fase de reação.
- A possibilidade de realizar a desnitrificação, tanto recirculando o efluente tratado para o RBSan quanto submetendo a fase de reação do RBSae a períodos aeróbios e anaeróbios.
- Estudar a possibilidade de introduzir algum aceptor de elétrons no RBSan para degradação de compostos tóxicos presentes na AP, visando melhorar a eficiência de remoção de matéria orgânica do mesmo.
- Fazer o acompanhamento da diversificação da biomassa dos reatores em cada fase operacional, tanto através de análises de sólidos quanto por microscopia óptica de contraste de fase e ensaios de NMP, ou ainda utilizando biologia molecular.

Referências Bibliográficas

ABREU, L. M. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-desnitrificación. In: Taller y Seminario Latino-Americano de Tratamiento Anaeróbico de Aguas Residuales. Montevideo, p.55-63, 1994.

ALEM SOBRINHO, P. (1997). Processos de tratamento de efluentes visando o controle da eutrofização. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL: GERÊNCIA E TRATAMENTO DE ÁGUAS EUTROFIZADAS. São Paulo.

ALI S. A.; DARLINGTON, L. W.; OCCAPINTI, J. New Filtration Process cuts Contaminations from Offshore Produced Water. Oil and Gas Journal, nov.2, p.73-78, 1998.

ALVAREZ, R. S.; FIELD, J.; LETTINGA, G. Toxicidad metanogénica de compuestos fenólicos y lipídicos. In: 4º Seminario de Depuración Anaeróbica de Aguas Residuales. Anais. Universidad de Valladolid. Spain, p. 83-110, 1998.

ANP – Agência Nacional de Petróleo. O Petróleo: principais combustíveis energéticos. Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Petróleo dos anos de 1990 a 1997. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br/energeticos.html>>. Acesso em 16 jun. 2008.

ANTHONISEN; A.C; LOEHR, R.C.; PRAKASAM, T.B.S.; SRINATH, E.G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. Water Pollut Control. vol. 48, n.5, p.835-852, 1976.

ARAÚJO, J. C. Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbico de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético. 158p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, 1995.

ATLAS, R. M. E BARTHA, R.. Ecologia microbiana e microbiologia ambiental. 3. ed. Madri: Pearson Education S.A., 2002.

BASHARAT, H. B.; MARTIN, A. Reduction of sodium toxicity by using calcium in anaerobic processes. EJEAFChe. ISSN: 1579-4377, 2004.

BÍCEGO, M. C. Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho. Ed. Resenha Tributária. São Paulo, p. 165, 1988.

BITTON, G. Wastewater microbiology. University of Florida Gainesville. Department of Environmental Engineering Sciences. Viley-Liss, p. 478, 1994.

BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. Recursos Minerais e energéticos: Petróleo, cap. X, CPRM, Brasília, 2003.

BOTHE, H. et al. Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. FEMS Microbiology Reviews. v. 24, p. 673-690. 2000.

CALLADO, N.H. & FORESTI, E. Removal of organic carbon, nitrogen and phosphorus in sequential batch reactors integration the anaerobic/aerobic processes. Water Science & Technology, p. 263-70, 2001.

CAMPOS, J. C.; NOBREGA, R., SANT`ANNA JR. G. L. Tratamento de água de produção de petróleo em reator biológico tipo "air lift". In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Joinville, 2003.

CAMPOS, C. M. M.; LUIZ, F. A. R.; BOTELHO, C. G.; DAMASCENO, L. H. S. Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 28, n. 6, p. 1376-1384, 2004.

CARLSON, C.A; INGRAHAM, J.L. Comparison of denitrification by *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Paracoccus denitrificans*. Applied and Environmental Microbiology, v. 45, n.4, p. 1247-1253. 1983

CASSELLA, R. J.; OLIVEIRA, E. P.; MAGALHÃES, O. I. B. Direct determination of vanadium in high saline produced waters from offshore petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry. (2005). Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/talanta> >. Acesso em out. 2008.

CEPETRO, Centro de Estudos de Petróleo (2001). Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br.html>>.

CHAWLA, O. P. Advances in biogas technology. Indian Council of Agricultural Research. New Delhi. 1986.

DANIELA, S. V.; MAGALI, C. C.; ELIANA, F. S. C. Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Joinville. 2003.

DROSTE R. L.; MASSE, D. I. Anaerobic treatment in sequencing batch reactors. In: International Symposium on Tecnology Transfer. Salvador, Bahia, Brazil, pp. 353-363. (1995).

EISENTRAEGER, A. et al. Denitrification of groundwater with methane as sole hydrogen donor. Water research. v. 35, n.9, p. 2261-2267. 2001.

EPA, Environmental Protection Agency. Manual: nitrogen control. Washington DC, Office of Research and Development/Office of Water, 1993.

FEIJOO, G.; SOTO, M.; MENDEZ, R.; LEMA, J. M. Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaptation phenomena. Enzym and Microbial Technology. V. 17, p.180-188 , 1995.

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H. X. Atenuação natural de hidrocarbonetos em um aquífero contaminado com gasolina com etanol. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Joinville, 2003.

FORD, D. L.; CHURCHWELL, R. L.; KACHTICK, J. W. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters. *Journal Water Pollution Control Federation*. V.52, n.11, p. 2726-2746, 1980

FORESTI, E. Sistema de Tratamento Anaeróbio. In: III Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.

FREEDMAN, B. Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses, 2ed. San Diego, California, 1995.

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, 1999.

FURUMAI, H.; TAGUI, H.; FUJITA, K. Effects of pH and alkalinity on sulphur-desnitrification in a biological granular filter. *Water Science Technology*. v. 34, p. 355-362. 1996.

GERMANO, A.F.S.; LOPES, W.S.L.; LEITE, V.D.; SOUSA, J.T.; BARROS, J.W.W. Estudo Conjugado da Biodegradabilidade Aeróbia de óleo Lubrificante. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande/MS, 2005.

GUERRERO, L.; OMIL, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Treatment of saline wastewaters from fish meal factories in an anaerobic filter under extreme ammonia concentrations. *Bioresource Technologic*. v.61, p.69-78. 1997.

HENZE, M. Capabilities of biological nitrogen removal processes from wastewater. *Water Science and Technology*, v. 23, n. 44, p. 669-679, 1997.

HANSEN, B. R., DAVIES, S. R. H. Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 72, Part A, p. 176-88, 1994.

KANSAL, A. K. V.; RAJESHWARI, M.; BALAKRISHNAN, K. & KISHORE, V. V. N. Anaerobic digestion technologies for energy recovery from industrial wastewater – a study in Indian context. TERI Information Monitor on Environmental Science. Volume 3, 1998

KAO, C.M.; WANG, C.C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. Water Research, V. 34, n. 13, p. 3413-23, 2000.

KATAOKA, A. P.A.G. Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microrganismos de “Landfarming”. Tese de Doutorado em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada). Instituto de Biociências. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 2001

KEITH, L. H.; TELLIARD, W. A. Priority pollutants I: A perspective view. Environmental Science and technology, v. 13, p. 416-23, 1979.

KENNISH, M. J. Practical handbook of estuarine and marine pollution. CRC Press, Inc. boca Raton, Flórida, p. 524, 1996.

KIELING, D. D. Estudo da remoção biológica de nitrogênio a partir de lodo nitrificante cultivado em meio autotrófico sob condições anóxicas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. p. 104, 2004.

KIPNIS, T. *et al.* Ecological and agricultural aspects of nitrogen balance in perennial pasture irrigated with municipal effluents. *In: International Conference on Developments in Land Methods of Wastewater Treatment and Utilisation.* Melbourne, IAWPRC, n. 8. 1978.

KUGELMAN, I. J. & CHIN, K. K. Toxicity, synergism and antagonism in anaerobic waste treatment processes. *In: Gould RF. Ed. Advances in chemistry series 105.* American Chemical Society. Washington. p. 55-90, 1971.

LACALLE, M. L.; VILLAVERDE, S.; FDZ-POLANCO, F.; GÁRCIA ENCINA, P. A. Combined anaerobic/aerobic (UASB+UBAF) system for organic matter a nitrogen removal from a high strength industrial wastewarter. In: VI Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbica. Recife. Anais, Recife. p 376-383. 2000.

LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiol, rev. v. 54, n. 3, p. 305-315. 1990

LETTINGA, G. Anaerobic reactor technology: reactor and process design. In: international course an anaerobic treatment. Wageningen Agricultural University/IHE Delft. Wageningen, 1995.

LIMA, B. B. V. Pós-Tratamento de efluente de reator anaeróbico em sistema seqüencial constituído de ozonização em processo biológico aeróbio. Escola de Engenharia de São Carlos, USP. p.99, 2006.

LOPES, J. C. Estudo da degradação aeróbia de resíduo de petróleo em reator em batelada seqüencial. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, 2006.

LOPES, D. D. & CAMPOS, J. R. Tratamento de esgoto sanitário em reatores compartimentos anaeróbico/aeróbio em série. In: Oficina e Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbica. Anais. Recife, PE, v. 2, p. 203-206. 2000.

LOPES, W.S.; LEITE, V.D.; SOUSA, J.T.; JUNIOR, G.B.A.; GERMANA, A.F.S. Tratamento Aeróbio Conjugado de Derivados de Petróleo e Esgoto Sanitário. XI SILUBESA. Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Natal. Rio Grande do Norte. 2004.

MARQUES, JR. A. N.; MORAES, R. B. C. & MAURAT, C. M. Biologia Marinha. In: Interciência. Rio de Janeiro, p. 311-34, 2002.

Mc CARTY, P. L. Anaerobic treatment of soluble wastes. For presentation at the special lecture series advances in water quality improvement. Universidade do Texas, 1966.

Mc CARTY, P. L. (1964) Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. Public works, part three – Toxic Materials and their Control. p. 91-94. 1964.

MACKERETH, F. J. H.; HERONS, J. & TALLING, J. F. Water Analysis: Some Revised Methods for Limnologists. Freshwater Biological Association, n. 36, 1978.

MENDONÇA, L. C. Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, p. 219, 2002.

MENDONÇA, M.C.M. Caracterização e tratabilidade de resíduos líquidos gerados em terminais de armazenamento de álcool e derivados de petróleo. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco/UFPE. p. 117. 2004

MENDONÇA, M. C. M.; KATO, M. T. e FLORENCIO. L. Avaliação do uso de reator UASB para o tratamento de efluentes gerados em terminais de armazenamento de derivados de petróleo. XI Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES. Natal/RN. 2004.

METCALF & EDDY. Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. 3 ed., p. 1334, 1991.

MOSEY, F. E. Mathematical modeling of the anaerobic digestion process: Regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile fatty acids from glucose. Water Science Technology, v. 15, p. 209-232. Copenhagen, 1983.

NAMOUR, M. Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: a physical-chemical method for measurement of the refractory part of effluents. Water Research, v. 32, p. 2224-2231. 1998.

NARDI, I.R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Degradação De BTEX Em Reator Anaeróbio Horizontal De Leito Fixo Na Presença De Diferentes Aceptores De Elétrons. In: VI Oficina E Seminário Latino Americano De Digestão Anaeróbia, Recife, 2000. Editora Universitária da UFPE. V.II: 151-154. 2006.

NOLASCO, M. A. Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. p.176, 1998.

OLIVEIRA, A. L. & BLUND, C. E. Desnitrificação em sistemas de reatores sequenciais em batelada tratando esgoto sintético usando como fonte de carbono o próprio esgoto. In: 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2003.

OLIVEIRA, M. E. & NOGUEIRA, M. H. Biogás, Uma energia de alternativa. Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Departamento de energias renováveis. Lisboa, 1984.

PAGANINI, W. S. *Disposição de Esgotos no Solo: escoamento a superfície*. Fundo Editorial da AESABESP. São Paulo. 1997.

PAINTER, H.A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganism. Water Research, vol 4, p.393-450, 1970.

PATUREAU, D.; DAVISON, J.; BERNET, N.; MOLETTA, R. Denitrification under various aeration conditions in comamonas sp. Fems Microbiology Ecology. V.14, n.1, p.71-78, 1994.

PAVLOSTATHIS, S. G., & GIRALDO GOMEZ, G. E. Kinetics of anaerobic treatment. Water science and Technology, v. 24, n. 8, p. 35-39. 1991.

PESSOA, A. C. & JORDÃO, P. E. Tratamento de esgotos domésticos. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro. 1982.

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

REED, S. C. Wastewater management by disposal on the land. Hanover. New Hampshire, U.S. Army, Report 171. 1972.

RINZEMA, A.; LIER, V. V.; LETTINGA, G. Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. *Enzyme & Microbial Ecology*. V.10, n. 1, p. 24-32, 1988.

ROSATO, Y. B. Biodegradação de petróleo. In: *Microbiologia Ambiental*. Embrapa, Jaguariúna, São Paulo, p. 440, 1997.

SANTOS, S.M.; WIESNER, M. Ultrafiltration of Water Generated in Oil and Gas Production. *Water Environ*. V. 69, n.6, p.1120-1127, 1997.

SARTI, A., ZAIAT, M., FORESTI, E. Desempenho de reatores anaeróbios operados em bateladas seqüenciais (escala piloto) no tratamento de esgoto sanitário. *Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*, v.26, n. 2, p.113.2005

SCHMIDT, J. E.; & BELZER. K. Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. V.42, p.457-462, 1984.

SILVA, J. B. Tratamento de resíduos de petróleo em reator em batelada seqüencial anaeróbio. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, 2006.

SILVA, J.B.; LOPES, J.C.; SENA, M.C.R.; MARTINS, M.A.L.; HARRY, N.M.M. Gestão e Tratamento de Resíduos de Petróleo em Reatores em Batelada Seqüencial. *Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC*. Fortaleza/CE. 2005

SINGH, K. S. & VIRARAGHAVAN, T. Impacto f temperature on performance, microbiological, and hydrodynamic aspects of UASB reactors treating municipal wastewater. *Water Scinece and Technology*, v. 48, n. 6, p. 211-217. 2003

SOUSA, J. T. Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada de coluna de lodo anaeróbio pra desnitrificação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. p. 258, 1996.

SPEECE, R.E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Vanderbilt University. Published by Archae Press. United States of America, p. 13-26, 1996.

SRINIVASAN, B. & BONVIN, D. controllability and stability of repetitive batch processes. Journal of Process Control. Elsevier, p.285-289, 2007.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19th ed. Amer. Public Health Association/ American Water Works Association, Water Enviroment Federation, Washington, D.C., USA, p.1134, 1995.

SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. Bioresource Technology. V. 61, p.151-157, 1997.

THOMAS, J. E. Processamento Primário de Fluidos. In: Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, cap. 9, p. 255-267, 2001.

TIMUR, H. & OZTURK, I. Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and brid bed filter. Water Science and Technology. V. 36, p.501-508, 1997.

TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, p.163, 1992.

VAN LIER, J. B. et al. New perspectivies in anaerobic digestion. Water Science and Technology. v. 43, n. 1, p. 1-18, 2001.

VAN HAANDEL, A. & MARAIS, G. O. O Comportamento do sistema de lodo ativado. Teoria e aplicações para projetos e operação. Campina Grande, Paraíba. 1999

VAZOLLER, R. F. Biodiversidade: perspectivas e oportunidades tecnológicas. Microbiologia e saneamento ambiental. Universidade de São Paulo. p. 33, 1996.

VYRIDES, I. STUCKEY, D.C. Effects of sodium on anaerobic biomass and their soluble microbial products (SMPs). IWA 8th National UK Young Water Professionals Conference, University of Surrey, p.101-108; 2007.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Lodos ativados, vol. 4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, MG, 428 p. 1997.

ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; CAMARGO, E. F. M. & BORZANI, W. Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. Appl Microbiol Biotechnol ed. 55, p. 29-35, 2001.

ZEIKUS, J.G. Chemical and fuel production by anaerobic bacteria. Annual Review of Microbiology, p. 423-464, 1980

WOOLARD, C. R. & IRVINE, R. L. Treatment of hypersaline wastewater in sequencing batch reactor. Water Research. V. 29, n.4, p.1159-1168, 1995.