



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



TICIANA AYRES AGRA

Tratamento Biológico de Água de Produção de Petróleo, via sulfetogênese, utilizando Reator em Bateladas Sequenciais.

Maceió - AL
2015

TICIANA AYRES AGRA

Tratamento Biológico de Água de Produção de Petróleo, via sulfetogênese, utilizando Reator em Bateladas Sequenciais.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Profa. Dra. Nélia Henriques Callado

Maceió - AL
2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

A277t Agra, Ticiania Ayres.
Tratamento biológico de água de produção de petróleo, via sulfetogênese, utilizando reator em bateladas sequenciais / Ticiania Ayres Agra. – 2015.
65 f. : il.

Orientadora: Nelia Henriques Callado.
Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 58-65.

1. Produção de petróleo. 2. Água residual – Tratamento biológico.
3. Salinidade. 4. Sulfetogênese. 5. Reator em batelada sequencial.
I. Título.

CDU: 628.16.0



Folha de Aprovação

TICIANA AYRES AGRA

Tratamento Biológico de Água de Produção de Petróleo, via sulfetogênese,
utilizando Reator em Bateladas Sequenciais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Prof. Dra. Nélia Henriques Callado (Orientadora)

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Pedro de Oliveira Netto (Examinador interno)

Prof. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pessoa (Examinadora externa - UFPE)

AGRADECIMENTOS

Penso que todo o tempo é tempo de agradecer, especialmente a Deus e ao Mestre amado Jesus, pela vida e pelas oportunidades de me tornar, um pouquinho que seja, melhor a cada dia. Agora não seria diferente.

Aproveito então a oportunidade para agradecer também a toda a minha família, em especial a minha rosa amada mãe Rose, sem palavras para retribuir tudo que ela fez e faz por mim, neste e em tantos momentos de minha caminhada, e ao meu pai querido e amado, Farley, por todo o apoio, amor e incentivo, sem o qual eu não teria conseguido concretizar este trabalho.

Aos meus irmãos Thays e Thiago, minha vó Ivone, meu sobrinho Marcellinho, minha madrinha Vera, meus avós Auriete e Rui e a toda minha família, por existirem em minha vida e me ofertarem o apoio necessário para que eu possa conquistar os meus objetivos.

Ao meu companheiro Luciano, por todo o apoio, dedicação, renúncia e amor com que me acompanhou durante a execução desta pesquisa.

À minha família espiritual, amigos e anjos, Meli, Aline, Madra, Rael, Lalá e Rô, por serem presenças de luz em minha vida e aos amigos do Núcleo Fraternal Bezerra de Menezes.

Aos compadres Alice e Rico por me sustentarem a alegria de viver.

Às amigas, Gábi, Dani, Manon, Rilha e Inaê, por me alimentarem com as suas amizades.

Aos bebês Malú, Liz, Bela e Pedrinho que tanta alegria me trouxeram, desejando agora poder estar mais presente em suas vidas.

Às técnicas e bolsistas do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA/UFAL), Nadjane, Eveline e Odete, pelo companheirismo, alegria, disposição e apoio nas análises realizadas.

Às estudantes de graduação, Nareida e Andressa Messias, pelo apoio dedicado no início deste trabalho.

Aos companheiros de laboratório, Norma, Elvan, Jéssica e Verônica, por todo o apoio e companheirismo.

Aos meus companheiros de curso, pois cada um com o seu jeitinho me oportunizaram grandes aprendizados.

Às companheiras que me acompanham desde a graduação, Helen e Jú. À Helen, pela capacidade que tem e teve demonstrar seu carinho e amizade. À minha querida Jú, com sua alegria e disposição para o trabalho que contagia qualquer um. Fico imensamente feliz em ter estreitado os laços de fraternidade em mais esta oportunidade.

À minha mais nova amiga Andressa, que me encantou naturalmente com um coração tão bondoso, alegre e amigão. Obrigada por me permitir estar em sua companhia, especialmente nesta reta final.

Ao amigo Altair, companheiro de curso, pela parceria nos trabalhos da SEMARH e pelo auxílio na fase de correção desta dissertação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, pela oportunidade desta formação, em especial ao professor Eduardo Lucena, sempre solícito em atender as nossas necessidades.

Aos professores Ivete Vasconcelos e Márcio Barboza pelo apoio de sempre. Guardo com muito carinho a passagem de vocês em minha vida.

À professora Nélia, pela rica orientação e condução e por me ofertar a oportunidade de realizar esta pesquisa, cujos benefícios levarei comigo aonde eu for.

À banca pelas valiosas contribuições.

À CAPES pelo fornecimento da Bolsa de Estudo.

À UNSEAL/Petrobrás, pelo fornecimento do resíduo utilizado nesta pesquisa.

A todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O processo de produção de petróleo é uma atividade geradora de significativos impactos ambientais negativos. A água de produção ou água produzida (APr) é o efluente gerado durante a extração do petróleo e destaca-se por apresentar alto teor de salinidade e toxicidade. Devido ao elevado volume produzido e à sua complexa composição, o tratamento desse resíduo apresenta-se como um grande desafio que requer a urgente necessidade do estudo e do desenvolvimento de técnicas de tratamento eficientes e acessíveis à realidade econômica de cada região. No intuito de viabilizar o tratamento biológico da APr, ela foi diluída em água residuária sintética com elevada concentração de sulfato, visando estimular a digestão anaeróbia via sulfetogênese, visto que as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) possuem a característica de serem resistentes a ambientes salinos. Para tanto, foi utilizado um reator anaeróbio com biomassa suspensa, operado em bateladas sequenciais com ciclos de 24 horas, em escala laboratorial. O reator foi operado com proporções crescentes de APr (0%, 2% e 5%), apresentando concentrações médias de cloretos de, respectivamente, 150 mg.L⁻¹, 2.000 mg.L⁻¹ e 4.800 mg.L⁻¹ e razões DQO/SO₄²⁻ variando de 0,7 a 2,4. Na fase de estímulo à sulfetogênese, a eficiência de remoção média de DQO foi reduzida de 72% (fase sem sulfato) para 51%, mesmo sem adição de APr (DQO/SO₄²⁻ = 2,4 e concentração de cloretos de 150 mg.L⁻¹). Quando o sistema foi alimentado com 2% de APr (DQO/SO₄²⁻ = 0,7 e concentração de cloretos de 2.000 mg.L⁻¹), a eficiência de DQO manteve-se em 50%, sendo que apenas 15% dessa era removida via sulfetogênese. Foi mantida a proporção de 2% de APr e a razão DQO/SO₄²⁻ foi elevada para 1,5 e a remoção média de DQO aumentou para 55%. Ao elevar a proporção de APr para 5% (DQO/SO₄²⁻ = 1,8 e concentração de cloretos de 4.800 mg.L⁻¹), a eficiência média de remoção de DQO foi de 47%, sendo que 68% dessa foi removida via sulfetogênese. Esses resultados indicam a viabilidade do uso do sulfato como acceptor de elétrons no tratamento da APr, tendo em vista a ocorrência do aumento da redução de sulfato quando a salinidade foi elevada, demonstrando que o efeito da salinidade estimulou a remoção de DQO via sulfetogênese e inibiu a via metanogênica.

Palavras-chave: Água de Produção de Petróleo. Salinidade. Sulfetogênese. Reator em Batelada Sequencial.

ABSTRACT

The oil production process is an activity that generates significant negative environmental impacts. The production water or produced water (PW) is the wastewater generated during the extraction of oil and stands out due to its high level of salinity and toxicity. Due to the large volume produced and their complex composition, the treatment of this waste presents a major challenge that requires the urgent need for accessible and efficient treatment techniques development and studies according to the economic reality of each region. In order to facilitate a biological treatment of the residue, it was diluted with Synthetic wastewater with a high sulfate concentration to stimulate anaerobic digestion via sulfidogenesis, since Sulphate Reducing Bacteria (SRB) have the characteristic of being resistant to saline environments. Therefore, an anaerobic reactor was used with suspended biomass, operated in sequential batch with cycles of 24 hours in laboratory scale. The reactor was operated with increasing proportions of PW (0%, 2% and 5%), with average chloride concentrations, respectively, 150 mg.L⁻¹, 2,000 mg.L⁻¹ and 4,800 mg.L⁻¹ and COD/SO₄²⁻ ratios ranging from 0.7 to 2.4. In the stimulation of sulfidogenesis phase the average COD removal efficiency was reduced by 72% (step without sulfate) to 51%, even without adding PW (COD/SO₄²⁻ = 2.4 and chloride concentration of 150 mg.L⁻¹). When the system was fed with 2% of PW (COD / SO₄²⁻ = 0.7 and chloride concentration 2,000 mg.L⁻¹), the COD efficiency remained at 50% and only 15% of this was removed via sulfidogenesis. The proportion of 2% PW was maintained and the ratio COD/SO₄²⁻ was raised to 1.5 and the average COD removal increased to 55%. By increasing the ratio of Apr to 5% (COD / SO₄²⁻ = 1.8 and chloride concentration 4,800 mg.L⁻¹) COD removal efficiency was 47%, and 68% of this was removed via sulfidogenesis. These results indicate the viability of using sulfate as an electron acceptor in the treatment of PW, given the occurrence of increase in the reduction of sulphate when the salinity was high, indicating that the effect of salinity stimulated the removal of COD via sulfidogenesis and inhibited via methanogenic.

Keywords: Production Oil Water. Salinity. Sulfidogenesis. Sequential Batch Reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção Nacional de Petróleo.....	14
Figura 2 - Reator em Batelada Sequencial Biológico Anaeróbio.....	25
Figura 3 - Sistema Experimental utilizado na pesquisa.....	26
Figura 4 - Reator UASB de coleta do lodo de inóculo.....	28
Figura 5 - Etapas Operacionais.....	29
Figura 6 - Fases da Etapa 3.....	30
Figura 7 - Variação da temperatura máxima e mínima ao longo do tempo.....	34
Figura 8 - Variação da DQO ao longo das etapas de operação.....	41
Figura 9 - Variação da concentração e eficiência de remoção de sulfato.....	42
Figura 10 - Variação da ABS 254 ao longo das fases operacionais da etapa 3.....	44
Figura 11 - Variação do cloreto ao longo do tempo.....	45
Figura 12 - Variação da concentração de N-NH ₄ ⁺ durante a operação do reator	49
Figura 13 - Variação da alcalinidade parcial durante a operação do sistema.....	51
Figura 14 - Variação da alcalinidade intermediária durante a operação do sistema.....	51
Figura 15 - Variação da alcalinidade total durante a operação do sistema.....	52
Figura 16 - Variação da relação AI/AP ao longo das fases de operação.....	52
Figura 17 - Variação da concentração de ácidos voláteis durante a operação do reator.....	53
Figura 18 - Variação dos valores do pH ao longo da operação do sistema.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do Substrato Sintético	27
Tabela 2 - Composição do substrato sintético (DQO = 1000 mg/L)	28
Tabela 3 - Parâmetros analisados, métodos e frequência de análises.....	31
Tabela 4 - Caracterização da Água de Produção (Pilar/AL).....	33
Tabela 5 - Caracterização da Água de Produção em diferentes regiões.....	34
Tabela 6 - Lodo de Inóculo.....	35
Tabela 7 - Resultados obtidos na Etapa 1 (Partida do Reator Anaeróbio).....	36
Tabela 8 - Resultados obtidos na Etapa 2 (Estimulação da Sulfetogênese).....	37
Tabela 9 - Remoção de DQO via sulfetogênese e via metanogênese (Etapa 2).....	38
Tabela 10 - Especificação das formas de sulfeto (Etapa 2).....	39
Tabela 11 - Valores médios obtidos na fase 1/Etapa 3 (2% de APr e DQO/SO ₄ = 0,7).....	39
Tabela 12 - Valores médios obtidos na fase 2/Etapa 3 (2% de APr e DQO/SO ₄ = 1,5).....	40
Tabela 13 - Valores médios obtidos na fase 3/Etapa 3 (5% de APr e DQO/SO ₄ = 1,8).....	40
Tabela 14 - Remoção de DQO via sulfetogênese e via metanogênese.....	43
Tabela 15 - Concentração de cátions, ânions e SF afluente, em cada fase operacional.....	46
Tabela 16 - Especificação das formas de sulfeto (Etapa 3).....	48
Tabela 17 - Concentração de Sólidos na manta de lodo do RBS.....	54
Tabela 18 - Relação F/M e taxa específica de utilização do substrato.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS E METAS.....	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos Específicos.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. Introdução.....	14
3.2. Características da APr.....	15
3.3. Legislação Aplicada à APr.....	16
3.4. Tratamento Anaeróbio.....	17
3.5. Bactérias Redutoras de Sulfato.....	18
3.6. Relação DQO/sulfato.....	20
3.7. Efeito Antagônico do Potássio.....	22
3.8. Tratamento Anaeróbio Aplicado à APr.....	23
3.9. Conclusão.....	24
4. METODOLOGIA.....	25
4.1. Considerações Iniciais.....	25
4.2. Resíduos Utilizados.....	26
4.2.1. Água de Produção de Petróleo (APr).....	26
4.2.2. Água Residual Rica em Sulfato.....	27
4.3. Inoculação do Reator.....	28
4.4. Operação do Reator Anaeróbio.....	29
4.5. Parâmetros Analisados.....	30
4.6. Avaliação da biomassa do Reator.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1. Caracterização da APr.....	33
5.2. Temperatura Ambiente.....	34
5.3. Partida do reator (Etapa 1)	35
5.4. Estimulação da sulfetogênese (Etapa 2)	36
5.5. Operação do reator com adição de APr.....	39
5.5.1. Avaliação da remoção de DQO e Sulfato.....	40
5.5.2. Avaliação da remoção de compostos aromáticos.....	44
5.5.3. Avaliação da Toxicidade.....	45
5.5.4. Processo de Amonificação.....	48
5.5.5. Estabilidade do Sistema.....	50
5.5.6. Acompanhamento da biomassa e da morfologia do lodo.....	54
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	56
REFERÊNCIAS.....	58

1. INTRODUÇÃO

Grandes volumes de efluentes líquidos complexos são produzidos durante o processo de produção do petróleo e gás, dentre eles, a chamada água de produção. Devido à composição desse efluente, o seu descarte no meio ambiente representa uma fonte de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

A água de produção é a denominação dada à corrente aquosa oleosa proveniente da primeira etapa da fase de produção de petróleo, que tem como objetivo promover a separação e o tratamento das fases oleosa, gasosa e aquosa (SILVA, 2013). Esse efluente contém elevada concentração de sal, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos derivados do processo de produção, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos e substâncias orgânicas dissolvidas (SANTOS et al., 2007).

Devido ao elevado volume produzido e à composição complexa da APr, o tratamento desse resíduo apresenta-se como um desafio, e o panorama atual demonstra a necessidade do estudo e do desenvolvimento de técnicas de tratamento de águas residuárias eficientes e acessíveis à realidade econômica de cada região.

Os processos biológicos que ocorrem na natureza são aqueles que dependem da ação de um conjunto de microrganismos específicos, que convertem a matéria orgânica complexa em compostos mais simples. O tratamento biológico visa reproduzir esses processos naturais, controlando a eficiência de forma economicamente justificável (JORDÃO e PESSOA, 1995), podendo ser anaeróbio, aeróbio ou anóxico.

O tratamento anaeróbio é aquele que ocorre na ausência de oxigênio molecular, onde ocorrem os processos metabólicos de fermentação e respiração. Na fermentação, a oxidação da matéria orgânica é realizada na ausência de um acceptor final de elétrons, enquanto que na respiração são utilizados compostos inorgânicos como aceptores de elétrons, tais como: NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_2 (CHERNICHARO, 1997).

Alguns compostos podem ter efeito tóxico aos microrganismos presentes em um sistema de tratamento biológico. Segundo McCARTY (1964), elevadas concentrações de sódio, potássio, cálcio e magnésio podem causar inibição do processo anaeróbio. DAN et al. (2003) afirmam que o alto teor de salinidade pode provocar perda da atividade celular e plasmólise, prejudicando o desempenho desse processo.

Outro fator que pode vir a interferir em um sistema anaeróbio é o decorrente da presença

do sulfeto de hidrogênio (H_2S) em altas concentrações, visto que esse interfere no metabolismo assimilatório do enxofre, altera o pH intracelular e resulta em uma severa inibição da atividade metabólica dos microrganismos (OUDE EFERINK et al., 1994 *apud* GARCIA, 2014).

A sulfetogênese é uma rota da digestão anaeróbia que ocorre quando há a presença de compostos a base de enxofre, sendo esses utilizados como aceptores de elétrons para a degradação da matéria orgânica por um grupo específico de microrganismos denominados bactérias redutoras de sulfato (BRS).

A grande vantagem das BRS no tratamento da água produzida é que essas podem utilizar hidrocarbonetos, até mesmo o óleo bruto, como doadores de elétrons (MADIGAN et al., 2010). Além dessa versatilidade elas possuem a característica de se desenvolverem em diferentes condições ambientais, estando presente em ambientes naturais e artificiais onde haja a presença de sulfato, sendo encontradas abundantemente em tapetes microbianos hipersalinos (MUYZER e STAMS, 2008).

Várias são as iniciativas voltadas a essa questão no Brasil, dentre as quais está a Recupetro – Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas, originada em 2001 e com término em 2013. Este trabalho está inserido em uma das sub-redes cooperativas de Pesquisa da Recupetro, a RELINE (Resíduos Líquidos do Nordeste), onde pesquisas realizadas pelo Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento (PPGRHS) da UFAL desenvolveram quatro dissertações que envolvem o tratamento de APR por processos biológicos.

Sendo assim, o presente trabalho dá continuidade à referida linha de pesquisa, dentro do âmbito da RELINE, propondo como alternativa de tratamento para a APR um processo biológico anaeróbio, via sulfetogênese, com a diluição prévia desse resíduo em um efluente sintético, que simula um esgoto sanitário com elevada concentração de sulfato.

A utilização do sulfato objetivou a estimulação do processo da sulfetogênese, através do incentivo ao crescimento das BRS, que são conhecidas pela sua maior resistência a ambientes adversos quando comparadas com outros microrganismos anaeróbios.

2. OBJETIVOS E METAS

2.1. Objetivo geral:

Avaliar o tratamento de APr em reator anaeróbico com biomassa suspensa, operado em bateladas sequenciais com ciclos de 24 horas, em escala laboratorial, realizando a diluição prévia do resíduo com água residuária rica em sulfato.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar a caracterização física e química da APr;
- Acompanhar o desempenho do RBS (Reator em Bateladas Sequenciais) no tratamento de APr diluída em esgoto sanitário sintético, via sulfetogênese, em ambiente salino;
- Avaliar o processo de redução de sulfato e a remoção de DQO, via sulfetogênese e metanogênese, em diferentes razões DQO/SO₄²⁻;
- Examinar o potencial de toxicidade do Na⁺ e K⁺ adicionados e do sulfeto gerado no processo anaeróbico;
- Avaliar a interferência da adição de APr no processo de amonificação no reator;
- Acompanhar a evolução da biomassa do reator.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução

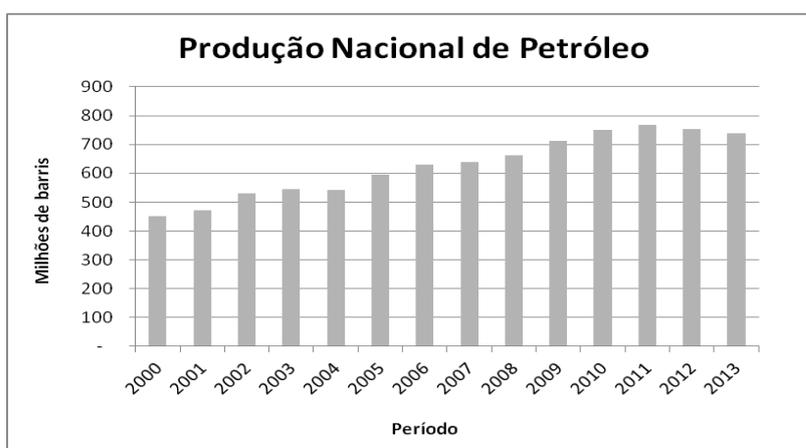
O petróleo é uma complexa mistura composta de hidrocarbonetos, podendo conter, dependendo de sua origem, pequenas quantidades de nitrogênio (N), oxigênio (O), compostos de enxofre (S) e metais pesados, notadamente, níquel (Ni) e vanádio (V). Ele pode ser definido ainda, no tocante as suas características organolépticas, como uma substância de odor característico, oleosa, inflamável, com cor variando desde o incolor ou castanho claro até o preto, passando por verde e marrom, sendo em geral, menos denso que a água (FARIAS, 2008).

A composição química e as propriedades físicas do petróleo variam de acordo com a origem de cada campo petrolífero, sendo as áreas contaminadas por essa substância de difícil tratabilidade. Em geral, os compostos que apresentam maior preocupação ambiental são os conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), utilizados principalmente em combustíveis (ANDRADE et al., 2010).

O petróleo é um insumo largamente utilizado para a produção de energia, além de ser matéria prima para diversos bens de consumo. Apesar da grande relevância desse produto para o desenvolvimento da população mundial, o processo de produção de petróleo é uma atividade geradora de significativos impactos ambientais e sociais negativos, e a sua produção é cada vez mais crescente no Brasil e no mundo.

A Figura 1 apresenta a produção nacional de petróleo entre os anos de 2000 e 2013.

Figura 1: Produção Nacional de Petróleo



Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014.

Durante a exploração de um campo de petróleo ocorre a geração simultânea de gás, óleo e água, entretanto o interesse econômico é direcionado para a produção de hidrocarbonetos

(óleo e gás), sendo necessária a separação desses três fluidos, obtendo-se, portanto, como resíduo, a fração aquosa que necessita de tratamento adequado antes de seu descarte final (SILVA, 2013).

Segundo Silva (2010), a água gerada no processo de exploração e produção do petróleo e gás natural, em unidades onshore ou offshore, é chamada pelas indústrias de petróleo de água de produção, também conhecida pelo termo água produzida.

Para a recuperação máxima do óleo durante o processo de extração do petróleo, água adicional é frequentemente injetada nos reservatórios para ajudar na sua retirada. Com o tempo, o campo de petróleo torna-se empobrecido e conseqüentemente a quantidade de água produzida tende a aumentar. Na superfície, a água é separada dos hidrocarbonetos e em seguida essa é descarregada no mar ou injetada nas cavidades ou em outras formações geológicas adequadas, com ou sem tratamento adicional (EKINS et al., 2007).

A APr é um problema sério em campos de petróleo que se encontram em operação por um longo período de tempo. A toxicidade e a quantidade dos constituintes presentes é quem determina o impacto ambiental relacionado à sua descarga, o que pode causar uma contaminação descontrolada e irreversível do meio ambiente. Alguns dos constituintes da APr podem estar dissolvidos, enquanto que outros podem ser decompostos, evaporados ou ainda transformados em compostos menos tóxicos, sendo os piores efeitos associados aos compostos que permanecem solúveis na água (LIMA et al., 2009).

Considerando que o petróleo ainda será explorado por um bom período de tempo, o tratamento da APr apresenta-se como um grande desafio a ser superado, de forma a reduzir a poluição causada por essa atividade.

Diversas pesquisas estão sendo realizadas objetivando tratar a água oleosa e salina produzida durante a exploração e produção do petróleo. Métodos físico-químicos e biológicos podem ser utilizados para o tratamento desse efluente, entretanto os custos atribuídos aos tratamentos físico e químico tornam a aplicação desses limitada. Em contrapartida, o tratamento biológico apresenta-se como um método de baixo custo para a remoção de compostos dissolvidos e suspensos da APr (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

3.2. Características da APr

A APr apresenta uma variedade de sais e sedimentos finos, tais como silício e argila, apresentando também, em alguns casos, material biológico ativo. A quantidade de APr por

volume de hidrocarbonetos é elevada de acordo com a idade do campo produtor (EBRAHIMI *et al.*, 2009).

A variação da quantidade de água produzida durante o tempo de vida de um poço é influenciada por diferentes fatores, tais como: técnicas de extração, propriedades do reservatório, tecnologia de separação da água do petróleo ou do gás (REYNOLDS E KIKER, 2003), podendo ser até dez vezes a quantidade do óleo produzido (CAMPOS *et al.*, 2002).

O tempo de vida de um reservatório também pode influenciar as propriedades físicas e químicas da APr. Tais características podem ainda variar de acordo com a localização geográfica, a formação geológica e o tipo de hidrocarboneto produzido no campo de petróleo (VEIL *et al.*, 2004).

Em geral, estão presentes nesse resíduo: óleos dispersos, hidrocarbonetos semi-solúveis, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), ácidos orgânicos, fenol, e fenóis alquilados, vestígios de produtos químicos adicionados na linha de produção/separação, compostos inorgânicos, elementos naturais de baixa radioatividade (FAKSNESS *et al.*, 2004) e metais pesados, tais como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), prata (Ag), níquel (Ni) e zinco (Zn) (LIMA *et al.*, 2009).

Os compostos BTEX têm alta solubilidade em água em comparação com outros hidrocarbonetos, além de apresentar alto nível de mobilidade na água, o que representa motivo de preocupação. Todos os componentes BTEX são incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), com exceção do xileno (CHAN, 2011).

3.3. Legislação Aplicada à APr

Muitos países estabelecem limites para a concentração de óleo na APr a ser descartada. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos regulamenta que a descarga da APr em mar aberto deve conter uma concentração de óleos e graxas menor que 29 mg/L (média mensal) e 42 mg/L (máxima diária) (CERQUEIRA *et al.*, 2009).

No Brasil, a resolução CONAMA n° 393, de 8 de agosto de 2007, dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção de plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Ela estabelece em seu Art. 3° que, enquanto não houver enquadramento específico, as águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, serão consideradas Águas Salinas de Classe 1, conforme definição constante na resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do

CONAMA. O Art. 5º da resolução CONAMA nº 393/2007 estabelece que a concentração média mensal de óleos e graxas da água produzida para o descarte deve ser de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Conforme institui o Art. 10 da mesma resolução, as empresas operadoras de plataformas realizarão monitoramento semestral da APr a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

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

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

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

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

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

3.4. Tratamento Anaeróbio

A literatura apresenta diversas técnicas para o tratamento da APr, dentre eles a filtração, a flotação, a adsorção, a sedimentação, processos de oxidação avançada (POA), o tratamento biológico, dentre outros. Entretanto, a presença e concentração de sais, o teor de óleos e graxas e a distribuição do diâmetro de gotas de óleo apresentam-se como fatores que limitam a eficiência de tratamento desses processos (SILVA, 2013).

O alto teor de NaCl presente na APr apresenta-se como um grande empecilho ao tratamento dessas águas, uma vez que a salinidade representa um impedimento para os processos de tratamento, especialmente para o tratamento biológico (CAMPOS et al., 2002).

Dentre os métodos existentes para o tratamento desse efluente, o tratamento biológico apresenta como vantagem o baixo custo e a capacidade de remover os compostos dissolvidos e suspensos presentes na água produzida (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

A digestão anaeróbia consiste na conversão biológica da matéria orgânica, podendo gerar metano (65-70%), hidrogênio (no máximo 66,67%) e dióxido de carbono. Além da

geração de energia, essa técnica apresenta como vantagem a utilização de um grande volume de efluente a um baixo custo, com baixa produção de lodo e pouco requerimento de nutrientes. Os sistemas anaeróbios apresentam ainda a conveniência de requererem simples construção e operação e de não requererem gasto com energia durante o tratamento.

Sendo o tratamento anaeróbio caracterizado pela ausência de oxigênio molecular, os aceptores de elétrons nesse caso são algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio (NO^{-3} , SO_4^{-2} e CO_2 , por exemplo). Esse tipo de tratamento fornece condições para que a biomassa formada no sistema permaneça por um elevado tempo de retenção celular, além de oferecer uma solução para a estabilização dos lodos produzidos nos tratamentos de esgotos domésticos (NUVOLARI et al., 2003).

Segundo Andrade Neto et al. (1999), os processos anaeróbios são ideais para regiões de clima quente, eficientes na remoção de matéria orgânica e de sólidos em suspensão. O autor ainda afirma que dependendo do corpo receptor esse tipo de tratamento é suficiente para solucionar o problema da poluição dos esgotos.

As desvantagens desse tipo de tratamento é que os microrganismos geralmente envolvidos nesse processo são mais sensíveis e o tempo de partida do reator é relativamente longo. Além disso, os efluentes geralmente necessitam de um pós-tratamento para a remoção de DQO, amônia e outros compostos.

Segundo Chen et al. (2008), determinadas substâncias, tais como amônia, sulfeto, metais pesados e matéria orgânica, são responsáveis por distúrbios, quando acumuladas no reator anaeróbio, podendo ocasionar redução da produção do biogás e instabilidade no sistema. Objetivando melhorar a eficiência do tratamento anaeróbio de resíduos, os autores recomendam a codigestão com outros resíduos, a adaptação dos microrganismos às substâncias inibidoras e a incorporação de métodos para remover ou neutralizar materiais tóxicos antes da digestão.

O tratamento biológico anaeróbio envolve processos metabólicos complexos, dependente de microrganismos específicos que atuam em etapas sequenciais. Durante a respiração anaeróbia são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos para a oxidação da matéria orgânica, tais como o nitrato, dióxido de carbono e sulfato. As BRS atuam nesse processo quando há a presença de compostos sulfurados (sulfato, sulfito) convertendo-os a sulfeto (CHERNICHARO, 1997).

3.5. Bactérias Redutoras de Sulfato

As BRS são um grupo muito versátil de microrganismos e utilizam uma ampla gama

de substratos comuns às bactérias fermentativas, acetogênicas e arqueas metanogênicas, influenciando as rotas metabólicas anaeróbias. Quanto maior a concentração de sulfato em relação à concentração de DQO, maior será a importância dessa competição microbiana (CHERNICHARO, 1997).

As BRS apresentam o metabolismo dissimilatório do sulfato sob condições anaeróbias estritas, tendo como produto final o sulfeto de hidrogênio. É um grupo muito versátil de microrganismos, utilizam uma ampla gama de substrato, tais como: toda a cadeia de ácidos orgânicos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos, o que as fazem grandes competidoras contra as bactérias fermentativas e acetogênicas e arqueas metanogênicas (CHERNICHARO, 1997). Alguns redutores de sulfato utilizam hidrocarbonetos, até mesmo o óleo bruto, como doadores de elétrons (MADIGAN et al., 2010).

A grande vantagem da presença de BRS no tratamento da AP_r está relacionada à alta resistência desses microrganismos a ambientes com alta concentração de sal. Segundo Fauque (2005) apud Souza (2009), alguns gêneros de BRS podem chegar a tolerar salinidades superiores a 18%.

Li et al. (2014) utilizaram um reator anaeróbio de manta de lodo para o tratamento de águas residuárias salinas ricas em sulfato. Quando a salinidade foi de 28 g/L, as eficiências de remoção de DQO e sulfato foram de 52 e 67%, respectivamente, demonstrando que o efeito da salinidade na remoção de sulfato foi menor. Os autores observaram que as BRS foram dominantes em ambientes de altas concentrações salinas, enquanto que as arqueas metanogênicas dominaram os ambientes de baixa salinidade.

Sarti et al. (2010) observaram que houve uma redução na diversidade de espécies com o aumento da concentração de sulfato em um sistema de tratamento anaeróbio. A espécie *beta proteobactéria* associada com *Aminomonas* spp. e *Thermanaerovibrio* spp. predominou a 1,0 g SO₄²⁻/L. Em concentrações mais elevadas de sulfato, o grupo bacteriano predominante foi *Delta-proteobacteria*, principalmente *Desulfovibrio* sp. e *Desulfomicrobium* spp., em 2,0 g SO₄²⁻/L, enquanto que *Desulfurella* spp. e *Coprothermobacter* spp. predominaram em 3,0 g SO₄²⁻/L. Esses organismos têm sido comumente associados com a redução do sulfato, produzindo acetato, sulfeto e enxofre. Arqueas metanogênicas (*Methanosaeta* spp) foram encontradas em 1,0 e 2,0 g SO₄²⁻/L.

3.6. Relação DQO/sulfato

Quanto maior a concentração relativa de sulfato, em relação à concentração de DQO, maior a importância da competição entre acetogênicas, metanogênicas e BRS. Efluentes com relação DQO/sulfato de 0,67 apresentam uma concentração suficiente de sulfato para remoção completa de matéria orgânica via sulfetogênese. Logo, quando essa relação é inferior a 0,67 é necessária uma quantidade adicional de matéria orgânica e quando essa proporção for superior a 0,67 a remoção será completa se também ocorrer a metanogênese (LENS et al., 1998).

Em geral, águas residuais com uma relação DQO/SO₄²⁻ superior a 10 podem ser tratadas em um sistema metanogênico sem qualquer problema. Para efluentes com uma relação DQO/SO₄²⁻ inferior, métodos para prevenir a toxicidade de sulfeto podem ser necessários (HULSHOFF POL et al., 1998).

Siles et al. (2010) empregaram reatores anaeróbios termofílicos para avaliar o efeito de concentrações crescentes de amônia e sulfato utilizando substrato sintético. Em termos de produção de biogás, os limites encontrados pelos autores para a relação C/N e C/SO₄²⁻ foi de 4,40 e 1,60, respectivamente, o que correspondia a 620 mg AL (amônia livre)/L e 1.400 mg.SO₄²⁻/L, indicando dados interessantes para a realização desse tipo de tratamento em larga escala para substratos com uma concentração elevada de amônia e/ou sulfato.

Archilha et al. (2010) utilizaram um reator anaeróbio descontínuo com recirculação da fase líquida para a análise da influência da razão DQO/SO₄²⁻ na eficiência de remoção de sulfato e matéria orgânica de um efluente sintético, utilizando duas estratégias de alimentação. A alimentação gradual favoreceu a redução do sulfato, com remoção de 84 a 98%, e eficiência de remoção de matéria orgânica de 48 a 95%. Os melhores resultados foram obtidos quando a relação DQO/SO₄²⁻ foi igual a 1. Quando essa proporção foi elevada a 3, o efeito do modo de alimentação tornou-se insignificante, o que indica que o modo de alimentação tem uma influência mais forte quando o reator é operado em proporções DQO/SO₄²⁻ perto do valor estequiométrico.

Pizarro et al. (2011) estudaram uma estratégia de partida onde estabeleceram um aumento gradual do fluxo de gás e da carga orgânica, visando obter um biofilme bem estabelecido, em um reator anaeróbio com recirculação interna, utilizado para a remoção de matéria orgânica e de sulfato. Foi avaliada a influência das forças de cisalhamento, o efeito da relação DQO/SO₄²⁻, o aumento das cargas orgânicas e a atividade metanogênica no biofilme.

Os autores observaram que, utilizando relações DQO/SO₄²⁻ de 4 e 3, a atividade

metanogênica foi elevada ao longo dos experimentos e não foi observada inibição no sistema. Foi relatado ainda que as medidas de concentração de H_2S no efluente do sistema atingiram níveis que foram relatados como não inibitório, o qual possivelmente também prevê que a utilização desse tipo de reator é favorável para avaliar a remoção de enxofre na fase gasosa. A remoção de DQO e de sulfato foi de mais de 70% em todas as condições estudadas, indicando a presença das BRS durante o desenvolvimento do biofilme.

Objetivando a remoção simultânea de matéria orgânica e sulfato, Camiloti et al. (2013) utilizaram um reator anaeróbico de leito fixo, alimentando o sistema com um substrato sintético, apresentando relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,72, 1,7, 3,5 e 6,1. As maiores eficiências de remoção de DQO (82%) e sulfato (89%) foram observadas na proporção de 1,7, onde também ocorreu maior sinergia entre BRS e arqueas metanogênicas. Segundo os autores, o tratamento foi considerado eficiente e estável em todas as condições estudadas, e as BRS desempenharam um papel elementar no processo de remoção dos compostos orgânicos em uma faixa de $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ entre 6,1 e 1,7.

Sarti e Zaiat (2011) avaliaram um reator anaeróbico na redução biológica do sulfato, utilizando butanol como único aditivo orgânico do processo. O reator foi operado com concentrações de 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 $\text{g SO}_4^{2-} \text{L}^{-1}$. A eficiência de remoção de sulfato atingiu 99% em concentrações de até 1,0 $\text{g SO}_4^{2-} \text{L}^{-1}$, e se manteve entre 71 e 95% em concentrações mais elevadas, quando altas concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) e compostos reduzidos de enxofre foram gerados. O sulfato e a matéria orgânica foram removidos mais eficientemente quando a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ foi inferior a 3,67.

Sarti et al. (2010) utilizaram um reator anaeróbico alimentado com água residuária com concentrações crescentes de sulfato. O etanol foi utilizado como principal fonte orgânica e foram analisadas relações $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 1,8 e 1,5. Esse sistema de tratamento apresentou eficiências de remoção de sulfato de até 99%.

Lima (2010) utilizou dois reatores UASB para analisar a estabilidade e a eficiência da redução do sulfato no tratamento de efluente de um curtume. A autora estudou relações de $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 1,4, 0,8 e 0,5. Os resultados obtidos demonstraram que as melhores taxas de remoção de DQO (82,8%) e sulfato (34,7%) foram obtidas sob a relação de $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ média de 1,4, quando o sistema foi operado com afluente sintético. As melhores taxas de remoção de DQO (54,3%) e sulfato (41,1%) foram obtidas sob a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 1,7, quando o sistema utilizou afluente real, mas as melhores taxas de remoção de sulfato (73,9%) foram

obtidas sob a relação DQO/SO₄²⁻ de 3,95, suplementada com o doador de elétrons etanol.

Farias (2013) estudou diferentes relações DQO/SO₄²⁻ de aproximadamente 12, 5, 2,5 e estequiométrica, com diferentes cargas orgânicas, em três reatores anaeróbios alimentados com BTEX. O reator sulfetogênico apresentou as melhores eficiências de remoção de DQO (92%) e sulfato (93%) quando o sistema operava com relação DQO/sulfato de 5. Percebeu-se que na relação próxima à estequiométrica ocorreu uma influência negativa nas eficiências de remoção de DQO, sulfato e na produção de biogás.

3.7. Efeito Antagônico do Potássio

Há uma variação considerável na literatura sobre os níveis de inibição/toxicidade para a maioria das substâncias na digestão anaeróbia, sendo a principal razão para essas variações a complexidade do processo, onde mecanismos como o antagonismo, sinergismo e aclimatação podem afetar significativamente o fenômeno de inibição (Chen, 2008).

Concentrações elevadas de sal podem afetar o metabolismo dos microrganismos e limitar o seu crescimento, prejudicando a eficiência de tratamento em sistemas biológicos de remoção da matéria orgânica. Na APr, a salinidade ocorre devido à presença, principalmente, de cloretos de sódio, o que tem sido o foco de preocupações no tratamento anaeróbio dessas águas. Íons de sódio, cálcio e potássio são reconhecidamente prejudiciais a esses sistemas, entretanto deve-se considerar o efeito antagonizante e sinérgico que ocorre entre eles (SILVA, 2008).

Quando a adição de um íon reduz a toxicidade de outro composto, ocorre o efeito antagônico, e quando a toxicidade de um composto é elevada com a presença de outro, ocorre o efeito sinérgico (Barros e Callado, 2013). Essas autoras explicam que o efeito antagônico sobre a toxicidade do sódio pode ser feito pelo controle da pressão osmótica, através da adição de solutos compatíveis, como o potássio, que possa ser acumulado em altas concentrações no interior da célula sem interferir em seu metabolismo. Os solutos compatíveis abaixam o potencial osmótico do citoplasma contribuindo para restauração da turgescência, promovendo a hidratação da célula e evitando efeitos da desnaturação por elevadas forças iônicas.

Olmo (2005) e Basharat e Martin (2004) apud Mendonça et al. (2013) encontraram bons resultados adicionando acetato de cálcio e de potássio e cloreto de cálcio e de potássio, respectivamente, a um efluente salino. Os autores observaram que houve uma melhoria significativa na remoção de DQO na presença desses íons.

Apesar do conhecimento do poder antagônico do potássio sobre os íons de sódio, deve-se considerar a concentração ideal de potássio para que o efeito desejado seja alcançado sem

provocar danos ao sistema de tratamento.

Silva (2009) avaliou a biodegradabilidade anaeróbia da APr, utilizando o potássio como íon antagonizante a uma concentração de 700 mg KCl/L para 20% de APr e 80% de esgoto sanitário sintético e uma concentração de 1.400 mg KCl/L para 50% de APr e 50% de esgoto sanitário sintético, que correspondiam a 10.000 e 20.000 mg Na⁺/L, respectivamente (razão K/Na⁺ ≈ 0,07). Entretanto a presença do potássio não apresentou um efeito satisfatório na remoção de DQO quando comparado com os testes onde havia carência desse íon.

Mendonça et al. (2013) estudaram o uso do potássio como antagonizante ao sódio em APr com alta salinidade. Os autores utilizaram uma concentração de 1.000 mg K⁺/L para uma concentração de 5.587 mg Na⁺/L (razão K/Na⁺ ≈ 0,18), porém, em geral, não foi observado o efeito desejado para essas concentrações.

No entanto, Olmo (2005) cita que em experimentos de processos anaeróbios realizados por Kugelman e McKnney (1965), o potássio em concentração de até 2,35 g.L⁻¹ teve efeito antagônico sobre a inibição de cátions de sódio em concentrações de 6,9 g.L⁻¹ a 9,2 g.L⁻¹, (razão K/Na⁺ ≈ de 0,25 a 0,34) e que esse efeito aumentou quando foi adicionado uma combinação de potássio e cálcio.

3.8. Tratamento Anaeróbio Aplicado à APr

A eficiência de um tratamento biológico anaeróbio de APr foi investigada em Carmópolis (Sergipe, Brasil) em um biorreator de bancada. Após 15 dias de operação, os autores observaram reduções de COT, óleos, graxas e fenóis totais de 20%, 55% e 57%, respectivamente. Os resultados sugeriram que os microrganismos presentes na APr, com predominância de BRS, foram capazes de utilizar hidrocarbonetos como substrato, incluindo fenóis totais, e que é possível tratar a APr por processos anaeróbios (VIEIRA et al., 2003).

Barros (2009) avaliou a degradação biológica em um reator anaeróbio em batelada, com ciclos de 24 h, no tratamento da APr diluída em esgoto sanitário sintético. Utilizando proporções de 1%, 3%, 5%, 8% e 10% de APr, à temperatura ambiente, o reator alcançou uma eficiência de remoção de DQO, respectivamente, de 68,7%, 70,8%, 64,8%, 61,6% e 56,1%. A autora observou que a adição imediata de APr provocou instabilidade no processo anaeróbio, além de flotação do lodo, entretanto após a aclimação da microbiota anaeróbia ao resíduo a inibição ocorreu apenas com adição de 10% de APr.

Siqueira (2013) operou um reator anaeróbio com biomassa imobilizada em bateladas

sequenciais, utilizando ciclos de 24 horas. A alimentação do sistema era realizada com água de produção pré-ozonizada (APPOz) diluída em esgoto sanitário sintético. A remoção média de DQO obtida pelo autor foi de 75%, quando o sistema era alimentado sem adição de APPOz. Ao adicionar a APPOz essa remoção atingiu valores de 73%, 64%, 47% e 23% para 2%, 5%, 8% e 10% de APPOz, respectivamente, ou seja, o autor verificou que 5% é o maior percentual de diluição de APPOz em SES, para que o reator opere com estabilidade e eficiência de remoção de DQO superior 60%. A inibição do processo anaeróbico pôde ser atribuída ao estresse osmótico causado pela elevada salinidade.

3.9. Conclusão

Tendo em vista as considerações desta revisão, observa-se a importância da seleção do tipo de tratamento adequado ao tratamento da APr, diante das características intrínsecas a esse efluente. Verifica-se que as BRS têm mais resistência a condições adversas, tais como alta salinidade e capacidade de utilização dos hidrocarbonetos.

Observa-se ainda que a relação DQO/SO_4^{2-} pode ser adotada de forma a favorecer a rota desejada de tratamento, ou ainda para promover a sinergia entre os diferentes tipos de organismos presentes no sistema. No caso específico deste trabalho, a escolha foi no sentido de favorecer à sulfetogênese, por motivos já citados anteriormente.

Com relação ao efeito antagônico do potássio, dentre outros íons, percebe-se que quando esse é utilizado em proporções adequadas pode tornar-se um bom aliado na redução da toxicidade ocasionada pelo sódio, neutralizando a ação deste último.

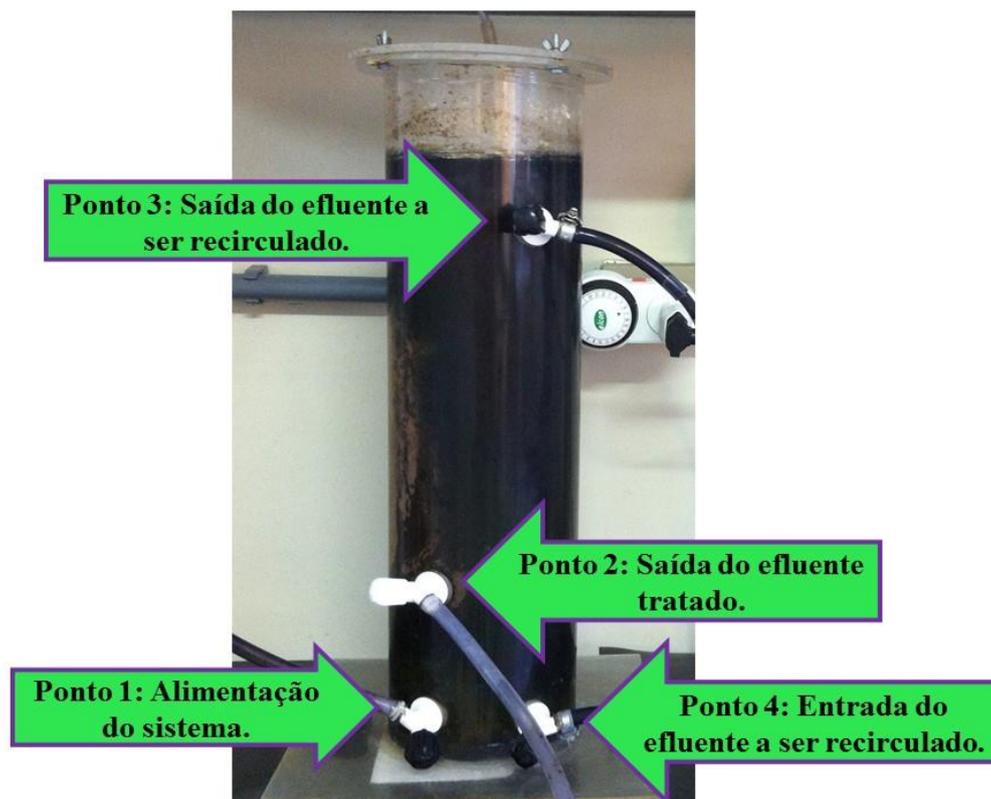
4. METODOLOGIA

4.1. Considerações Iniciais

A presente pesquisa propôs um sistema biológico para o tratamento da APr. O resíduo foi tratado em um reator anaeróbio, construído em acrílico com 14 cm de diâmetro e 80 cm de altura (escala laboratorial), tendo sido utilizado como inóculo lodo proveniente de um reator UASB. O reator foi operado com fluxo ascendente, em regime de bateladas sequenciais, com ciclos de 24 horas e sua alimentação era realizada com APr bruta diluída em água residuária sintética contendo sulfato.

O RBS (Reator em Batelada Sequencial) foi instalado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), localizado no Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). O RBS é apresentado na Figura 2.

Figura 2: Reator em Batelada Sequencial Biológico Anaeróbio.



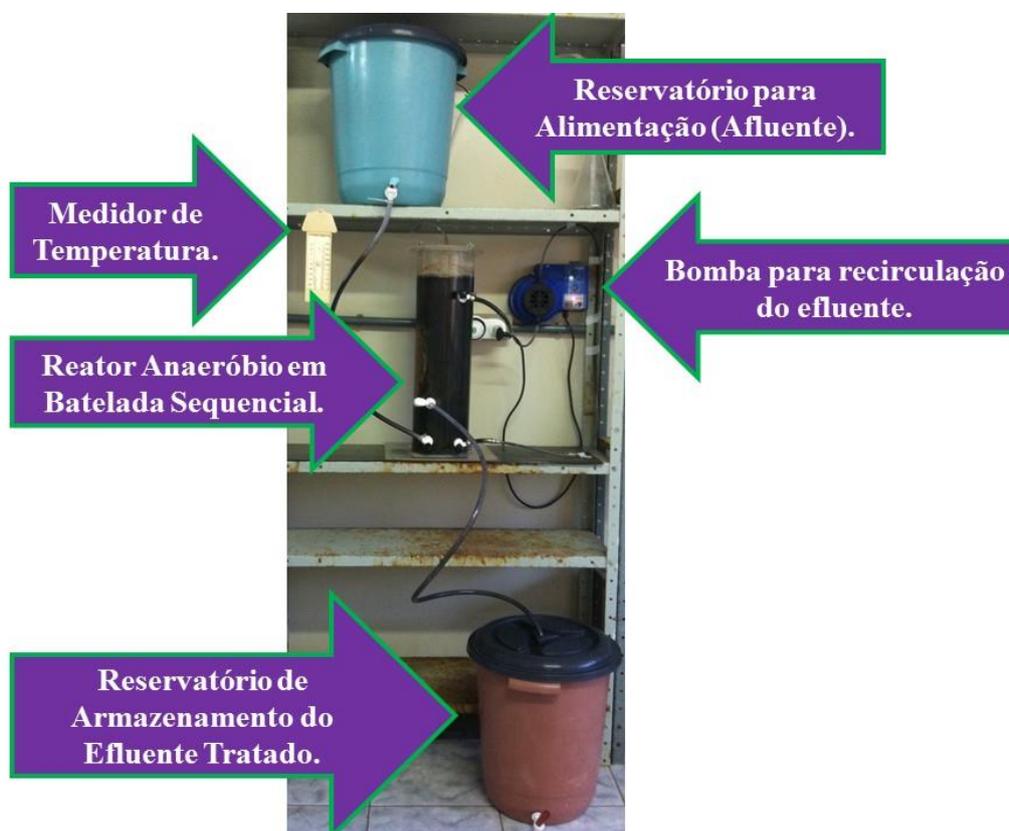
Fonte: Autora, 2015.

O reator era dotado de quatro pontos. O primeiro ponto está situado a 3 cm do fundo do reator e foi utilizado para a alimentação do sistema, ou seja, para a entrada do resíduo bruto a ser tratado. Um segundo ponto, localizado a 12 cm acima desse, foi destinado à saída do efluente, sendo ainda utilizado como ponto de coleta do composto tratado. Um terceiro ponto,

localizado a 40 cm acima do segundo ponto, tinha como função a saída do efluente a ser recirculado, sendo esse conectado a uma mangueira, que era conectada, por sua vez, a uma bomba peristáltica ligada a um quarto ponto inferior que era utilizado como entrada do efluente a ser recirculado.

O sistema de tratamento (Figura 3) apresentava ainda dois reservatórios plásticos de 15 litros, sendo um destinado à alimentação do sistema, localizado em posição superior, possibilitando que a alimentação se desse por gravidade, e o outro para o armazenamento do resíduo tratado, situado em posição inferior, de modo que o efluente tratado também fosse transferido utilizando a força da gravidade.

Figura 3: Sistema Experimental utilizado na pesquisa.



Fonte: Autora, 2015.

4.2. Resíduos Utilizados

Os resíduos utilizados na presente pesquisa foram:

- Água de Produção de Petróleo;
- Substrato Sintético simulando uma água residuária com elevada concentração de sulfato.

4.2.1. Água de Produção de petróleo (APr)

A APr utilizada nesta pesquisa foi coletada na Unidade de Processamento de Petróleo –

UNSEAL, localizada no município de Pilar em Alagoas, a 36 km de Maceió.

Foi realizada uma única coleta da APr, em uma bobona de 20 litros, sendo essa conservada em refrigeração com o objetivo de manter as características do resíduo.

4.2.2. Água Residuária Rica em Sulfato

A composição do substrato sintético utilizado nesta pesquisa para a codigestão com a APr teve características semelhantes a uma água residuária com elevada concentração de sulfato.

O composto foi elaborado conforme a descrição de TORRES (1992), tendo arranjo similar ao esgoto doméstico, sendo composto por proteínas (extrato de carne), carboidratos (sacarose, amido e celulose) e lipídeos (óleo de soja). A Tabela 1 descreve a composição do composto sintético produzido, apresentando as contribuições, em percentual de DQO, dos compostos orgânicos utilizados.

Tabela 1: 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 6 gotas de detergente/L)

Fonte: Adaptado de TORRES, 1992.

A proteína foi obtida a partir de uma solução líquida de fígado bovino cozido previamente em água e triturado posteriormente em um liquidificador. Os carboidratos, por sua vez, foram provenientes da adição de reagentes de sacarose (açúcar), amido comercial e celulose (papel higiênico). O óleo de cozinha deu origem aos lipídeos.

Para a manutenção do pH ideal à comunidade microbiana desejada no sistema de tratamento, foi adicionado 1.600 mg/L de bicarbonato de sódio, que funcionou como uma solução tampão.

A Tabela 2 apresenta as concentrações necessárias ao preparo de 8 litros de substrato sintético, resultando em uma DQO de aproximadamente 1.000 mg/L.

Tabela 2: Composição do substrato sintético (DQO = 1000 mg/L)

Composto Orgânico	Concentração
Extrato de carne (fígado bovino liquefeito)	12 mL
Sacarose	0,576 g
Amido comercial	1,792 g
Celulose	0,656 g
Óleo de soja emulsionado com detergente	0,90 mL
Bicarbonato de sódio	1,60 g

Fonte: Autora, 2013.

Além dos compostos citados, foi acrescentado sulfato de potássio ao sistema, visando uma dupla função: reduzir a interferência do sódio da APr pelo efeito antagônico do potássio e adicionar sulfato de forma que conferisse ao substrato uma relação DQO/SO_4^{2-} com variação de 0,7 a 2,4; objetivando estimular a sulfetogênese e a consequente remoção de matéria orgânica por essa via metabólica.

O composto sintético era elaborado antes do início de cada ciclo reacional, preparado em recipientes plásticos, à temperatura ambiente, diluído em água de abastecimento, produzido em volume suficiente ao necessário para a alimentação do reator durante um ciclo e para a coleta destinada as análises do resíduo.

4.3. Inoculação do Reator

Foi utilizado como inóculo 2,0 L de lodo proveniente de um reator anaeróbico de manta de lodo que trata esgoto sanitário em um Residencial em Maceió/AL, sem nenhum tipo de tratamento, coletado no ponto médio da altura da manta de lodo. Antes de ser inserido no sistema, o lodo foi caracterizado através dos parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), sólidos sedimentáveis, totais, fixos e voláteis. A Figura 4 apresenta o reator e o seu ponto de coleta.

Figura 4: Reator UASB de coleta do lodo de inóculo.

Fonte: Autora, 2015.

4.4. Operação do Reator Anaeróbio

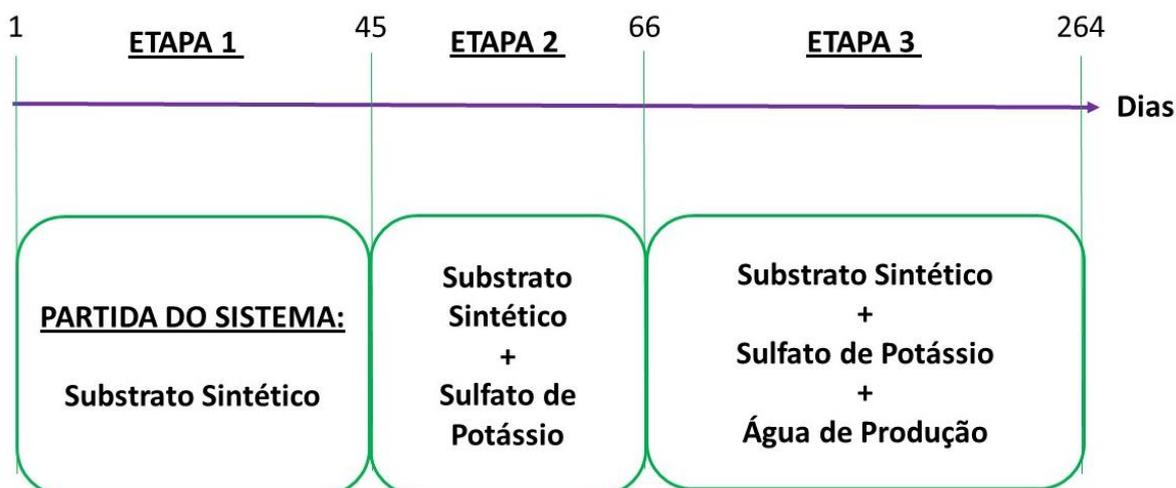
O reator anaeróbio foi operado em ciclos de 24 horas, em quatro fases distintas, sendo elas: enchimento (0,25 h), reação (21h), sedimentação (2,5 h) e descarte (0,25 h). O reator era coberto com plástico preto de forma a impedir a penetração da luz solar, com o intuito de conter o crescimento de algas fotossintetizantes e evitar a fotodegradação.

O enchimento se dava pela ação da gravidade, abrindo-se as válvulas de saída do tanque de alimentação e de entrada do reator. A fase de reação era iniciada logo após o enchimento, auxiliada pela recirculação do resíduo, com vazão de $6,12 \text{ L.h}^{-1}$, taxa de recirculação de 24,5 vezes o volume de alimentação por ciclo, e velocidade ascensional de $0,70 \text{ m.min}^{-1}$. Esses parâmetros foram adotados com o objetivo de promover o aumento da eficiência do RBS e ao mesmo tempo evitar o entupimento do diafragma da bomba.

Após essa fase, os sólidos em suspensão eram separados por sedimentação, sendo o sobrenadante posteriormente descartado e era dado início a um novo ciclo operacional. O reator foi operado em três etapas (Figura 5):

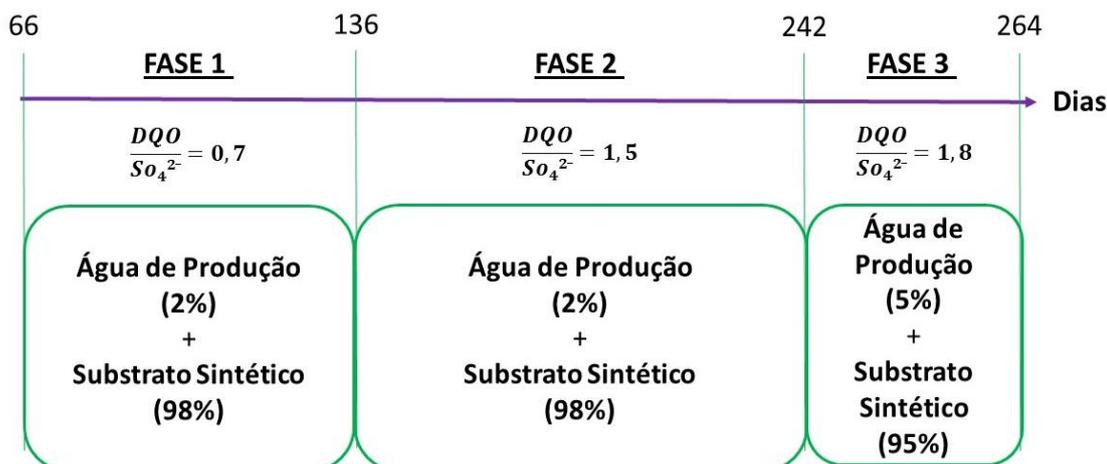
- Etapa 1 (Partida): Alimentação do sistema utilizando apenas o substrato sintético, com duração de 44 dias.
- Etapa 2 (Estimulação da sulfetogênese): Foi adicionado, além do esgoto sintético, o sulfato de potássio, com relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ média de 2,4, com duração de 21 dias.
- Etapa 3: Sistema alimentado com AP_r e água residuária sintética, contendo sulfato em três fases (Figura 6).

Figura 5: Etapas Operacionais.



Fonte: Autora, 2015.

Figura 6: Fases da Etapa 3.



Fonte: Autora, 2015.

- Fase 1: Sistema alimentado com 2% de AP_r e 98% de Substrato sintético, com relação DQO/SO₄²⁻ média de 0,7; com duração de 70 dias.
- Fase 2: Sistema alimentado com 2% de AP_r e 98% de Substrato sintético, com relação DQO/SO₄²⁻ média de 1,5; com duração de 106 dias.
- Fase 3: Sistema alimentado com 5% de AP_r e 95% de Substrato sintético, com relação DQO/SO₄²⁻ média de 1,8; com duração de 22 dias.

O sistema funcionou a temperatura ambiente, sem nenhum dispositivo que controlasse esse parâmetro. 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.

4.5. Parâmetros Analisados

O afluente bruto e o efluente tratado foram monitorados por meio de análises físicas e químicas, preferencialmente segundo os métodos estabelecidos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005. A Tabela 3 indica os parâmetros analisados, bem como o método selecionado e a frequência das análises.

Tabela 3: Parâmetros analisados, métodos e frequência de análises.

PARÂMETRO	MÉTODO	FREQUÊNCIA
pH	Potenciométrico	Diário
AT, AP, AI (mg.CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Semanal
AV (mg/L)	Titulométrico	Semanal
DQO (mg/L)	Espectrofotométrico	Semanal
Cl ⁻ (mg/L)	Titulométrico	Semanal
ST, SF e SV (mg/L)	Gravimétrico	Semanal
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Espectrofotométrico	Semanal
ABS 254	Espectrofotométrico	Semanal
N-org (mg/L)	Titulométrico	Semanal
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Titulométrico	Semanal

Fonte: Autora, 2015.

Notas: pH: Potencial Hidrogeniônico, AT: Alcalinidade Total; AP: Alcalinidade Parcial; AI: Alcalinidade Intermediária; AV: Ácidos Voláteis; DQO: Demanda Química de Oxigênio; Cl⁻: Cloretos; ST: Sólidos Totais; SF: Sólidos Fixos; SV: Sólidos Voláteis; SO₄²⁻: Sulfato; ABS 254: Absorbância a 254nm; N-org: Nitrogênio orgânico; N-NH₄⁺: Nitrogênio Amoniacal.

As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA da Universidade Federal de Alagoas.

As concentrações de sulfeto total dissolvido (STD) foram calculadas considerando as relações estequiométricas entre sulfato reduzido e sulfeto gerado e aplicando a equação 1. A especiação do sulfeto foi feita pelo equilíbrio iônico do mesmo na fase líquida (equação 2).

$$\text{STD teórico} = (\text{sulfato afluente} - \text{sulfato efluente})/3 \dots\dots\dots \text{eq. 1}$$

$$\text{pH} = \text{pk} + \log ([\text{HS}^-_{(L)}]/[\text{H}_2\text{S}_{(L)}]) \dots\dots\dots \text{eq. 2}$$

$$\text{pK} = 7,257 \times e^{(-0,00172 \times T)} \dots\dots\dots \text{eq. 3}$$

O percentual de H₂S no gás foi estimado pelo equilíbrio do H₂S entre a fase líquida e gasosa de acordo com a constante de Henry (equação 4 – Speece, 1996).

$$[\text{H}_2\text{S}_{(l)}] = P \times S_{[\text{H}_2\text{S}]} \dots\dots\dots \text{eq. 4}$$

[H₂S_(l)]: concentração de H₂S na fase líquida (mg.L⁻¹)

P: percentual de H₂S no gás (%)

S_[H₂S] .solubilidade do H₂S (equação 2 – adaptado de Speece, 1996) (mg.L⁻¹)

$$S_{[\text{H}_2\text{S}]} = 6.209,3 \times e^{-0,024 \times T} \dots\dots\dots \text{eq. 5}$$

T: temperatura (°C)

As concentrações de sódio e potássio foram calculadas considerando as relações estequiométricas entre o cloro (Cl⁻) e o sódio (Na⁺) presentes no cloreto de sódio (NaCl) da Apr; e entre o potássio (K₂) e o sulfato (SO₄²⁻) presentes no sulfato de potássio adicionado no afluente (K₂SO₄).

4.6. Avaliação da biomassa do Reator

Considerando-se que valores crescentes de Sólidos Voláteis (SV) correspondem às concentrações mais elevadas de microrganismos ativos, a avaliação do lodo biológico acumulado nos reatores foi baseada no resultado das análises de sólidos totais, fixos e voláteis obtidas durante a pesquisa, preferencialmente, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A avaliação da biomassa do reator levou em conta também a taxa específica de utilização do substrato (U) e a relação F/M (DQOa/ML), considerando o volume da massa de lodo (ML) contida no reator, sabendo-se que com o volume de lodo e os valores de sólidos voláteis tem-se a massa de lodo biológico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da APr

Os valores da caracterização da APr, obtidos neste e em outros trabalhos com coleta na mesma bacia (UNSEAL - Pilar/AL), são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização da APr (Pilar/AL).

Parâmetros	Presente Pesquisa	Kühn, 2013	Wanderley, 2013	Barros, 2009	Silva, 2009
pH	5,98	5,69	5,83	5,78	5,68
AT (mg.L ⁻¹)	37,20	46,67	52,97	89,5	-
AV (mg.L ⁻¹)	55,31	-	76,44	-	-
DQO (bruta) (mg.L ⁻¹)	5.913,0	-	5.408,3	6.934,0	11.059,0
DQO (solúvel) (mg.L ⁻¹)	2.092	4.913	3.512,4	-	-
Cl ⁻ (g.L ⁻¹)	103,0	115,4	106,3	111,8	105,8
ST (g.L ⁻¹)	183,4	147,62	117,07	183,09	53,83
SF (g.L ⁻¹)	177,1	138,9	72,84	157,95	42,01
SV (g.L ⁻¹)	6,3	8,73	44,23	25,14	11,81
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	4,75	-	3,35	89,27	-
N-org (mg.L ⁻¹)	29,95	-	29,5	-	-
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	82,03	-	83,9	63,83	38

Fonte: Autora, 2015.

Analisando os valores obtidos nesta pesquisa, percebe-se que os valores de pH e cloretos apresentaram resultados similares aos dos trabalhos apresentados na Tabela 4. Os demais parâmetros apresentaram variações entre os autores, mas no geral obteve-se neste trabalho resultados que se mantiveram próximos da faixa apresentada, com exceção dos valores de alcalinidade e ácidos voláteis que foram ligeiramente mais reduzidos.

A amostra apresentou um baixo pH, valor esse mantido mesmo após um grande período de armazenamento, indicando a necessidade de sua elevação para que ele fosse submetido a um tratamento biológico.

A concentração de sulfato nesse resíduo apresentou baixo valor, o que justifica a sua suplementação para a estimulação da sulfetogênese, objetivo deste trabalho.

Em estudos realizados em outras unidades de processamento foram encontrados valores médios de pH superiores aos desta pesquisa, conforme demonstra a Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização da AP_r em diferentes regiões.

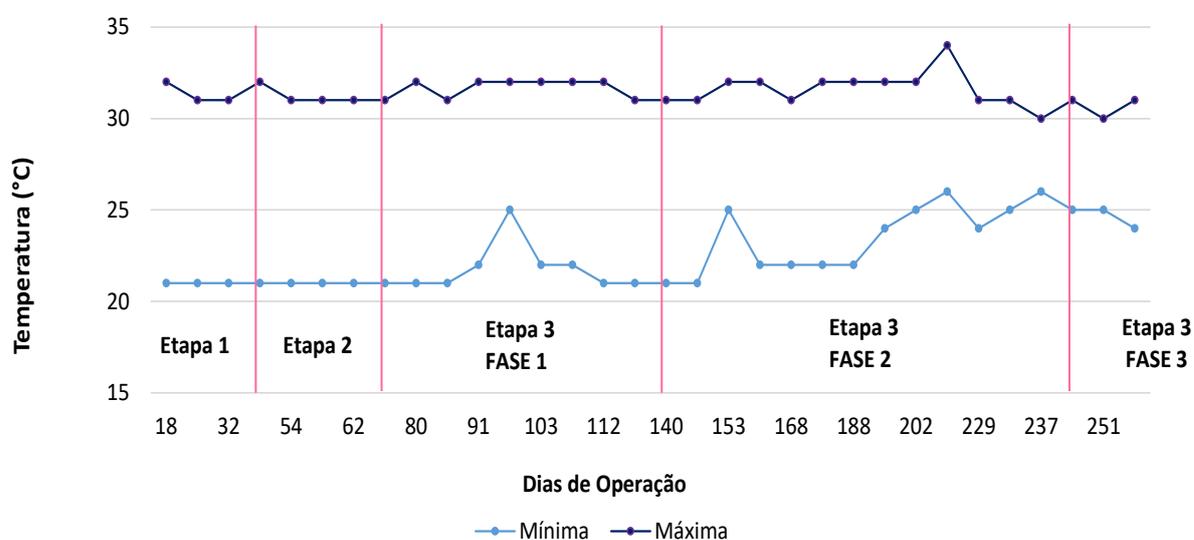
PARÂMETROS	Macedo, 2009 (São Sebastião/SP – Transpectro S/A)	Segui, 2009 (Origem Descon. – Petrobrás)	Vieira et al., 2003 (Carmópolis/SE - Petrobrás)
pH	7,2	7,0	6,7
Cl ⁻ (g.L ⁻¹)	87,75	41,18	9,323
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	-	443	-
ST (g.L ⁻¹)	87,26	7,79	18,44
SF (g.L ⁻¹)	80,28	-	-
SV (g.L ⁻¹)	6,99	-	-
N-orgânico (mg.L ⁻¹)	-	3	-
N amoniacal (mg.L ⁻¹)	55,3	0	18
DQO (particulada) (mg.L ⁻¹) 1)	12.000	987	790
DQO (solúvel) (mg.L ⁻¹)	-	-	490

Fonte: Autora, 2015.

5.2. . Temperatura Ambiente

A temperatura é um dos fatores físicos que mais afeta o crescimento microbiano, sendo a temperatura no interior de suas células controlada pela temperatura ambiente externa, visto que os microrganismos não possuem meios de controlar esse parâmetro (CHERNICHARO, 1997).

Neste trabalho, o sistema de tratamento funcionou a temperatura ambiente, sendo essa monitorada através de um termômetro de valores mínimos e máximos. A variação das temperaturas máximas e mínimas registrada está apresentada na Figura 7.

Figura 7: Variação da temperatura máxima e mínima ao longo do tempo.

Fonte: Autora, 2015.

Observa-se que o reator operou em faixa de temperatura mesofílica e que a temperatura média obtida nesta pesquisa, calculada em função dos valores máximos e mínimos registrados durante um ciclo operacional (24h), variou entre 26 e 30°C, durante os 264 dias operacionais.

5.3. Partida do reator (Etapa 1)

Antes da partida do reator, esse foi inoculado com 2,0 L de lodo de reator UASB, com as características apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Lodo de Inóculo

pH	6,93
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	150
Sólidos Totais – ST (mg/L)	47 g/L
Sólidos Fixos – SF (mg/L)	13 g/L
Sólidos Voláteis – SV (mg/L)	34g/L
SV/ST	0,73

Fonte: Autora, 2015.

O lodo inserido no RBS não foi congelado, foi coletado e posteriormente inoculado no reator, o que provavelmente auxiliou na manutenção de suas características físicas, químicas e biológicas, favorecendo a comunidade microbiana presente e a rápida estabilidade do sistema.

A relação SV/ST representa a quantidade de matéria orgânica contida no lodo. A concentração de sólidos voláteis em lodos provenientes de esgotos apresenta informações importantes sobre a sua estabilidade biológica (Jordão e Pessoa, 1995). A relação SV/ST, apresentada na Tabela 6, indica que 73% do material presente nesse lodo era orgânico, sendo, portanto, considerado eficiente para ser inserido neste sistema.

O valor de pH indicado encontra-se próximo a neutralidade, estando dentro da faixa tolerável, tanto pelas BRS quanto pelos microrganismos metanogênicos.

Após a inoculação, o reator foi alimentado apenas com o substrato sintético, sem a adição do sulfato de potássio, com o objetivo de adaptar o lodo ao substrato utilizado na pesquisa. O sistema de tratamento foi assim operado por um período de 44 dias, e o seu desempenho foi acompanhado pelas análises de pH, AT, AP, AI, AV, ST, SF, SV e DQO, do afluente e efluente, cujos valores médios obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados obtidos na Etapa 1 (Partida do Reator Anaeróbico).

PARÂMETROS	AFLUENTE		EFLUENTE	
	Média	DP	Média	DP
pH	7,97	0,18	6,66	0,20
AT (mg CaCO ₃ /L)	148,3	21,0	241,4	54,4
AP (mg CaCO ₃ /L)	111,6	19,9	177,6	49,3
AI (mg CaCO ₃ /L)	36,6	17,6	63,7	24,4
AI/AP	0,3	0,2	0,4	0,2
AV (mg/L)	16,9	2,5	104,7	7,4
DQO (mg/L)	1.235,1	235,8	353,0	91,9
ST (mg/L)	1.233,3	58,3	732,7	41,6
SF (mg/L)	414,7	67,0	428,0	30,8
SV (mg/L)	818,7	116,5	304,7	72,4

Fonte: Autora, 2015.

Analisando os dados da tabela 7, observa-se que após o tratamento anaeróbico o valor do pH foi reduzido, justificado pela produção de ácidos voláteis no sistema. Verifica-se que apesar da elevação desse parâmetro não houve uma redução drástica de pH, que se manteve em valores próximos ao da neutralidade, demonstrando a boa capacidade de tamponamento do processo.

Durante o período de partida do sistema, conforme demonstra a tabela 7, a relação entre a AI/AP no efluente foi em média de 0,4, variando entre 0,3 e 0,6. Segundo Ripley et al. (1986), para que haja o equilíbrio entre a acetogênese e a metanogênese, a relação entre a alcalinidade intermediária (devida a ácidos fracos) e a alcalinidade parcial (devido a bicarbonatos) deve ser equivalente a 0,3.

Os valores obtidos, acima ou abaixo de 0,3, não foram considerados inibitórios para o sistema. A estabilidade do processo anaeróbico pode ser observada pela eficiência média de remoção de DQO alcançada, visto que foi observada uma eficiência de 71% em poucos dias de operação do RBS, sendo essa mantida até o final dessa etapa, com média de 72%.

Ao ser verificada a estabilidade dos parâmetros avaliados, deu-se por concluído o período de partida do reator, dando-se início a etapa 2, onde foi realizada a adição do sulfato de potássio.

5.4. Estimulação da sulfetogênese (Etapa 2)

Tendo em vista que o resíduo de petróleo utilizado nesta pesquisa apresentou elevada salinidade, procurou-se estimular a sulfetogênese para que a remoção de matéria orgânica fosse realizada através dessa via metabólica, já que, segundo os autores Li et al. (2014), as BRS se

adaptam melhor ao ambiente salino do que as arqueias metanogênicas.

O desempenho do reator durante esta etapa foi acompanhado pelas análises de pH, AT, AP, AI, AV, DQO, ST, SF, SV, SO_4^{2-} e N-NH_4^+ , do afluente e efluente. Os valores médios obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados obtidos na Etapa 2 (Estimulação da Sulfetogênese).

PARÂMETROS	AFLUENTE		EFLUENTE	
	Média	DP	Média	DP
pH	7,83	0,18	6,63	0,17
AT (mg CaCO_3/L)	148,5	12,2	367,5	22,6
AP (mg CaCO_3/L)	105,4	18,9	206,5	14,2
AI (mg CaCO_3/L)	43,1	6,9	161,0	18,7
AI/AP	0,4	0,2	0,8	0,1
AV (mg/L)	15,3	1,3	81,2	11,9
DQO (mg/L)	1.234,4	205,2	586,9	61,8
SO_4^{2-} (mg/L)	466,2	24,1	338,8	31,6
DQO/ SO_4^{2-}	2,4	0,5	1,9	0,1
Cl^- (mg/L)	149,5	12,5	135,8	8,4
ST (mg/L)	1.817,0	52,3	1.510,0	5,7
SF (mg/L)	1.050,0	31,1	1.092,0	19,8
SV (mg/L)	767,0	21,2	418,0	25,5
N-org (mg/L)	9,7	0,4	10,3	1,7
N-NH_4^+ (mg/L)	2,7	0,3	13,2	3,6

Fonte: Autora, 2015.

Comparando os dados das tabelas 7 e 8, observa-se que a adição de sulfato de potássio não alterou a maioria das características do afluente, analisadas nas duas etapas do processo, com exceção dos SF e ST. A concentração de sólidos fixos totais no afluente foi consideravelmente elevada, o que era esperado, já que os minerais sulfato e potássio foram adicionados ao sistema, tendo em vista que os sólidos fixos representam a fração mineral presente na amostra.

A influência da adição desse composto na alimentação do RBS pode ser observada nos resultados das análises do efluente, onde quase todos os parâmetros avaliados sofreram alterações significativas após a adição do sulfato de potássio. Os valores de pH mantiveram-se na faixa de neutralidade, mantendo o mesmo comportamento da etapa anterior.

A eficiência média de remoção de DQO foi reduzida de 72% para 51% após a adição de

sulfato, comportamento também observado na análise de sólidos voláteis, onde a eficiência de remoção desse parâmetro foi diminuída de 63% para 46%.

A redução de sulfato desta etapa foi de 27%, sendo consumido no sistema uma concentração média de sulfato de 127,4 mg/L, deixando uma concentração média remanescente no efluente de 338,8 mg/L, para a relação DQO/ SO_4^{2-} média aplicada de 2,4.

A razão entre a DQO removida e o sulfato removido ($\text{DQOr}/[\text{SO}_4^{2-}]_r$) podem fornecer um indicativo de como o reator utilizou a matéria orgânica. Os dados da Tabela 9 mostram que o valor médio dessa razão foi de 5,28, muito superior à razão de 0,67 requerida pela sulfetogênese. Observa-se ainda que a maior fração da DQO ainda era removida via metanogênese (84,9%), mas indicando que a sulfetogênese estava sendo estabelecida.

Tabela 9: Remoção de DQO via sulfetogênese e via metanogênese (Etapa 2).

	Rem. SO_4^{2-} (%)	$\text{SO}_4^{2-}r$ (mg/L)	DQOr (mg/L)	$\frac{\text{DQOr}}{[\text{SO}_4^{2-}]_r}$	DQOr vs (mg/L)	DQOr vm (mg/L)	Rem. vs DQO (%)	Rem. vm DQO (%)
Média	27,33	127,39	647,52	5,28	85,35	562,17	15,11	84,89
DP	5,35	26,06	245,64	2,13	17,46	249,42	8,21	8,21

Fonte: Autora, 2015.

vs = via sulfetogênese; vm = via metanogênese; DQOr = DQO removida; $\text{SO}_4^{2-}r$ = sulfato removido

A adição do sulfato no afluente resultou na elevação da alcalinidade parcial (AP) em quantidade superior à da etapa anterior, tanto devido à redução de sulfato que gera alcalinidade pelo consumo de H_2 do meio, quanto pelo processo de amonificação que também gera alcalinidade. No entanto a AI também aumentou devido ao aumento da concentração de ácidos voláteis no efluente, o que levou ao aumento da relação AI/AP do efluente para um valor médio de 0,78, variando entre 0,6 e 0,9, o que segundo Ripley (1986), pode indicar um desequilíbrio entre a metanogênese e a acetogênese devido ao aumento de ácidos.

Essa interferência na metanogênese certamente deveu-se a competição entre as arqueas metanogênicas e as BRS que começavam a se estabelecer, visto que a especiação do sulfeto gerado mostra que esse se manteve em concentrações abaixo da considerada tolerável, entre 50 e 100 mg $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{L}^{-1}$ (CHERNICHARO, 1997), para lodos com pequena ou nenhuma aclimatação do sistema, como foi o caso desta etapa do reator, cujo afluente repentinamente passou a conter, em média, 466 mg. SO_4/L , com razão DQO/Sulfato média de 2,4. A Tabela 10 mostra que a concentração média de STD calculada nesta etapa foi de 42,5 mg/L, sendo 25,5 mg/L na forma não dissociada (H_2S) e 17,0 mg/L na forma dissociada (HS^-), menos tóxica, demonstrando não ter sido o sulfeto o principal inibidor desse processo.

Tabela 10: Especificação das formas de sulfeto (Etapa 2).

	pH	T (°C)	pK	Solub. H ₂ S (mg/L)	H ₂ S liq. Teor (mg/L)	HS ⁻ (mg/L)	STD (mg/L)	% H ₂ S gás
Média	6,76	26,13	6,94	3.313,2	25,48	16,98	42,46	0,77%
DP	0,10	0,25	0,003	19,86	6,15	3,78	8,69	0,18%

Fonte: Autora, 2015.

No que diz respeito ao processo de amonificação, embora incompleta, percebeu-se que esse também estava presente nesta fase, com cerca de 10,5 mg.L⁻¹ de nitrogênio amonificado, com um residual médio de nitrogênio orgânico de 10,3 mg.L⁻¹.

Verificada que a sulfetogênese estava sendo estabelecida, deu-se início a operação do reator com adição de APr.

5.5. Operação do reator com adição de APr

A adição da APr foi realizada em duas proporções, 2% e 5%. A fase com 2% de APr foi submetida a duas razões DQO/SO₄²⁻, de 0,7 (70 dias) e 1,5 (106 dias); já na fase com 5% de APr a relação DQO/SO₄²⁻ foi mantida em 1,8 (22 dias). As Tabelas 11, 12 e 13 apresentam os valores médios dos parâmetros analisados em cada fase operacional.

Tabela 11: Valores médios obtidos na fase 1/Etapa 3 (2% de APr e DQO/SO₄ = 0,7)

PARÂMETROS	AFLUENTE		EFLUENTE	
	Média	DP	Média	DP
pH	7,41	0,13	6,67	0,15
AT (mg CaCO ₃ /L)	123,8	32,8	335,5	33,7
AP (mg CaCO ₃ /L)	82,8	18,5	181,3	28,6
AI (mg CaCO ₃ /L)	41,0	18,1	154,2	26,7
AI/AP	0,5	0,2	0,9	0,2
AV (mg/L)	17,9	5,1	111,0	16,8
DQO _B (mg/L)	1.223,5	136,4	609,4	84,7
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1.805,7	131,8	1.557,7	101,4
DQO/SO ₄ ²⁻	0,7	0,1	0,4	0,1
Cl ⁻ (mg/L)	1.986,1	56,6	2.010,6	82,5
ST (mg/L)	6.937,4	242,8	6.468,3	244,8
SF (mg/L)	5.876,3	198,5	5.890,6	148,7
SV (mg/L)	1.061,1	76,9	581,0	93,4
N-org (mg/L)	11,3	1,8	9,2	1,9
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	4,3	1,3	18,0	3,2

Fonte: Autora, 2015.

Tabela 12: Valores médios obtidos na fase 2/Etapa 3 (2% de APr e DQO/SO4 = 1,5)

PARÂMETROS	AFLUENTE		EFLUENTE	
	Média	DP	Média	DP
pH	7,57	0,10	6,77	0,18
AT (mg CaCO ₃ /L)	102,9	9,3	369,7	55,7
AP (mg CaCO ₃ /L)	76,0	8,9	251,9	47,5
AI (mg CaCO ₃ /L)	26,9	5,6	117,8	16,4
AI/AP	0,4	0,1	0,5	0,1
AV (mg/L)	18,0	5,3	67,8	10,5
DQO _B (mg/L)	1.158,5	143,6	520,6	74,9
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	784,5	38,2	412,7	34,6
DQO/SO ₄ ²⁻	1,5	0,2	1,3	0,2
Cl ⁻ (mg/L)	1.999,2	31,8	2.016,5	27,2
ST (mg/L)	5.129,4	300,5	4.605,3	173,1
SF (mg/L)	4.035,4	377,3	4.065,3	160,7
SV (mg/L)	1.094,0	298,5	540,0	158,4
N-org (mg/L)	7,6	1,5	6,7	1,2
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	3,9	0,0	13,4	1,6

Fonte: Autora, 2015.

Tabela 13: Valores médios obtidos na fase 3/Etapa 3 (5% de APr e DQO/SO4 = 1,8)

PARÂMETROS	AFLUENTE		EFLUENTE	
	Média	DP	Média	DP
pH	7,68	0,10	6,56	0,11
AT (mg CaCO ₃ /L)	86,8	5,4	403,0	10,7
AP (mg CaCO ₃ /L)	68,2	5,4	294,5	5,4
AI (mg CaCO ₃ /L)	18,6	9,3	108,5	5,4
AI/AP	0,3	0,2	0,4	0,0
AV (mg/L)	18,4	2,9	46,9	5,8
DQO _B (mg/L)	1.260,0	25,8	662,4	6,4
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	688,3	56,1	79,8	11,7
DQO/SO ₄ ²⁻	1,8	0,2	8,4	1,1
Cl ⁻ (mg/L)	4.806,1	25,4	4.817,9	13,8
ST (mg/L)	10.887,3	962,1	10.548,7	724,7
SF (mg/L)	9.277,3	875,8	8.292,0	677,4
SV (mg/L)	1.610,0	94,6	2.256,7	83,5
N-org (mg/L)	6,5	0	7,4	0,8
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	5,6	0,8	13,9	2,0

Fonte: Autora, 2015.

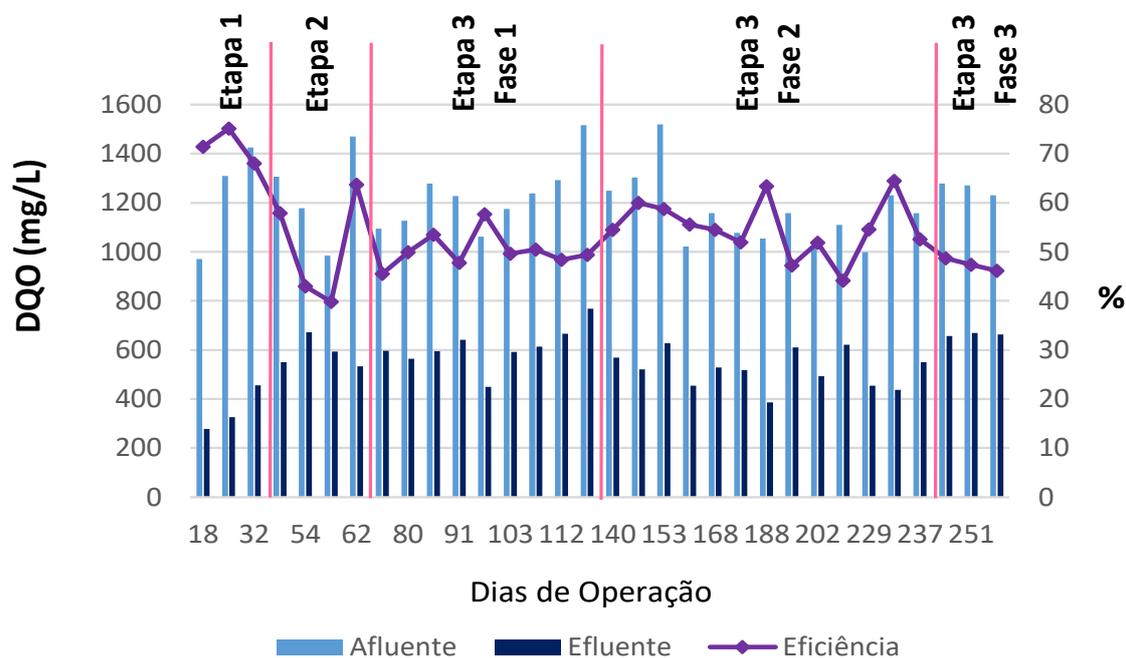
5.5.1. Avaliação da remoção de DQO e Sulfato

A Figura 8 mostra que a adição da APr não alterou significativamente os valores da DQO

afluente, que se manteve durante todo o experimento em torno de 1.200 mg.L^{-1} . Aparentemente, a interferência da adição de APr só foi verificada com a adição de 5% dessa. Nas fases anteriores, a eficiência de remoção de matéria orgânica, mesmo após um longo período de operação, manteve-se no mesmo patamar de 50% da fase de estímulo a sulfetogênese.

Nas fases 1, 2 e 3 da etapa 3 (com adição de APr), a eficiência média de remoção de DQO foi de 50%, 55% e 47%, respectivamente, para adição de 2% de APr (cerca de $2.000 \text{ mg.Cl.L}^{-1}$), com razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,7, 2% de APr (cerca de $2.000 \text{ mg.Cl.L}^{-1}$), com razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 1,5; e 5% de APr (cerca de $4.800 \text{ mg.Cl.L}^{-1}$), com razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 1,8. Aparentemente na fase 1 a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0,7 parece ter sido limitante, visto que na fase 2, quando a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ aumentou para 1,5, a eficiência média de remoção de DQO aumentou para 55%. Na fase 3, quando se aumentou a porcentagem de APr para 5% ($4.800 \text{ mg.Cl.L}^{-1}$), a eficiência caiu para 47%, sugerindo que a salinidade ou toxicidade dos compostos da APr estavam interferindo no processo.

Figura 8: Variação da DQO ao longo das etapas de operação.



Fonte: Autora, 2015.

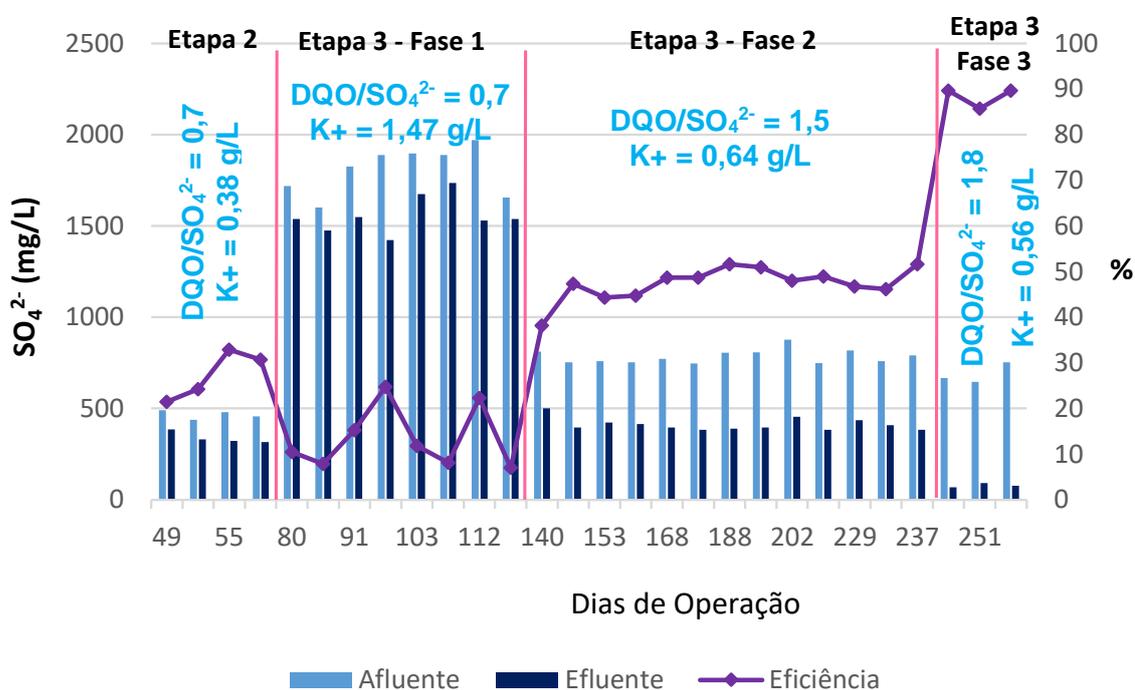
Siqueira (2013), em um sistema de tratamento anaeróbio tratando APr sem a adição de sulfato, verificou situação semelhante. O referido autor não observou variação significativa na eficiência de remoção de DQO ao adicionar a mesma proporção de APr (2%) e esgoto sanitário sintético (98%), mas a adição de 5% de APr provocou queda na eficiência de remoção de DQO.

Nas fase 1 e 2, a remoção média de sólidos voláteis (SV) foi semelhante à de DQO, em média 51%, uma vez que os SV refletem a fração orgânica do resíduo. Entretanto na fase 3 houve a elevação da concentração de SV no efluente.

Com relação à eficiência média de remoção de sulfato, verifica-se que essa aumentou ao longo das fases operacionais. Na etapa 2, de estímulo à sulfetogênese, a razão DQO/SO₄²⁻ foi mantida em 2,4 e a remoção média de sulfato foi de 27%. Na etapa 3, com o início da adição de AP_r, a razão DQO/sulfato foi elevada para a razão estequiométrica de 0,7, mas a eficiência de remoção de sulfato foi de apenas 14%. Ocorre que na etapa 2 a concentração média de sulfato afluente era 466 mgSO₄²⁻.L⁻¹ e houve uma remoção média de 127 mgSO₄²⁻.L⁻¹, e na fase 1 da etapa 3 a concentração média de sulfato afluente era 1.806 mgSO₄²⁻.L⁻¹ e houve uma remoção média de 248 mgSO₄²⁻.L⁻¹. Logo a remoção de sulfato em termos de concentração aumentou, embora aparentemente a eficiência tenha diminuído.

A variação da concentração de sulfato durante a operação do RBS é demonstrada na Figura 9.

Figura 9: Variação da concentração e eficiência de remoção de sulfato.



Fonte: Autora, 2015.

Como Lima (2010) verificou que as melhores taxas de remoção de DQO (82,8%) e sulfato (34,7%) foram obtidos sob a relação DQO/SO₄²⁻ média de 1,4, operando com afluente sintético, aumentou-se a razão DQO/SO₄²⁻ para 1,5 (fase 2). Sob essa condição, a eficiência de remoção de DQO aumentou para 55% e a eficiência de remoção de sulfato subiu para 47% com

remoção média de $372 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, embora a concentração média de sulfato afluyente tenha diminuído para $785 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$.

Na fase 3, a eficiência de remoção de sulfato subiu para 88%, com remoção média de $608 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$. Tendo em vista que a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ pouco se alterou (1,8) e, em contrapartida, houve aumento no percentual de AP_r, observa-se que a provável causa dessa elevação foi a salinidade.

Quanto a razão $\text{DQOr}/[\text{SO}_4^{2-}]_r$, verifica-se na Tabela 14 que ela foi decrescendo ao longo das fases operacionais, indicando que gradativamente os doadores de elétrons estavam sendo utilizados na rota sulfetogênica.

A razão $\text{DQOr}/[\text{SO}_4^{2-}]_r$ saiu de 5,28 na etapa 2, e diminuiu gradativamente para 3,32 na fase 1, para 1,74 na fase 2, chegando a 0,99 na fase 3. Na última fase, a razão $\text{DQOr}/[\text{SO}_4^{2-}]_r$ estava próxima da razão estequiométrica de 0,67 requerida pela sulfetogênese.

A fração de DQO removida via metanogênese decresceu de 84,9%, na fase de estimulação, para 31,5%, na fase 3 da etapa 3, enquanto a fração da DQO removida via sulfetogênese aumentou de 15,11%, na fase de estimulação, para 68,5%, na fase 3 da etapa 3. Esses dados mostram que a rota metanogênica estava sendo inibida e a sulfetogênica estimulada, mantendo-se o mesmo patamar de remoção de DQO em torno de 50%.

Tabela 14: Remoção de DQO via sulfetogênese e via metanogênese.

Etapa/Fase	Rem. SO_4^{2-} (%)	$\text{SO}_4^{2-} \text{ r}$ (mg/L)	Rem. DQO (%)	DQOr (mg/L)	$\frac{\text{DQOr}}{[\text{SO}_4^{2-}]_r}$	DQOr vs (mg/L)	DQOr vm (mg/L)	Rem. DQO vs (%)	Rem. DQO vm (%)
E₂-Méd.	27,33	127,39	51,09	647,52	5,28	85,35	562,17	15,11	84,89
E₂-DP	5,35	26,06	11,55	245,64	2,13	17,46	249,42	8,21	8,21
E₃/F₁-Méd.	13,45	248,04	50,25	628,56	3,32	166,18	462,38	27,04	72,96
E₃/F₁-DP	6,78	137,43	3,51	61,28	1,87	92,08	128,44	15,33	15,33
E₃/F₂-Méd.	47,39	371,80	54,87	637,99	1,74	249,11	388,88	40,49	59,51
E₃/F₂-DP	3,63	34,77	5,80	120,71	0,44	23,30	132,96	9,03	9,03
E₃/F₃-Méd.	88,32	608,46	47,41	597,61	0,99	407,67	189,94	68,47	31,53
E₃/F₃-DP	2,26	60,82	1,27	27,54	0,13	40,75	63,75	9,63	9,63

Fonte: Autora, 2015.

Legenda: E= etapa; F= fase; vs = via sulfetogênese; vm = via metanogênese; DQOr = DQO removida; $\text{SO}_4^{2-} \text{ r}$ = sulfato removido.

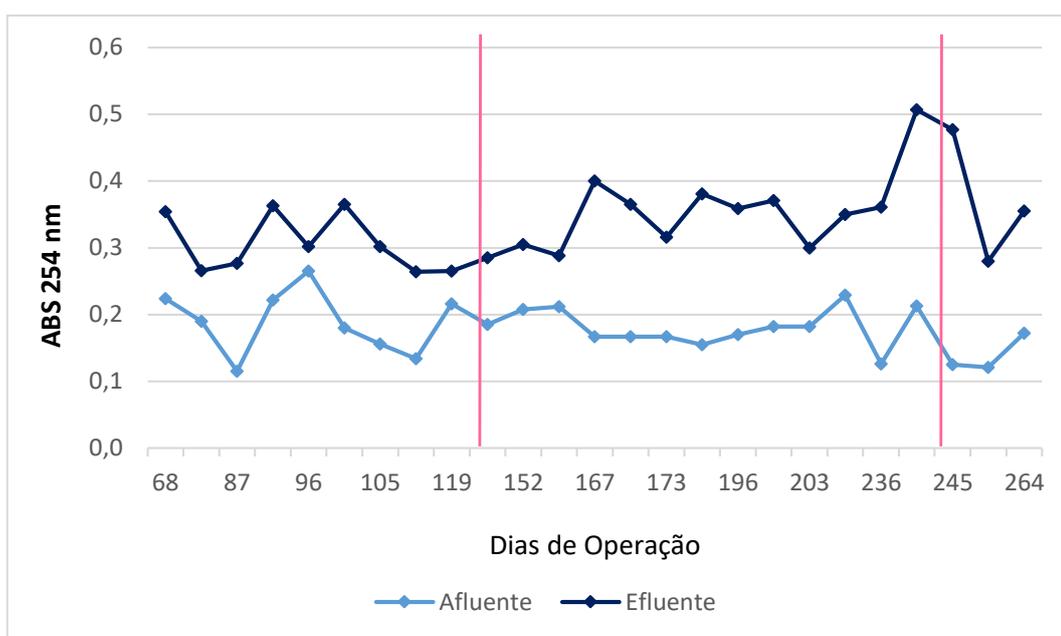
Como não foi possível fazer a especiação da DQO, embora esses resultados demonstrem que a sulfetogênese estava sendo cada vez mais estimulada e que a adição de AP_r estava interferindo mais significativamente na metanogênese, não é possível afirmar quanto desse

percentual de remoção de DQO era relativa à degradação do esgoto sintético e à degradação da APr.

5.5.2. Avaliação da remoção de compostos aromáticos

A absorvância no comprimento de onda 254 nanômetros (ABS 254) é um parâmetro indicado para mensuração do conteúdo de compostos orgânicos aromáticos e do teor de compostos orgânicos com ligações duplas e triplas presentes nos resíduos, sendo bastante utilizado no monitoramento de efluentes de refinaria, pois as substâncias orgânicas aromáticas conseguem absorver nesse comprimento de onda e é um método mais rápido para identificar essas substâncias, visto que elas causam toxicidade aos microrganismos (Couto, 2014; Nascentes, 2015). A Figura 10 demonstra a variação do parâmetro ABS 254 (amostra filtrada em membrana com poros de 0,45 μc) ao longo das fases 1, 2 e 3 da etapa 3.

Figura 10: Variação da ABS 254 ao longo das fases operacionais da etapa 3.



Fonte: Autora, 2015.

Como pode ser observado na Figura 10, a ABS 254 do efluente aumentou em relação ao afluente, em todas as fases avaliadas. Os valores da ABS 254 no afluente da etapa 3 (com adição de APr) apresentaram valores médios de 0,189, enquanto que no efluente os valores foram superiores a 0,300.

A redução da ABS 254 pode indicar a ruptura dessas ligações e a degradação desse tipo de compostos. Couto (2014), operando um reator aeróbio de lodos ativados tratando efluente de refinaria de petróleo, obteve de 15 a 55% de remoção de ABS 254. Essa mesma autora comenta que Cerqueira (2013) e Machado (2010) obtiveram valores de ABS 254 na ordem 0,4

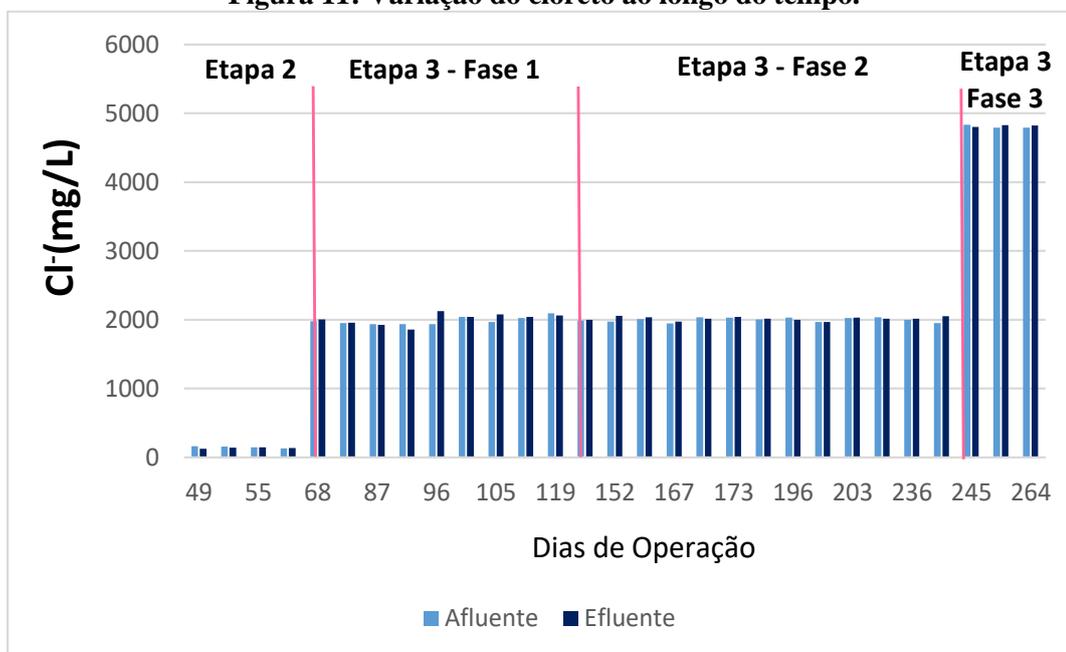
na saída do tratamento, utilizando tratamento aeróbio, e que esses são valores usuais para efluentes de tratamento biológico. Vale salientar, que a remoção obtida por esses autores foi por via aeróbia, o que difere desta pesquisa que foi via anaeróbia. No entanto os valores de ABS 254 obtidos por Couto (2014) no efluente aeróbio tratado (0,4) são superiores aos obtidos nesta pesquisa, visto que o resíduo de petróleo (APr) estava diluído em esgoto sanitário sintético.

Contudo o fato de ter sido verificado o aumento da ABS 254 não significa que os compostos aromáticos e os compostos orgânicos com ligações duplas e triplas presentes nos resíduos não estivessem sendo degradados, muito pelo contrário. Os maiores valores da absorvância pode indicar que composto de cadeias longas foram parcialmente degradados, gerando um maior número de compostos com ligações duplas e triplas de cadeias curtas. Isso pode explicar o baixo desempenho do reator, em termos de remoção de DQO, mas indica que estava havendo uma degradação, mesmo que parcial dos produtos refratários da APr.

5.5.3. Avaliação da Toxicidade

A APr utilizada neste trabalho apresentava elevada concentração de cloretos de sódio (cerca de 100 g.L^{-1}) e sua adição no substrato provocou uma considerável elevação dos cloretos no afluente (Figura 11).

Figura 11: Variação do cloreto ao longo do tempo.



Fonte: Autora, 2015.

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 pelo

excesso de cátions (estresse osmótico). Além disso, pode ocorrer perda da atividade celular e perda de água do interior da célula para o meio, prejudicando o desempenho do sistema.

Segundo Chernicharo (1997), normalmente, a toxicidade por sais está relacionada ao cátion e não ao ânion do sal. A salinidade normalmente está relacionada aos cloretos e aos sulfatos, associados aos cátions Ca^+ , Mg^+ , K^+ e Na^+ . A Tabela 15 apresenta a concentração média desses cátions e ânions no afluente em cada fase operacional.

Tabela 15: Concentração de cátions, ânions e SF afluente, em cada fase operacional.

Etapa / Fase	Na⁺ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	K⁺/ Na⁺	Cl⁻ (mg/L)	SO₄²⁻ (mg/L)	SF (mg/L)
Etapa 2 – Média	97,01	379,50	3,93	149,52	466,17	1050,00
Etapa 2 – DP	8,12	19,59	0,35	12,51	24,07	31,11
Etapa 3 / F₁ - Média	1.288,60	1.470,00	1,14	1.986,08	1.805,73	5.876,29
Etapa 3 / F₁ – DP	36,70	107,30	0,09	56,61	131,76	198,49
Etapa 3 / F₂ - Média	1.297,10	638,60	0,49	1999,16	784,47	4.035,43
Etapa 3 / F₂ – DP	20,60	31,10	0,03	31,77	38,18	377,34
Etapa 3 / F₃ - Média	3.118,20	560,30	0,18	4.806,07	688,28	9.277,33
Etapa 3 / F₃ -DP	16,50	45,70	0,01	25,42	56,09	875,78

Fonte: Autora, 2015.

Legenda: SF = sólidos fixos; F= fase.

Pela Tabela 15, verifica-se que na etapa 2 a concentração de sódio era baixa, da ordem de $97 \text{ mgNa}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, considerada por McCarty (1964) como desejáveis e que permitem a máxima eficiência no processo. Nas fases 1 e 2 da etapa 3, com a adição da APr, as concentrações médias de sódio aumentaram para aproximadamente $1.300 \text{ mgNa}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, e na fase 3 para cerca de $3.100 \text{ mgNa}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, situadas por McCarty (1964) entre o limite considerado desejável e tolerável.

No que diz respeito a concentração de potássio, esses tiveram comportamento semelhante ao sódio. Na etapa 2, essa concentração era baixa, da ordem de $380 \text{ mgK}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, considerada por McCarty (1964) como desejáveis e que permitem a máxima eficiência no processo. Na fase 1 da etapa 3, a concentração média de potássio aumentou para aproximadamente $1.500 \text{ mgK}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, e nas fases 2 e 3 ficou em cerca de $600 \text{ mgK}^+ \cdot \text{L}^{-1}$, situadas por McCarty (1964) entre o limite considerado desejável e tolerável.

Como pode ser observado, teoricamente, a presença desses cátions individualmente (sódio e potássio) não estavam presentes em concentrações que possam ser consideradas tóxicas e causadoras de inibição da metanogênese.

No que diz respeito ao efeito antagônico, que ocorre quando a toxicidade de um íon é reduzida pela adição de um outro, até a fase 2, a razão K/Na^+ era elevada (variou de 0,49 a 3,9),

apresentando valores superiores aos verificados por Kugelman e McKnney (1965) como antagonizante, ou seja, até essa fase o potássio teria capacidade de atuar como antagonizante do sódio, mas este não estava presente em concentrações tóxicas.

Mas na fase 3, quando a concentração do sódio era mais alta, muito próxima ao valor considerado como tolerável, a concentração de potássio presente era baixa, resultando numa razão K/Na^+ baixa, semelhante a utilizada por Mendonça et al. (2013), os quais não verificaram efeito antagônico para essa relação. Logo, se houvesse toxicidade, o potássio presente não teria capacidade de atuar como antagonizante. Assim, aparentemente, a presença desses cátions não resultou em efeitos de antagonismo no sistema estudado.

A presença do cloreto de sódio e do sulfato de potássio foi refletida na concentração de sólidos totais, devido ao aumento dos sólidos fixos que expressam os sais (fração inorgânica) presente no afluente e efluente do reator. Na etapa 2, sem adição de APr, a concentração média de sólidos fixos no afluente (1.050 mg/L) refletiu apenas a presença do sulfato de potássio adicionado e do cloreto de sódio presente no substrato sintético. Na etapa 3, com a adição de APr e de sulfato de potássio a concentração de sólidos fixos aumentou com o aumento da adição desses sais para 5.876,3 mg/L; 4.035,4 mg/L, e 9.277,3 mg/L, respectivamente, para as fases 1, 2 e 3, em média. Não foi verificada remoção significativa de SF, indicando que a fração de sal “lavava” o reator e que aparentemente quase nenhuma fração do sal ficava retida na biomassa.

Com relação à toxicidade do sulfeto, as concentrações de STD foram calculadas considerando as relações estequiométricas entre sulfato reduzido e sulfeto gerado. Tanto a temperatura quanto o pH exercem impacto sobre a ionização e solubilidade do sulfeto, pequenas variações nesses parâmetros podem resultar em diferentes concentrações de H_2S nas fases aquosa e gasosa. O pH foi mantido em torno de 6,68, 6,83 e 6,74, com temperaturas médias de 27, 28 e 28°C, nas fases 1, 2 e 3, respectivamente. Levando em conta essas condições operacionais, foi feita a especiação do sulfeto presente no reator.

A Tabela 16 mostra que a concentração média de STD nas fases 1, 2 e 3 foi de 82,7 $mg.L^{-1}$; 123,9 $mg.L^{-1}$ e 202,8 $mg.L^{-1}$, com o predomínio da forma não dissociada (H_2S), mais tóxica, respectivamente de 51,6 $mg.L^{-1}$; 69,1 $mg.L^{-1}$ e 121,6 $mg.L^{-1}$ e 31,1 $mg.L^{-1}$; 54,8 $mg.L^{-1}$ e 81,2 $mg.L^{-1}$ na forma dissociada (HS^-), menos tóxica.

Tabela 16: Especificação das formas de sulfeto (Etapa 3).

	pH	T (°C)	pK	Solub. H ₂ S (mg/L)	H ₂ S liq teor (mg/L)	HS ⁻ (mg/L)	STD (mg/L)	% H ₂ S gás
F₁ - Média	6,68	26,81	6,93	3.259,35	51,58	31,10	82,68	1,59
F₁ - DP	0,18	0,80	0,01	62,00	26,57	20,60	45,81	0,84
F₂ - Média	6,83	27,54	6,92	3.203,52	69,11	54,82	123,93	2,16
F₂ - DP	0,17	1,13	0,01	86,23	16,90	9,63	11,59	0,53
F₃ - Média	6,74	27,67	6,92	3.192,64	121,59	81,23	202,82	3,81
F₃ - DP	0,08	0,29	0,00	22,12	14,20	12,20	20,27	0,46

Fonte: Autora, 2015.

Legenda: F= fase.

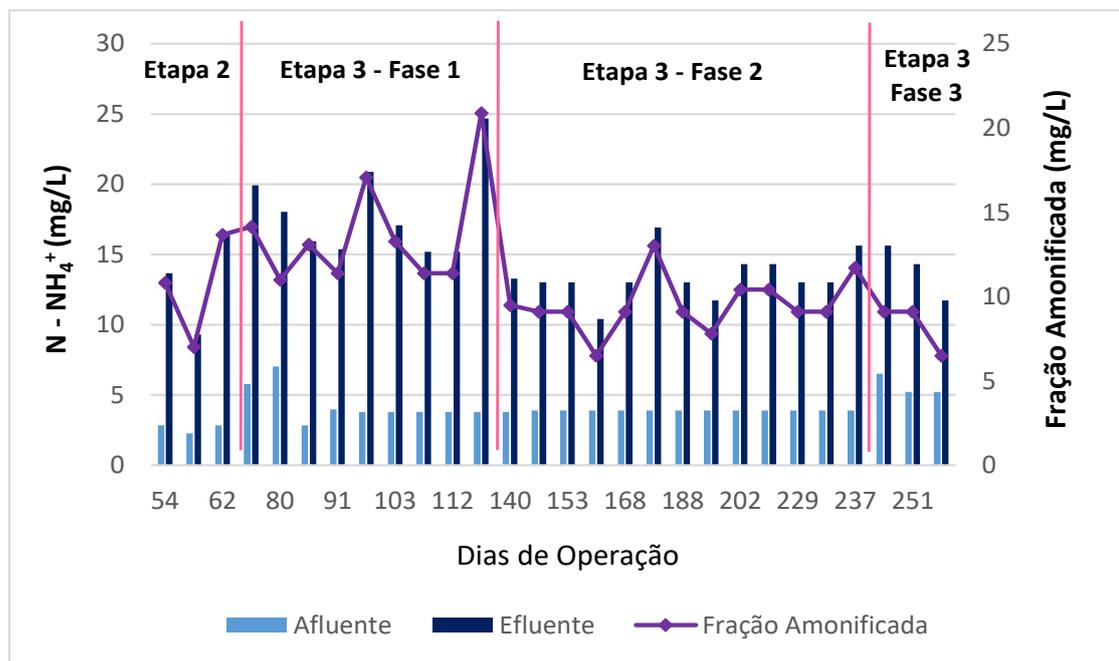
As concentrações de H₂S verificadas estavam dentro da faixa de 50 mg.L⁻¹ a 130 mg.L⁻¹, constatados por McCartney e Oleszkiewicz (1993) como responsáveis pela inibição de 50% da metanogênese em reatores com lodo em suspensão, como é o caso do reator em estudo, principalmente na fase 3, cuja concentração média de H₂S era superior a 120 mg.L⁻¹ e o percentual médio estimado de H₂S no gás era de 3,81%, podendo o sulfeto ter contribuído para a inibição da metanogênese, além da competição pelo substrato entre as arqueas metanogênicas e BRS.

5.5.4. Processo de Amonificação

A adição da APr na alimentação do sistema provocou um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal do afluente, visto que havia uma concentração de 82 mg.L⁻¹ desse composto nesse resíduo. A variação da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo dos dias de operação é apresentada na Figura 12.

O processo de amonificação, embora incompleto, foi observado em todas as fases operacionais. A produção média de nitrogênio amoniacal após o tratamento anaeróbico foi de 76, 71 e 59%, com produção de 13,7 mg.L⁻¹; 9,5 mg.L⁻¹ e 8,2 mg.L⁻¹ de nitrogênio amonificado, nas fases 1, 2 e 3, respectivamente. Percebe-se que quanto maior a concentração de água produzida, menor a concentração de nitrogênio amonificado.

Figura 12: Variação da concentração de $N-NH_4^+$ durante a operação do reator.



Fonte: Autora, 2015.

Barros e Callado (2013) observaram um comportamento similar para esse parâmetro, ao tratar APR diluída em esgoto sanitário sintético, com diferentes proporções de APR (1%, 3%, 5%, 8% e 10%), tendo produzido em média $6,4 \pm 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$; $6,3 \pm 1,1 \text{ mg.L}^{-1}$; $9,8 \pm 2,6 \text{ mg.L}^{-1}$; $11,8 \pm 1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $13,0 \pm 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, de nitrogênio amoniacal após o tratamento anaeróbio. As concentrações desse parâmetro presentes no afluente das respectivas fases eram de $11,8 \pm 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $15,1 \pm 2,1 \text{ mg.L}^{-1}$; $22,5 \pm 6,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $35,0 \pm 5,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $56,7 \pm 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

Braz e Callado (2013), tratando APR (diluída em esgoto sanitário sintético) com concentrações de 8,3% (fase 1) e 16,7% (fase 2), em reator anaeróbio, também observaram a produção de nitrogênio amoniacal durante o tratamento anaeróbio de APR diluída em esgoto sanitário sintético, com concentração de $28,9 \text{ mg.L}^{-1}$ (fase 1) e $20,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (fase 2) de nitrogênio amoniacal no efluente. Ao passar da fase 1 para a fase 2, a produção desse nitrogênio amoniacal aumentou de $2,6 \pm 0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ para $3,2 \pm 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Siqueira (2013) operou um reator anaeróbio, alimentado com APR diluída em esgoto sanitário sintético, observando concentrações de amônia crescentes, após a saída do sistema de tratamento, com concentrações de nitrogênio amoniacal aumentando de 0 a $30,8 \pm 12,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (sem adição de APR); de 0 a $27,1 \pm 3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (2% de APR); de $2,7 \pm 1,3$ a $18,7 \pm 2,8 \text{ mg.L}^{-1}$ (5% de APR); de $5,2 \pm 0,5$ a $19,6 \pm 1 \text{ mg.L}^{-1}$ (8% de APR) e de $10,3 \pm 1,1$ a $18 \pm 3,4 \text{ mg.L}^{-1}$ (10%

de APr).

Todos esses autores trataram APr diluída em esgoto sanitário sintético via metanogênese e verificaram que embora o processo de amonificação fosse incompleto, esse processo estava sendo estimulado com o aumento da concentração de nitrogênio orgânico no afluente e aumento do nitrogênio na forma amoniacal no efluente, mesmo com o incremento gradual de APr. Na presente pesquisa, tratando APr diluída em esgoto sanitário sintético, com estímulo da via sulfetogênica, verificou-se um decréscimo da produção de nitrogênio na forma amoniacal, sugerindo que o processo de amonificação estava sofrendo inibição a medida que a rota sulfetogênica se estabelecia.

5.5.5. Estabilidade do Sistema

A avaliação da estabilidade do sistema de tratamento anaeróbico foi realizada através da análise dos parâmetros pH, AT, AP, AI e AV.

O monitoramento da alcalinidade demonstrou que a adição da APr promoveu a redução da alcalinidade do afluente, em termos de alcalinidade parcial e intermediária, em todas as fases de operação, visto que os cloretos presentes na APr consomem alcalinidade.

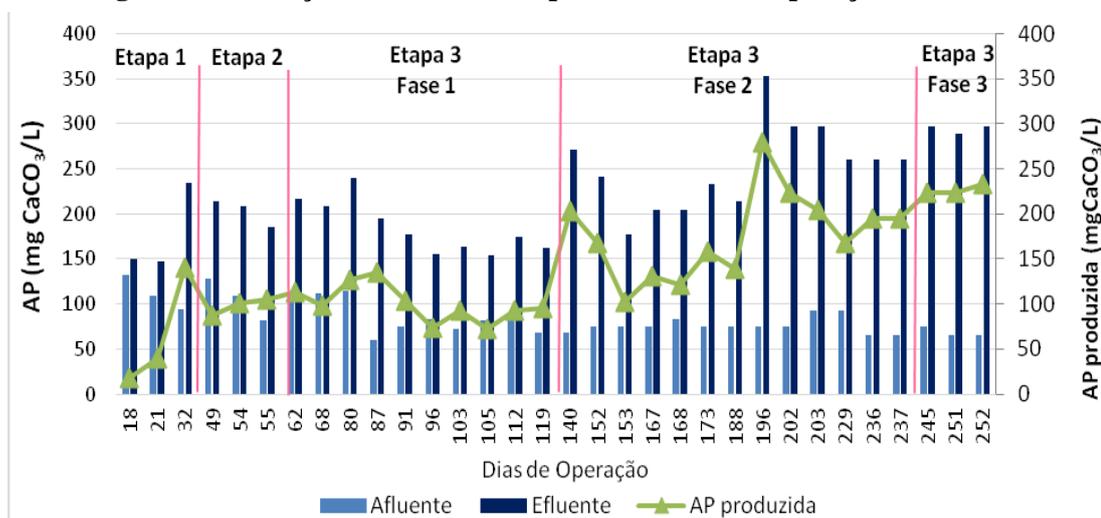
No entanto observou-se a produção de alcalinidade parcial (AP), tanto devido à redução de sulfato, quanto ao processo de amonificação, que geram alcalinidade. Na etapa 1, a AP gerada variou de $17 \text{ mgCaCO}_3.\text{mg}^{-1}$ a $140 \text{ mg mgCaCO}_3.\text{mg}^{-1}$, e deveu-se apenas ao processo de amonificação, visto que ainda não havia adição de sulfato nessa etapa.

Na etapa 2, com o início da adição de sulfato, a alcalinidade parcial média gerada foi em torno de $100 \text{ mgCaCO}_3.\text{mg}^{-1}$, com razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 2,4. Na fase 1 da etapa 3, com o início da adição de 2% de APr, a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ foi reduzida para 0,7, visando disponibilizar doadores de elétrons apenas para sulfetogênese, e a produção média de APr permaneceu em torno de $100 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Na fase 2, a razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ foi aumentada para 1,5 e a produção média de AP foi de $176 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Na fase 3, com o aumento para 5% de APr e razão $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de 1,8, a AP média foi de $226 \text{ mgCaCO}_3.\text{mg}.\text{L}^{-1}$.

Como a produção de nitrogênio amonificado estava reduzindo, verifica-se que o aumento da produção da APr ocorreu predominantemente devido ao estímulo da sulfetogênese.

A variação ao longo do tempo da APr do sistema é apresentada na Figura 13.

Figura 13: Variação da alcalinidade parcial durante a operação do sistema.

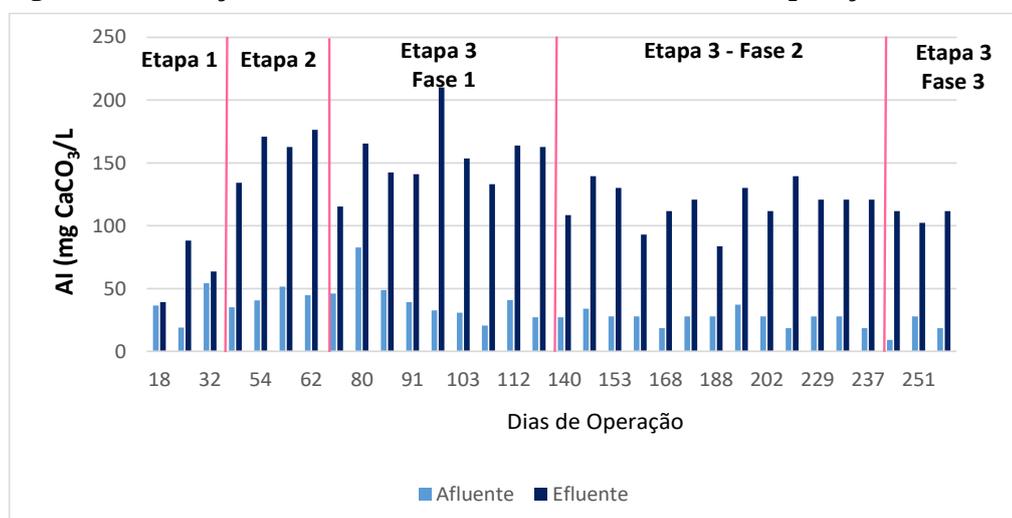


Fonte: Autora, 2015.

Concomitantemente, a alcalinidade intermediária (AI) do efluente, devida a ácidos fracos, foi sempre maior que a do afluente, indicando uma elevação de ácidos no reator. Consequentemente a relação AI/AP aumentou para 0,78 na etapa 2 (estímulo a sulfetogênese) e para 0,9 na fase 1 da etapa 3 (início da adição de 2% de AP com razão DQO/SO₄²⁻ de 0,7), mostrando um desequilíbrio entre a produção e o consumo de ácidos voláteis.

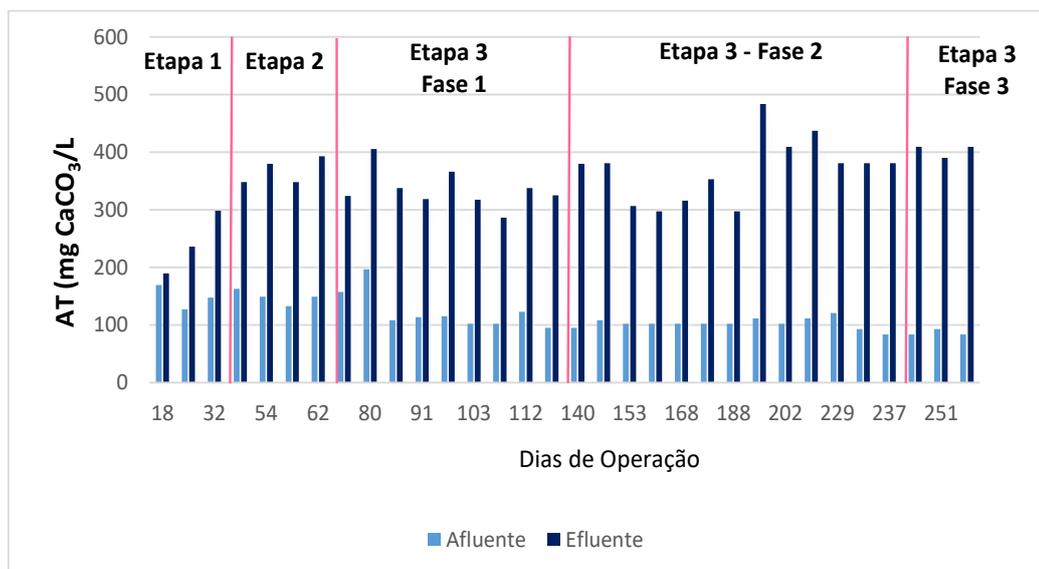
Na fase 2, quando se aumentou a razão DQO/SO₄²⁻ para 1,5, a relação AI/AP baixou para 0,5 e a remoção de DQO aumentou para 55%. Na fase 3 (5% de AP), a relação AI/AP atingiu 0,4, insinuando uma aparente estabilidade do sistema, visto que, segundo Ripley et al. (1986), uma relação AI/AP próxima a 0,3 indica o equilíbrio do sistema. As Figuras 14, 15 e 16 mostram a variação da AI, AT e AI/AP, ao longo do tempo, respectivamente.

Figura 14: Variação da alcalinidade intermediária durante a operação do sistema.



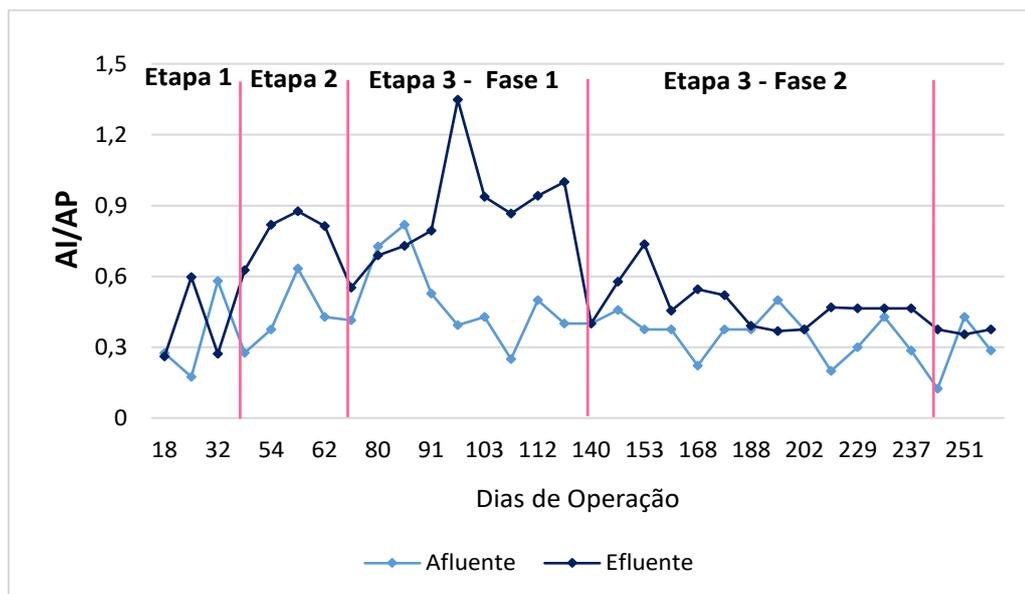
Fonte: Autora, 2015.

Figura 15: Variação da alcalinidade total durante a operação do sistema.



Fonte: Autora, 2015.

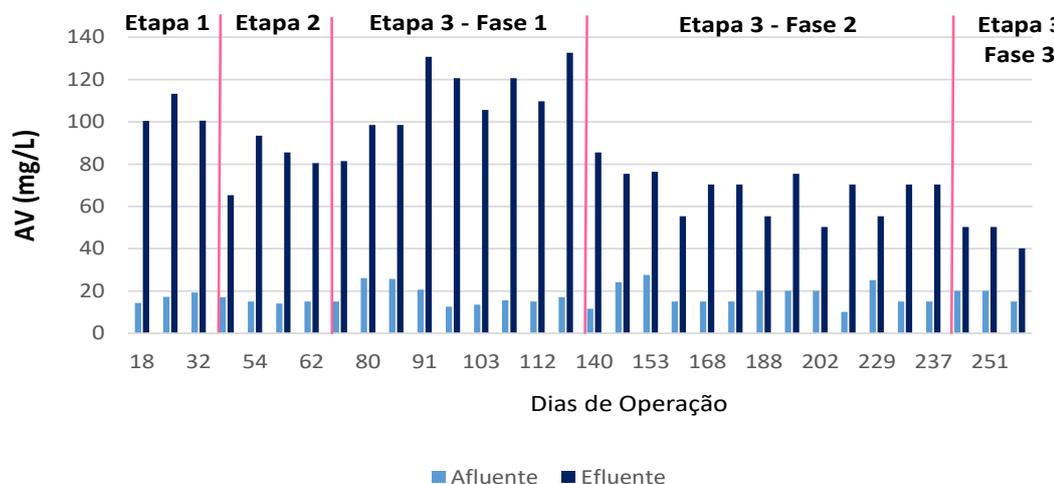
Figura 16: Variação da relação AI/AP ao longo das fases de operação.



Fonte: Autora, 2015.

Após a adição de APr na fase 1 e o aumento da concentração de sulfato, houve elevação da concentração de ácidos voláteis no sistema, conforme apresenta a Figura 17. Na fase 2, com o mesmo percentual de APr, entretanto com uma menor concentração de sulfato, os AGV foram reduzidos. Na fase 3, houve o aumento do volume de água produzida e a redução de ácidos foi ainda mais expressiva.

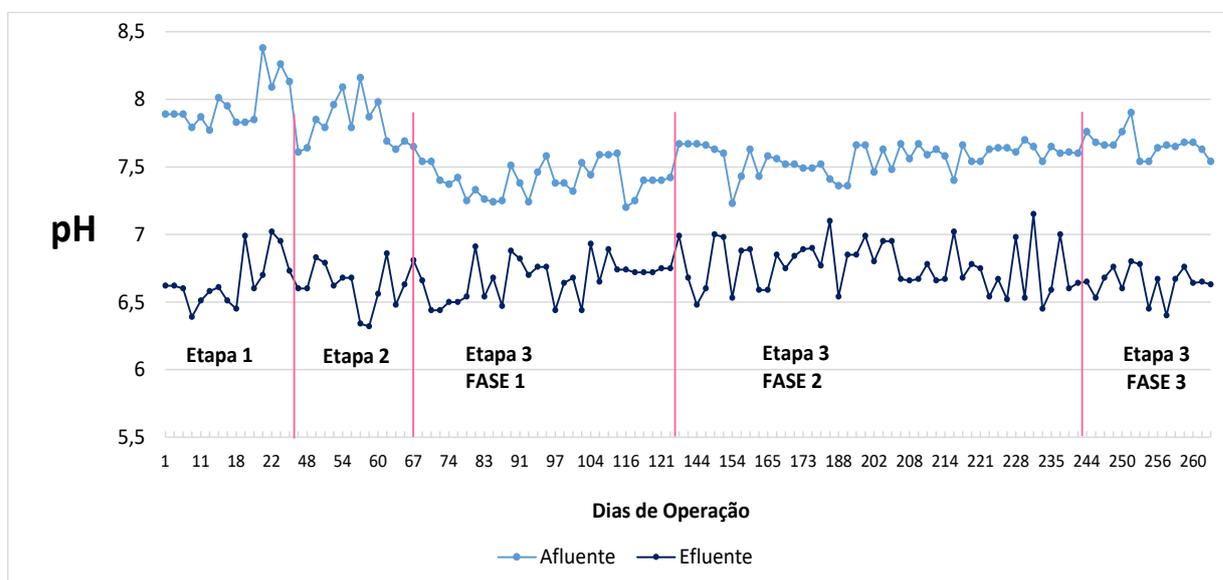
Figura 17: Variação da concentração de ácidos voláteis durante a operação do reator.



Fonte: Autora, 2015.

Apesar do aumento da concentração de AV, o pH médio efluente foi mantido acima de 6,5, indicando que a estabilidade do processo se manteve, mesmo com o aumento de AV. A Figura 18 apresenta a variação do pH ao longo do tempo.

Figura 18: Variação dos valores do pH ao longo da operação do sistema.



Fonte: Autora, 2015.

Esse parâmetro, em todas as etapas de operação deste sistema, manteve-se com valores próximos a neutralidade, o que beneficia a comunidade microbiana presente, sendo levemente reduzido após o tratamento anaeróbio.

Os valores médios de pH no afluente e no efluente do RBS foram, respectivamente, de 7,41 e 6,67 na fase 1, de 7,57 e 6,77, na fase 2 e de 7,68 e 6,56, na fase 3. Esse comportamento

demonstra a eficiência do tamponamento do meio, devido à adição de bicarbonato de cálcio e pela produção de alcalinidade geradas nos processos de amonificação e redução de sulfato.

5.5.6. Acompanhamento da biomassa e da morfologia do lodo

O lodo inoculado no reator apresentou baixo crescimento celular durante o período de operação do sistema (264 dias), e não foi necessário efetuar descarga de lodo. A altura do lodo sedimentado não variou significativamente e o volume do lodo se manteve em torno de 1,85 L.

Visualmente, o lodo apresentou a predominância de flocos de mediana densidade, de formato irregular e coloração preta. No entanto no topo do reator se verificou a presença de formação de “natas” esbranquiçadas possivelmente devido a presença de enxofre.

O acompanhamento da massa de lodo foi realizado por meio de análises da concentração de ST, SF e SV e da razão SV/ST, durante a etapa de partida e das fases 2 e 3 da etapa 3 de operação deste sistema (Tabela 17).

Tabela 17: Concentração de Sólidos na manta de lodo do RBS.

Etapa / Fase	ST (mg.L⁻¹)	SF (mg.L⁻¹)	SV (mg.L⁻¹)	SV/ST
Inóculo	46.735	12.666	34.069	0,73
Etapa 3 / Fase 2 - Média	21.912	7.784	14.128	0,64
Etapa 3 / Fase 3 - Média	11.033	8.771	2.263	0,21

Fonte: Autora, 2015.

Na etapa 1, de partida do reator, a concentração de SV do lodo inoculado apresentava 73% de massa representativa de microrganismos, com uma concentração de SV de 34g.L⁻¹. Mas verificou-se que na fase 2 houve uma redução tanto no percentual do SV (para 64%) quanto na concentração de SV (reduzido para 14 g.L⁻¹), indicando uma perda de lodo ao longo do tempo, que foi acentuada na fase 3 (21% de STV com concentração de 2.3 g.L⁻¹).

Essa acentuada perda de lodo na fase 3 foi verificada também pelo aumento da concentração de SV no efluente do reator, cujos valores nas fases anteriores eram em torno de 550 mg.L⁻¹, e na fase 3 subiu para cerca de 2.250 mg.L⁻¹. Esse arraste de lodo interferiu no aumento da DQO efluente, reduzindo sua eficiência de remoção. Nessa mesma etapa verificou-se o aumento significativo da remoção de DQO pela via sulfetogênica, com a consequente redução da via metanogênica. Provavelmente o estresse osmótico e a toxicidade do sulfeto estavam interferindo na sedimentabilidade do lodo e na perda da massa de lodo por arraste, resultando numa seleção natural da biomassa ativa. Certamente o carreamento do lodo (sólidos suspensos verificado no efluente do reator), que gradativamente era descartado junto com o efluente tratado, era maior que a taxa de crescimento celular, resultando na diminuição dos

sólidos voláteis.

No entanto Barros e Callado (2013) ressaltam que nem toda a fração orgânica da biomassa é ativa. Os SV podem ser divididos em uma fração ativa e uma fração não-ativa. A fração ativa é a que tem real participação na estabilização do substrato, e a fração não-ativa é composta de material orgânico em suspensão que não exerce atividade metabólica.

A atividade da biomassa pode ser avaliada pela relação F/M e pela taxa específica de utilização do substrato (U). A razão F/M é um importante parâmetro que expressa a razão entre o aporte de nutriente na alimentação e os microrganismos presentes no reator, e a taxa específica de degradação do substrato (U) expressa a velocidade com que os nutrientes são consumidos pelos microrganismos. Os valores de U e F/M observados na operação do reator estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Relação F/M e taxa específica de utilização do substrato.

Etapa / Fase	ML (mg)	F/M (mgDQO.mg⁻¹SV.d⁻¹)	U (mgDQO.mg⁻¹SV.d⁻¹)
Inóculo	62.934,2	0,02	0,01
Etapa 3 / Fase 2 - Média	26.098,0	0,04	0,02
Etapa 3 / Fase 3 - Média	4.179,4	0,30	0,14

Fonte: Autora, 2015.

Observa-se na Tabela 18 que a quantidade de microrganismos presentes no sistema foi consideravelmente reduzida, elevando conseqüentemente a relação F/M. Ainda assim, percebe-se que a taxa de utilização do substrato foi elevada, indicando que não houve redução da atividade microbiana, demonstrando que o processo apresentava elevação de sua eficiência de remoção de substrato, ao longo do sistema de operação.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir da análise dos resultados obtidos nesta pesquisa, cujo o objetivo foi avaliar o tratamento da APr diluída em água residuária rica em sulfato, em um reator anaeróbio com biomassa suspensa, operado em bateladas sequenciais, foi possível obter as seguintes conclusões:

- A caracterização da APr demonstrou, para a bacia produtora de petróleo de Pilar/AL, resultados similares aos apresentados na literatura, com concentração média de cloretos de 103 g.L^{-1} e DQO (bruta) de 5.913 mg.L^{-1} .
- A adição do sulfato de potássio no sistema ($\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 2,4$) provocou uma redução na eficiência média de remoção de DQO de 72% para 51% (da etapa 1, partida do sistema, para a etapa 2, fase de estímulo à sulfetogênese). Na etapa 3, a eficiência alcançou valores médios de 50%, 55% e 47%, nas fases 1, 2 e 3, quando a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ era igual a 0,7, 1,5 e 1,8, com proporções de APr de 2 %, 2 % e 5 %, respectivamente.
- Quando a proporção de APr era de 2%, nas fases 1 e 2 da etapa 3, os melhores resultados foram obtidos quando a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ foi igual a 1,5, obtendo-se uma remoção de 40% de sulfato e 55% de DQO. A maior redução de sulfato (68%) foi obtida na fase 3 da etapa 3 (5% de APr e $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-} = 1,8$).
- Ao longo da operação do sistema, a via de degradação metanogênica estava sendo inibida, reduzindo de 85% a 32%, e a sulfetogênica estimulada, com elevação de 15% a 69% (da etapa 2 até a fase 3 da etapa 3). O patamar de remoção de DQO foi mantido, demonstrando que o efeito da salinidade na remoção de sulfato foi menor do que na metanogênese.
- Os resultados das análises de ABS 254 sugerem que houve uma degradação parcial dos compostos orgânicos aromáticos e de ligações duplas e triplas de cadeia longa, gerando um maior número de compostos de cadeias mais curtas durante o tratamento anaeróbio. A leitura da ABS 254 do efluente foi elevada, quando comparada com a do afluente, entretanto, os valores obtidos eram baixos (menores que 0,4), mesmo com o aumento da ABS 254, indicando que os compostos remanescentes não causaram toxicidade ao sistema.
- A presença dos cátions sódio e potássio não estavam presentes em concentrações que possam ser consideradas tóxicas e causadoras de inibição da metanogênese. Até a fase 2, o potássio teria capacidade de atuar como antagonizante do sódio, mas este não estava

presente em concentrações tóxicas, não resultando, portanto, em efeitos de antagonismo no sistema estudado.

- Verificou-se que a produção de nitrogênio na forma amoniacal foi reduzida ao longo da operação do RBS, sugerindo que o processo de amonificação estava sofrendo inibição à medida que a rota sulfetogênica se estabelecia.
- Durante a partida do sistema, a relação AI/AP apresentou valores médios de 0,4, sendo elevada a 0,8 após a adição do sulfato na etapa 2. Nas fases 1, 2 e 3 da etapa 3, a relação foi de 0,9, 0,5 e 0,4, respectivamente, demonstrando que a estabilidade do sistema estava sendo alcançada.
- A biomassa presente no RBS foi consideravelmente reduzida ao longo da operação do RBS e a relação F/M elevada, entretanto, a taxa de utilização do substrato (U) também foi elevada, sugerindo que não houve redução da atividade microbiana.

Diante das conclusões aqui obtidas, para uma melhor compreensão deste processo, sugere-se as seguintes recomendações:

- Dar continuidade a linha de pesquisa, estimulando a sulfetogênese gradativamente, para depois iniciar a adição de APr, também gradativamente, para assim verificar a possibilidade de se atingir maiores proporções de adição de APr.
- Realizar a alimentação do sistema com maiores proporções de APr, objetivando avaliar a resistência da comunidade microbiana presente neste sistema e avaliar melhor o processo de amonificação, frente ao aumento da salinidade.
- Avaliar, através de técnica de biologia molecular adequada, a diversidade da biomassa presente no lodo do reator, ao longo da operação do sistema.
- Avaliar o tratamento de APr via sulfetogênese, com a utilização de um reator de fluxo contínuo.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, J. A. et al. Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo e seus Derivados. **Eclética Química**, v. 35, n° 3, 2010. Disponível em < <http://www.scielo.br/eq>>.

ANDRADE NETO, C.; CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro, ABES, 1999. p. 1-28.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water**. 20. ed. Washington DC, 1999.

ARCHILHA, N.C. et al. Effect of feeding strategy and COD/sulfate ratio on the removal of sulfate in an AnSBBR with recirculation of the liquid phase. **Journal of Environmental Management** **91**, 2010. p. 1756-1765

BASHARAT, H. B.T.; MARTIN A. Effect of using potassium as an antagonist for the reduction of sodium toxicity in laboratory scale anaerobic reactors. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, 2004.

BARROS, T. T. Degradação biológica de água de produção de petróleo utilizando reatores em bateladas sequenciais. Dissertação (Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento) Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2009.

BARROS, T.T.B.; CALLADO, N.H. **Avaliação dos processos de amonificação e nitrificação em reatores sequenciais em batelada anaeróbio/aeróbio no tratamento de resíduo de petróleo com elevada salinidade**. Gestão e Tratamento de Resíduos Líquidos Gerados na Cadeia Produtiva do Petróleo. 2ª Coletânea de Trabalhos Técnicos. Recife: RELINE, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: Jan. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 393**, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>> Acesso em: Jan. 2012.

BRAZ, J.; CALLADO, N. H. **Avaliação da inserção de água de produção em um reator anaeróbio em batelada sequencial que trata esgoto sanitário sintético**. Gestão e Tratamento de Resíduos Líquidos Gerados na Cadeia Produtiva do Petróleo. 2ª Coletânea de Trabalhos Técnicos. Recife: RELINE, 2013.

CAMILOTI, P.R. et al. Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Doi: 10.1002/jctb.4199, 2013.

CAMPOS, J.C. et al. "Oilfield Wastewater Treatment by Combined Microfiltration and Biological Process". **Water Research**, v. 36, 2002. p. 95-104.

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

CERQUEIRA A. C. Consultor Sênior Petrobrás. **Comunicação pessoal**. Rio de Janeiro, 2013.

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

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology** 99, 2008. p. 4044-4064.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – reatores Anaeróbios**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Ambiental e

Sanitária – UFMG, 2007.

COUTO, J. M. S. Estudos de tratabilidade do efluente da indústria petroquímica com vistas ao reuso. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

DAN, N. P.; VISVANATHAN, C., BASU, B. Comparative Evaluation of Yeast and Bacterial Treatment of High Salinity Wastewater Based on Biokinetic Coefficients. **Bioresource Technology**, v. 87, 2003. p. 51-56.

EBRAHIMI et al. Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. **Desalination** 245, 2009. p. 533-540.

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

FAKHRU'L-RAZI, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. ed. 2-3. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

FAKSNESS, L.G. et al. Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water, **Mar. Pollut. Bull.** vol. 48. p. 731–742, 2004.

FARIAS, R.F. **Introdução à Química do Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.

FARIAS, R.S. Avaliação de Diferentes Estratégias de Remoção de Btex em Condições Anaeróbias. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

FAUQUE, G. **Ecology of sulfate-reducing bacteria**. In: BARTON, L. L. (Ed.). Sulfate reducing bacteria. New York: Plenum Press. cap. 8, p. 217-242, 1995. (Biotechnology Handbooks, 8).

GARCIA G.P.P. Estudo do desempenho e da Comunidade microbiana de biorreatores tratando efluente anaeróbio contendo sulfeto (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.

HULSHOFF POL, L.W. et al. **Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9**. p. 213–224, 1998.

JORDÃO, P.J.; PESSOA, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. Rio de Janeiro: ABES, 3 ed., 1995.

KÜHN, M. E. Estudo do Aumento da Biodegradabilidade da água de Produção de Petróleo por Oxidação Química com ozônio. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.

KUGELMAN I.; E MCKNNEY P. L. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment . **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 37, 97-116, 1965.

LENS, P.N.L. et al. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. **Environmental Science and Technology** 28, 41 e 88, 1998.

LI, J. et al. Performance and granulation in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating saline sulfate wastewater. **Biodegradation** 25:127-136 DOI 10.1007/s10532-013-9645-2, 2014.

LIMA et al. Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process. **Journal of Hazardous Materials** 161, p. 1560–1564, 2009.

LIMA, E.C. Remoção de Sulfato em Efluentes de Curtume Usando Processo Biológico. Dissertação (Programa de Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

MACEDO, V. A. P. Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em engenharia Química). Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.

MACHADO, C. Avaliação do Processo de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 128 f. Dissertação (Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MADIGAN, M. T. et al. **Microbiologia de Brock**. Porto Alegre: Artmed, 12 ed., 2010. p. 1160.

MENDONÇA, M. C. M. et al. **Uso de Potássio como antagonizante ao sódio em água de produção de petróleo altamente salina**. Gestão e Tratamento de Resíduos Líquidos Gerados na Cadeia Produtiva do Petróleo. 2a Coletânea de Trabalhos Técnicos. Recife: RELINE, 1 ed., 2013.

McCARTY, P. L. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals**. Public works, part three – Toxic Materials and their Control. p. 91-94, 1964.

McCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD: Sulfate ratio and acclimation. **Water Environment Research**, 65, p. 655-664, 1993.

MUYZER, G., STAMS, A. J. M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology** volume 6, p. 441, 2008.

NASCENTES, A. L. et al. Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico - Aspectos operacionais e microbiológicos. **Revista Teccen**. 2015 Mar; 06 (1): 01-32, 2015.

NUVOLARI, A. et al. **Esgoto Sanitário: Coleta, Transporte, Tratamento e Reuso Agrícola**. São Paulo: Bluncher, 1 ed., 2003.

OLMO, L. N. Avaliação do antagonismo e do efeito do sódio sobre o tratamento anaeróbio de água residuária de charqueada com elevada salinidade em reator anaeróbio de manta de lodo – UASB. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Paulo, 2005.

OUDE EFERINK, S. J. W. H. et. al. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. **FEMS Microbial Reviews.**, v.15, p.119-136, 1994.

PIZARRO, C. et. al. Biofilm formation for organic matter and sulphate removal in gas-lift reactors. **Electronic Journal of Biotechnology** ISSN: 0717-3458, <http://www.ejbiotechnology.info> DOI: 10.2225/vol14-issue4-fulltext-3, 2011.

REYNOLDS, R.R., AND KIKER, R.D. **Produced Water and Associated Issues** - A Manual for the Independent Operator. Oklahoma Geological Survey Open File Report 6, prepared for the South Midcontinent Region of the Petroleum Technology Transfer Council, 2003.

RIPLEY, L. E. et al. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **J. WPCF.** 58, 5, 406-411, 1986.

SANTOS, A. C. et al. Tratamento de Efluentes Sintéticos da Indústria de Petróleo Utilizando o Método da Eletroflotação. In: PDPETRO, 4º, 2007, Campinas, SP. 2007.

SARTI, A. et al. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater. **Process Biochemistry** 45, p. 164–170, 2010.

SARTI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source. **Journal of Environmental Management** 92, p. 1537–1541, 2011.

SEGUI, P. N. Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2009.

SILES, J. A. Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic

digestion. **Bioresource Technology** 101, p. 9040–9048, 2010.

SILVA, J. B. Biodegradabilidade Anaeróbia de Água de Produção de Petróleo. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2009.

SILVA, J. C. Desenvolvimento De Processo Integrado Utilizando Processos de Separação por Membrana e Adsorção em Carvão Ativado para o Tratamento de Água Associada à Produção de Petróleo. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, S. S. Integração dos processos de Flotação e Foto-Feton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

SIQUEIRA, J. P. S. Estudo da Adição de Água de Produção Pré-Ozonizada em Tratamento Biológico Anaeróbio em Reator com Biomassa Imobilizada Operado em Bateladas Sequenciais. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.

SOUZA, K. A. Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SPEECE, R. E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters**, Hardcover: Vanderbilt university, 1996.

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.

VEIL, J. A. et al. **White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil**

Natural Gas, and Coal Bed Methane. U. S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory. Under Contract W-31-109-Eng-38, 2004.

VIEIRA, D. S. et al. Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA & DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS. UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

WANDERLEY, E. L. Tratamento de Água de Produção Pré-Oxidada com Ozônio Seguido de Tratamento Biológico Aeróbio em Reator em Bateladas Sequenciais. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.

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