



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

EMMANUELLE LEITE WANDERLEY

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO PRÉ-
OXIDADA COM OZÔNIO**

Maceió

2013

EMMANUELLE LEITE WANDERLEY

**TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO PRÉ-
OXIDADA COM OZÔNIO**

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

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

Maceió

2013

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, razão de tudo.

À Prof.^a Dr.^a Nélia Callado, pela paciência, compreensão e pela sabedoria na orientação desta dissertação.

Ao grande amigo João Paulo Siqueira, meu companheiro de pesquisa, que fez parte de toda minha trajetória durante o mestrado, sempre me tranquilizando nos momentos difíceis.

À Florilda Vieira, pela colaboração e dedicação prestadas durante as pesquisas no LSA.

Às fieis colegas bolsistas do laboratório Edcléa, Clyvia, Morgana, Lylian, Odete e Elysiana, pelo apoio durante os meus intermináveis dias no LSA.

À colaboradora Karlliandra, pelo auxílio nos testes de toxicidade.

Aos colegas do Mestrado, em especial Luciene, Lívia e Josuely pela troca de conhecimento, experiências, além da paciência que muitas vezes nos falta, durante toda nossa convivência, pelas palavras de incentivo, carinho e amizade.

À minha família que mesmo longe nunca deixou de me apoiar.

Ao meu namorado Fábio, pela compreensão e apoio.

À FAPEAL (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas), pelo auxílio financeiro à pesquisa.

RESUMO

A água de produção é um resíduo de elevada salinidade e rica em hidrocarbonetos de difícil degradação; o emprego de tratamento biológico para a degradação de seus contaminantes orgânicos é um desafio e a utilização de métodos de tratamento oxidativos que possam aumentar a sua biodegradabilidade tem sido estudada. A aplicação do ozônio como oxidante abrange, entre outros, a redução da demanda química de oxigênio e da demanda bioquímica de oxigênio. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o processo de tratamento de água de produção submetida à pré-ozonização, seguido de tratamento biológico aeróbio em reator em batelada sequencial. Para tanto, foi construído um reator aeróbio operado em bateladas sequenciais (AeSBR), em escala de bancada, com ciclos de 24 horas. O AeSBR tinha volume útil de 10 L e era alimentado diariamente, com 8 L de a água de produção pré-ozonizada (APPOz) diluída em substrato sintético simulando esgoto sanitário (SES), com concentração média de 500 mg/L (SES₅₀₀) e 1000 mg/L (SES₁₀₀₀), cujo percentual de APPOz aumentou gradativamente, de 1% a 5%, resultando em 8 fases operacionais. Os resultados mostraram um valor médio de 71% de remoção de matéria orgânica em termos de DQO, para a fase sem adição de APPOz (100% SES₅₀₀). Nas fases subsequentes verificou-se que a eficiência decrescia com o aumento do percentual de adição de APPOz, com valores de 78%, 47%, 60% e 36% para as fases 5 (1% de APPOz + 99% SES₅₀₀), 6 (2% de APPOz + 98% SES₅₀₀), 7 (2% de APPOz + 98% SES₁₀₀₀) e 8 (5% de APPOz + 95% SES₁₀₀₀). Comportamento semelhante foi verificado no processo de nitrificação. As constantes cinéticas de amonificação e as velocidades específicas da nitratação confirmaram a inibição do processo aeróbio. Mesmo assim, o estudo do perfil temporal de amonificação e nitrificação mostraram que o tempo de reação da batelada podia ser reduzido de 22 para 10 horas. Os ensaios de toxicidade com *Artemia Salina* não apresentaram letalidade CL₅₀. Esses resultados permitiram concluir que a inibição do processo aeróbio pode ser atribuída principalmente à elevada salinidade devido a adição da APPOz, que na fase com 5% de APPOz era de 11,7 gCl.L⁻¹.

Palavras-chave: Água de produção de petróleo. Tratamento aeróbio. Pré-ozonização.

ABSTRACT

The production water is a residue of high salt and high in hydrocarbon degradation difficult, the use of biological treatment for the degradation of organic contaminants which is a challenge and using methods that oxidative treatment to enhance their biodegradability has been studied. The application of ozone as an oxidant covers, among others, the reduction of chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand. Thus, the objective of this research was to evaluate the treatment process water production subjected to pre-ozonation followed by aerobic biological treatment in sequencing batch reactor. Therefore, we built a aerobic reactor operated in sequencing batch (AeSBR), bench scale, with 24-hour cycles. The AeSBR had a 10 L working volume and was fed daily with 8 L of water pre-production of ozone (APPOz) diluted in simulated sewage synthetic substrate (SES) with a mean concentration of 500 mg / L (SES500) and 1000 mg / L (SES1000) whose percentage of APPOz gradually increased from 1% to 5%, resulting in eight operational phases. The results showed an average of 71% removal of organic matter in terms of COD for stage without addition of APPOz (100% SES500). In subsequent steps it was found that the efficiency decreased with the increase of the percentage addition APPOz, with values of 78%, 47%, 60% and 36% for five phases (1% + 99% APPOz SES500) 6 (2% + 98% APPOz SES500) 7 (2% + 98% APPOz SES1000) and 8 (+ 5% APPOz SES1000 95%). Similar behavior was observed in the nitrification process. The kinetic constants of ammonification and speeds nitration confirmed the specific inhibition of aerobic process. Nevertheless, the study of the temporal profile of ammonification and nitrification showed that the batch reaction time could be reduced from 22 to 10 hours. Toxicity tests with *Artemia Salina* showed no lethality CL50. These results showed that inhibition of aerobic process can be mainly attributed to the high salinity due to the addition of APPOz that phase 5% APPOz was 11.7 GCL-L-1.

Keywords: Water oil production. Aerobic treatment. Pre-ozonation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Baía Sergipe – Alagoas	18
Figura 2 - Ciclo operacional do RBS _{AE}	34
Figura 3 - Foto retirada em microscópio óptico de <i>Artemia salina</i> (A): adulto (aumento de 100x); (B): adulto (aumento de 250x); (C): Larva náuplio com 48 horas de vida (aumento de 400x)	37
Figura 4 - Náuplio recentemente eclodido	38
Figura 5 - Instalação experimental. (a) sistema de ozonização, (b) sistema biológico	42
Figura 6 - Localização da cidade de Pilar/AL	44
Figura 7 - Estação de tratamento da CINAL	45
Figura 8 - (a) Cisto de <i>Artemia salina</i> . (b) Placa de petri revestida contendo água do mar e cistos de <i>Artemia salina</i>	51
Figura 9 - Placa de petri com água do mar e cistos inserida no recipiente	51
Figura 10 - Placas de poliestireno utilizadas nos testes ecotoxicológicos	52
Figura 11 - (a) água de produção bruta; (b) água de produção ozonizada; (c) água de produção decantada após ozonização	55
Figura 12 - Eficiência de remoção de DQO bruta obtida na Fase 1 de operação do reator	59
Figura 13 - Alcalinidade obtida na Fase 1 de operação do reator.....	59
Figura 14 - Concentração de Amônio obtida na Fase 1 de operação do reator	60
Figura 15 - Concentração de Nitrito obtida na Fase 1 de operação do reator	61
Figura 16 - Concentração de Nitrato obtida na Fase 1 de operação do reator.....	61
Figura 17 - Variação do pH obtida na Fase 1 de operação do reator	62
Figura 18 - Variação da DQO _B e sua eficiência de remoção ao longo do tempo	69
Figura 19 - Variação da DQO _S e sua eficiência de remoção ao longo do tempo	69
Figura 20 - Variação da concentração de alcalinidade afluente e efluente do AeSBR.....	74
Figura 21 - Variação temporal do potencial hidrogeniônico no sistema.....	75
Figura 22 - Concentração de Nitrogênio Orgânico ao longo do tempo no reator	76
Figura 23 - Concentração de Nitrogênio amoniacal ao longo do tempo no reator	76
Figura 24 - Concentração de Nitrito ao longo do tempo no reator	76
Figura 25 - Concentração de Nitrato ao longo do tempo no reator	77
Figura 26 - Perfis da variação das formas de nitrogênio ao longo do tempo na fase de reação	80
Figura 27 - Curvas ajustadas dos perfis temporais de decaimento de N-org	81
Figura 28 - Curvas ajustadas aos perfis temporais de N-NO ₃ ⁻	83
Figura 29 - Variação da concentração de cloretos ao longo do tempo	86
Figura 30 - Variação Temporal da Cor verdadeira ao longo do tempo	89
Figura 31 - Variação Temporal da Cor aparente ao longo do tempo.....	89
Figura 32 - (a) Lodo de inoculo da primeira partida; (b) Lodo de inoculo da segunda partida	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo de parâmetros analisados de água de produção de petróleo	20
Tabela 2 - Definição de alguns termos utilizados em testes de toxicidade	36
Tabela 3 - Condições e padrões ecotoxicológicos para lançamentos de efluentes na Resolução CONAMA 357/2005	39
Tabela 4 - Condições e padrões ecotoxicológicos para enquadramento de corpos hídricos na Resolução CONAMA 357/2005	40
Tabela 5 - Descrição das aplicações dos bioensaios com <i>Artemia salina</i>	41
Tabela 6 - Composição do substrato complexo simulando esgoto sanitário	43
Tabela 7 - Operação de cada fase do reator aeróbio	47
Tabela 8 - Parâmetros analisados, métodos e frequência de análises	47
Tabela 9 - Valores médios da caracterização do esgoto sanitário sintético	53
Tabela 10 - Valores médios da caracterização da água de produção bruta e ozonizada	55
Tabela 11 - Valores médios das variáveis de monitoramento da partida do AeSBR	58
Tabela 12 - Valores médios e desvio padrão observados na segunda partida do reator (Fase 4)..	64
Tabela 13 - Valores observados no reator na fase 5 (1% APPOz+99%SES ₅₀₀).....	66
Tabela 14 - Valores médios observados no reator na fase 6 (2% APPOz+98%SES ₅₀₀)	67
Tabela 15 - Valores observados no reator na fase 7 (2% APPOz+98%SES ₁₀₀₀)	67
Tabela 16 - Valores observados no reator na fase 8 (5% APPOz+95%SES ₁₀₀₀)	68
Tabela 17 - Valores médios de DQO e eficiências médias de remoção de DQO.....	68
Tabela 18 - Valores médios de DBO _{5,20} e eficiências médias de remoção de DBO _{5,20}	71
Tabela 19 - Relação média DQO/DBO _{5,20} em cada fase de operação do AeSBR.....	72
Tabela 20 - Valores e eficiência de remoção de COT em cada fase operacional do AeSBR	73
Tabela 21 - Consumo de alcalinidade nas fases operacionais do reator aeróbio	74
Tabela 22 - Valores médios de alcalinidade consumida na nitrificação, concentração de oxigênio dissolvido e cloreto em cada fase operacional	78
Tabela 23 - Valores das constantes e Velocidades de decaimento de N-NH ₄ ⁺ no RSBAe.....	81
Tabela 24 - Valores da velocidade máxima (r _N) de formação de N-NO ₃ ⁻ no RSBAe.....	83
Tabela 25 - Número de Indivíduos expostos e número de indivíduos mortos em cada fase	84
Tabela 26 - Concentrações médias de sólidos no afluente e efluente do sistema.....	87
Tabela 27 - Valores médios da concentração de cloretos, remoção de matéria orgânica e do processo de nitrificação do AeSBR em cada fase operacional	88
Tabela 28 - Caracterização dos lodos de inóculo	90
Tabela 29 - Caracterização do lodo em cada fase de operação do AeSBR	91
Tabela 30 - Massa de lodo reator, relação F/M e U	92

LISTA DE SIGLAS

AeRBS	Reator em Batelada Sequencial Aeróbio
AP	Água de Produção
APPOz	Água de Produção Pré-Ozonizada
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CE₅₀	Concentração Efetiva em Relação a 50% dos Organismos
CENO	Concentração de Efeito não Observado
CEO	Concentração de Efeito Observado
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (SP)
CI	Carbono Orgânico
CINAL	Companhia Industrial de Alagoas
CL₅₀	Concentração Letal em Relação a 50% dos Organismos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CTEC	Centro de Tecnologia
DBO₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio durante 5 dias
DL₅₀	Dose Letal em Relação a 50% dos Organismos
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO_B	Demanda Química de Oxigênio Bruta
DQO_S	Demanda Química de Oxigênio Solúvel
EPA	Agência de Proteção Ambiental (EUA)
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais do Petróleo

LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental (UFAL)
M_L	Massa de Lodo Biológico
ND	Não Determinado
OD	Oxigênio Dissolvido
PAH_s	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
RBS	Reator em Batelada Sequencial
RECUPETRO	Rede de Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas
RELINE	Resíduos Líquidos do Nordeste
SAO	Separador Água Óleo
SES	Simulando Esgoto Sanitário
SES₁₀₀₀	Simulando Esgoto Sanitário com DQO de 1000 mg/L
SES₅₀₀	Simulando Esgoto Sanitário com DQO de 500 mg/L
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
ST_{LM}	Sólidos Totais no Licor Misto
STV	Sólidos Totais Voláteis
STV_{LM}	Sólidos Totais Voláteis no Licor Misto
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TNA	n-alcanos totais
U	Taxa Específica de Utilização do Substrato
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

UFPE

Universidade Federal de Pernambuco

UNSEAL

Unidade de Processamento de Petróleo Sergipe/Alagoas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	Constituintes Tóxicos dos Derivados de Petróleo	17
3.2	Geração de Petróleo em Alagoas	18
3.3	Água de Produção	19
3.4	Legislação Ambiental para Água de Produção	21
3.5	Tratamento dos Resíduos de Petróleo	22
3.5.1	Processo Oxidativos	23
3.5.2	Tratamento Biológico	26
3.6	Nitrificação	28
3.6.1	Fatores que Influenciam a Nitrificação	29
3.6.2	Substâncias Inibidoras da Nitrificação	31
3.7	Reator em Bateladas Sequenciais	32
3.8	Ecotoxicologia	34
3.8.1	Teste de Toxicidade Aguda	36
3.8.2	Teste de Toxicidade Crônico	37
3.8.3	Bioensaio com <i>Artemia salina</i>	37
4	METODOLOGIA	42
4.1	Descrições da Instalação Experimental	42
4.2	Resíduos Utilizados	43
4.2.1	Substrato sintético simulando esgoto sanitário	43
4.2.2	Água de Produção	44
4.3	Lodo de Inóculo	45
4.4	Operação do Sistema de Ozonização	45
4.5	Operação do Reator Biológico – AeRBS	46
4.6	Determinações Analíticas	47
4.7	Cinética dos Processos de Amonificação e Nitrificação	49
4.8	Avaliação da Biomassa do Reator	50
4.9	Ensaio de Toxicidade	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	Caracterização dos Resíduos Tratados	53
5.1.1	Substrato sintético simulando esgoto sanitário	53
5.2	Água de Produção	54
5.3	Operação do Sistema de Tratamento Biológico	57
5.3.1	Temperatura de trabalho	57
5.3.2	1ª Etapa: Partida do AeSBR	57
5.3.3	1ª. Etapa: Operação com adição de APPOz	63
5.3.4	2ª. Etapa: 2ª. Partida do AeSBR	63
5.3.5	2ª. Etapa: Operação do Reator com APPOz	65
5.3.5.1	Remoção de Matéria Orgânica	68
5.3.5.2	Processos de amonificação e nitrificação	73
5.3.5.3	Avaliação da Toxicidade	84
5.3.5.4	Interferência da salinidade	85

5.3.5.5	Remoção da Cor	88
5.3.6	Avaliação da Biomassa do AeSBR.....	90
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	93
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

A população mundial tem aumentado consideravelmente nos últimos tempos. Com isso as necessidades por bens e serviços, principalmente por produtos industrializados, torna-se cada vez mais presente no cotidiano das pessoas. A consequência é a expansão da indústria e com isso um maior volume de resíduos gerados a partir dessa atividade.

Efluentes industriais podem conter metais, sais, materiais inorgânicos e também compostos orgânicos, de tratamento mais difícil. Segundo a legislação, não é permitido o descarte desses efluentes sem tratamento, exigindo, portanto a adequação desses efluentes antes do descarte (SANTOS *et al.*, 2007).

A importância do petróleo na sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental. O petróleo não é apenas uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, os seus derivados são também, matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo (MARIANO, 2001).

No entanto a indústria do petróleo gera um grande volume de resíduos. Entre estes resíduos destaca-se, particularmente pelo volume envolvido, a água de produção. Esta pode ser definida como a parcela de água que se separa do óleo durante o armazenamento, composta primariamente pela água de formação (naturalmente presente na formação geológica onde se realiza a prospecção do petróleo) e água de injeção, quando processos de recuperação secundária do petróleo são empregados (HAYES & ARTHUR, 2004).

A proporção água produzida/óleo pode chegar a 90% de água produzida em poços mais velhos. Geralmente a água produzida contém alto teor de sal, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos (componentes inorgânicos), como também substâncias orgânicas dissolvidas (como hidrocarbonetos) resultantes de longos períodos geológicos, que água manteve contato propiciando sua solubilidade (SANTOS *et al.* 2007).

Em áreas *on shore*, campo terrestre, que correspondem a aproximadamente 23% da produção nacional de petróleo, a água de produção é tratada em um separador água- óleo (SAO) e re-injetada nos poços, retornando ao mesmo reservatório de onde foi retirada para promover a recuperação secundária do óleo, ou é descartada no meio ambiente. Já nas áreas *off shore*, campo

marítimo, a água de produção é descartada diretamente no meio ambiente podendo causar sérios danos à flora e à fauna da região (CAMPOS *et al.*, 2003).

Os constituintes do petróleo e de seus resíduos podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente, pode-se afirmar que os efeitos mais agressivos são aqueles relacionados aos compostos que continuam em solução após o descarte da água produzida. Os organismos vivos uma vez em contato com essa água contaminada acabam por incorporar os efeitos positivos e negativos dos impactos químicos, podendo ocasionar mutações.

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

Uma das tecnologias que tem sido mais utilizada para o tratamento desses resíduos é a biorremediação, e se baseia na ação dos microrganismos converterem os contaminantes a compostos menos tóxicos (KAO *et al.*, 2000). Isto pode ser feito de duas formas, por biorremediação in-situ, que consiste em adicionar, na área contaminada, microrganismos adaptados a degradar determinado tipo de poluente, de forma a acelerar o processo de degradação (remediação) no local. A segunda forma de biorremediação é a ex-situ, que consiste em retirar o material da área degradada e submetê-lo a algum processo de tratamento fora da área de contaminação, o que pode ser feito por meio de processos biológicos. No entanto, em ambos processos (biorremediação e tratamento biológico), os microrganismos são usados para promover a degradação de poluentes, os quais podem ser aeróbios, anaeróbios ou facultativos.

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

A biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos em geral, é amplamente compreendida e descrita na literatura. O processo aeróbio é mais rápido e biologicamente preferencial em relação ao processo anaeróbio porque requer menor energia de ativação e produz mais energia por reação (FERNANDES & CORSEUIL, 2003).

Como a água de produção é um resíduo de elevada salinidade e rica em hidrocarbonetos de difícil degradação, o emprego de tratamento biológico para a degradação de seus contaminantes orgânicos é um desafio, e a utilização de métodos de tratamento oxidativos que possam aumentar a sua biodegradabilidade tem sido estudada. A aplicação do ozônio como oxidante abrangem, entre outros, a redução da demanda química de oxigênio e da demanda bioquímica de oxigênio, o aumento do oxigênio dissolvido e a remoção de cor e turbidez.

Dessa forma o estudo do emprego do ozônio como oxidante químico dessas substâncias é uma alternativa que visa transformar o material orgânico presente em produtos de oxidação intermediários, mais facilmente biodegradáveis ou menos tóxicos, para posterior tratamento biológico.

Vale ressaltar que este estudo está inserido na linha de pesquisa de tratamento de resíduos de petróleo desenvolvido em rede envolvendo 4 Universidades do Nordeste (UFPE, UFCG, UFC e UFAL) denominada RELINE – Resíduos Líquidos do Nordeste, subgrupo integrante da RECUPETRO – Rede de Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o processo de tratamento de água de produção submetida à pré-ozonização, seguido de tratamento biológico aeróbio em reator em batelada sequencial (AeSBR).

2.2 Específicos

1. Fazer a caracterização da água de produção bruta, e suas relações DQO/DBO.
2. Avaliar o efeito da pré-ozonização na água de produção;
3. Estudar o a degradação da mistura de água de produção pré-ozonizada (APPOz) diluída em substrato sintético complexo simulando esgoto sanitário (SES).
4. Avaliar os processos de amonificação e nitrificação no reator aeróbio, frente a ao aumento gradual de APPOz no SES.
5. Avaliar a toxicidade da mistura APPOz+SES no processo aeróbio.
6. Avaliar a interferência da salinidade e a relação APPOz/SES que causa inibição do processo biológico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Constituintes Tóxicos dos Derivados de Petróleo

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

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, sendo os hidrocarbonetos os constituintes mais importantes, podendo chegar até a 98% da composição total de alguns tipos de óleos (BICEGO, 1988). No petróleo também são encontrados ácidos, fenóis, compostos com enxofre (sulfetos, tióis e tiofenóis), além de substâncias tóxicas como, benzeno, tolueno, xileno, e substâncias de baixo peso molecular (KENNISH, 1996).

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

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

- ✓ Propileno (C_3H_6) – causa intoxicação leve, formigamento, inconsciência, vômito, vertigens, redução da pressão sanguínea e arritmia cardíaca.

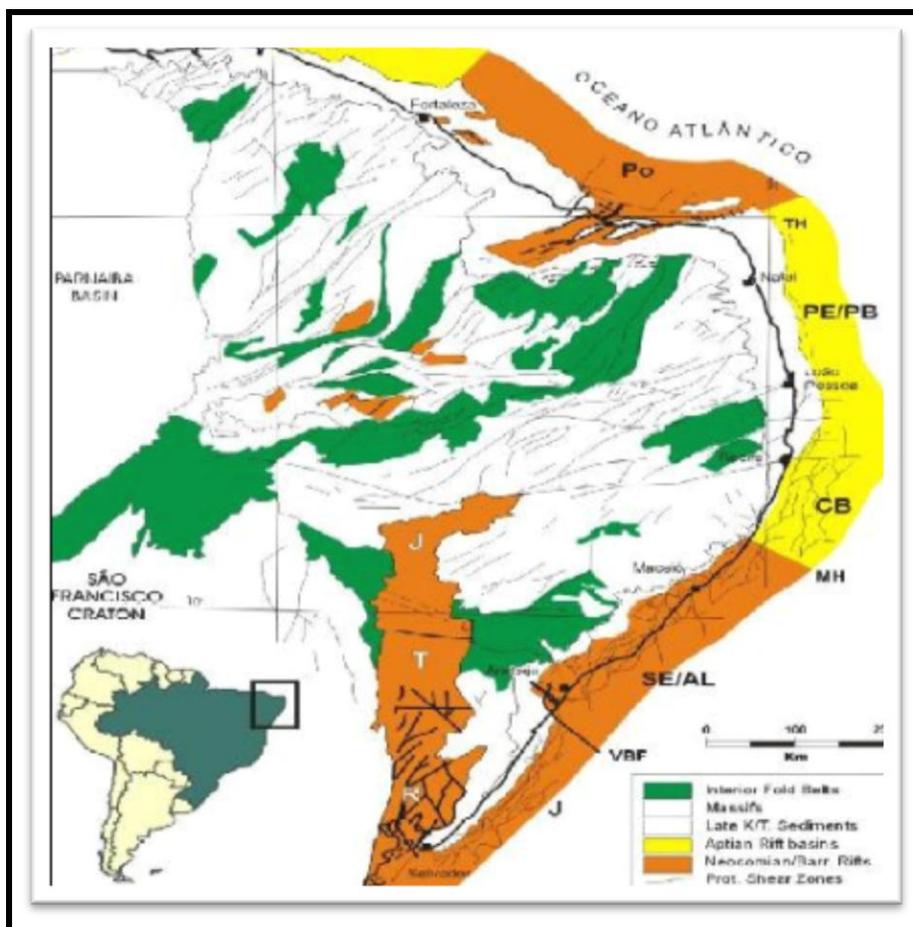
3.2 Geração de Petróleo em Alagoas

No contexto nacional, o Estado de Alagoas, não está entre os maiores produtores de petróleo. A produção diária corresponde a 7,6 mil barris de petróleo por dia, enquanto que a Bacia de Campos, localizada no Rio de Janeiro, produz 1,6 milhão de barris por dia. (BARROS, 2009)

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

Outros campos importantes como Pilar (1981), Furado (1969), Cidade de São Miguel dos Campos, Paru e Anambé (2004), foram sendo descobertos ao longo do tempo, formando a bacia Alagoas-Sergipe (Figura 1).

Figura 1 - Bacia Sergipe – Alagoas



Fonte: ANP, 2008 *apud* BARROS, 2009.

A Bacia de Sergipe–Alagoas está localizada no Nordeste brasileiro, sendo considerada uma bacia madura, contém um volume estimado de 542,72 milhões de m³ de óleo e 51,98 bilhões de m³ de gás. Possui 49 campos de óleo e/ou gás em produção e desenvolvimento, sendo 30 deles terrestres (ANP, 2008 *apud* BARROS, 2009)

3.3 Água de Produção

Conforme aponta Rodrigues (2003), o ambiente marinho, devido à sua vastidão, sempre absorveu a contaminação por petróleo causada por fontes naturais sem apresentar danos significativos aos organismos marinhos, mas o aumento desenfreado do consumo de petróleo pelas economias desenvolvidas alterou significativamente esse quadro. A produção anual de petróleo em termos mundiais é superior a 3,5 bilhões de toneladas – e 0,2% deste volume é descartado juntamente com as águas de produção. Apesar de pequena, em relação ao volume total produzido, essa quantia significa mais de 6 milhões de toneladas de óleo, causando a morte de animais e plantas, além de comprometer diversos ecossistemas pelas próximas décadas.

A água de produção origina-se principalmente da formação geológica responsável por acumular o petróleo, onde ela permanece parcialmente misturada ao óleo. Nos estágios iniciais de desenvolvimento do campo produtor, o conteúdo de água coproduzida é pequeno, mas devido à subsequente entrada de água de fora do reservatório, ou água injetada para ampliar a taxa de recuperação do petróleo, com o passar do tempo a água de produção constitui uma fração crescente da produção, até que se torne inviável a exploração econômica do campo produtor (STROMGREN *et al.*, 1995).

Tal como aponta Vieira *et al.* (2003), um campo novo produz pouca água, em torno de 5% a 15% da corrente de óleo produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços se vai esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente, para uma faixa de 75% a 90%. Essa produção excessiva de água se tornou uma das maiores preocupações na indústria de óleo e gás.

Os componentes inorgânicos da água produzida são semelhantes aos encontrados na água do mar; entretanto, a salinidade pode variar, chegando até quatro vezes sua concentração. Plataformas de gás tendem a gerar menor volume de água produzida, porém com altas concentrações de contaminantes orgânicos. Plataformas de óleo, ao contrário, geralmente são responsáveis por altos volumes de água de produção. A literatura indica que cerca de 7 milhões

de metros cúbicos de água produzida são descartados diariamente em área oceânica, o que resulta em um volume de aproximadamente de 2,5 trilhões de m³ por ano (GABARDO, 2007).

Conforme cita Gabardo (2007), no Brasil, o volume de água de produção descartado em mar vem aumentando ao longo dos anos, tendo sido registrados volume de 58,3 milhões de m³ em 2004, 66 milhões de m³ em 2005 e 73,3 milhões de m³ em 2006. O total descartado em 2006 corresponde a cerca de 3% do que é estimado para o mundo.

A água de produção é caracterizada como uma salmoura, essa elevada salinidade e compostos recalcitrantes (Tabela 1), apresentando desafios ao emprego de tratamentos biológicos para a degradação de seus contaminantes orgânicos.

Tabela 1 - Resumo de parâmetros analisados de água de produção de petróleo

Parâmetro	Valor mínimo	Valor máximo	Parâmetro	Valor mínimo	Valor máximo
pH¹	6,4	7,2	Dureza total¹	5.240	50.336
DBO² mgO₂/L	75	2870	Ferro total¹ mg/L	0,2	46
DQO² mgO₂/L	2600	120.000	Metal² mg/L	ND	1.100
Bicarbonatos¹mg/L	88	684	Lítio² mg/L	18,6	235
Alcalinidade total¹ mgCaCO₃/L	72	638	Magnésio² mg/L	0,9	4.300
Alumínio total¹ mg/L	3,2	8	Manganês total¹ mg/L	0,6	20,5
Arsênio² mg/L	0,004	1	Níquel¹ mg/L	<0,01	0,04
Bário² mg/L	10	868	Sódio¹ mg/L	13.009	60.348
Boro² mg/L	ND	56	Estrôncio¹mg/L	25	846
Cádmio¹ mg/L	<0,01	0	Sulfatos¹ mg/L	5	227
Cálcio¹ mg/L	1.318	17.808	Zinco¹ mg/L	<0,01	2
Chumbo¹ mg/L	<0,01	0	COT² mgC/L	67	38.000
Cloreto¹ mgCl/L	17.240	86.614	Benzeno² mg/L	1,8	7
Cromo total¹ mg/L	< 0,01	0	Tolueno² mg/L	0,857	3,37
Cobre total¹ mg/L	< 0,01	0	óleos e graxas²mg/L	6	60

Fonte: ¹PETROBRÁS, 2009; ²Ahmadun *et al.*, 2009

Em geral, o pH da água de produção varia entre valores de 6 a 8, apresentando capacidade de tamponamento devido a presença de bicarbonato (HAYES; ARTHUR, 2004). Muitos hidrocarbonetos presentes na água de produção tornaram-se solubilizados durante sua coexistência em sub-superfície com o petróleo ou gás natural. A água de produção retém

compostos orgânicos similares aos existentes no petróleo, consistindo principalmente de n-alcenos. A concentração típica de n-alcenos totais (TNA) varia de 1 a 200mg. L⁻¹ (TELLEZ *et al.*, 1995).

Os principais grupos de hidrocarbonetos presentes na água produzida ainda incluem: alcenos, alcinos; hidrocarbonetos aromáticos voláteis: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX); hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), principalmente: naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno; hidrocarbonetos complexos, contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, (CHAPELLE, 1993; INGA; UTVIK, 1999).

3.4 Legislação Ambiental para Água de Produção

O lançamento de efluentes de água de produção deve ser tratado de acordo com a legislação ambiental, em função de problemas como o elevado volume, pois, em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados 3 a 4 m³/dia de água, podendo chegar a 7 ou mais, nas atividades de exploração, perfuração e produção. A água de produção corresponde a 98% de todos os efluentes gerados, sendo constituída de sais, óleos e outros elementos tóxicos, além de temperaturas elevadas e ausência de oxigênio (THOMAS, 2004).

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

No Brasil, segundo a Resolução Conama n.º 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, o padrão de lançamento é de até 20 mg/L de óleos e graxas. Em seu art. 43, parágrafo 4.º, informa que o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural será objeto de resolução específica.

Em 2007 o CONAMA criou uma resolução específica para águas de produção, a de n.º 393. O artigo. 1.º, dessa resolução dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas *off-shore* de petróleo e gás natural, definindo o padrão de descarte de óleos e graxas, parâmetros de monitoramento e outras providências. O descarte de água

produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Ainda com relação a Resolução 393/2007, o seu Art. 3.º, dispõe que as águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, enquanto não houver enquadramento específico, serão consideradas Águas Salinas de Classe 1, conforme definição constante da Resolução Conama n.º 357/2005. O Art. 9.º proíbe o descarte de água produzida em um raio inferior a 10 quilômetros de unidades de conservação e a 5 quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis. No Art. 10, as empresas operadoras de plataformas devem realizar monitoramento semestral da água produzida a ser descartada, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

- I. Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- II. Radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;
- III. Compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), por meio de perfil cromatográfico;
- IV. Toxicidade crônica da água produzida determinada pelo método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e
- V. Parâmetros complementares: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade,
- VI. Temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Em 2011 o CONAMA criou uma resolução, 430/2011 que trata sobre condições e padrões de lançamento de efluentes onde complementa e altera parcialmente a Resolução 357/2005, porém no que diz respeito às Águas Salinas Classe 1, como está classificada a água produzida, não houve qualquer alteração.

3.5 Tratamento dos Resíduos de Petróleo

Nas últimas décadas, vários tipos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados para que o reuso da água possa ser realizado. A degradação biológica de efluentes é atualmente o meio mais econômico e eficiente para remoção de contaminantes (JOU e HUANG, 2003).

HANSEN & DAVIES (1994) estudaram algumas tecnologias para o tratamento de água de produção originada em reservatórios de óleo e gás: troca iônica para a remoção de metais pesados, adsorção em zeólitas sintéticas, filtração em membrana, arraste por gás ou vapor, adsorção com carvão ativado (com a posterior regeneração deste carvão por oxidação com ar úmido) e tratamento biológico para remover a matéria orgânica dissolvida. No entanto, eles observaram que a maioria dos tratamentos estudados não foi suficientemente eficiente para remover todos os grupos de componentes “indesejáveis” presentes na água de produção. O desenvolvimento de novas tecnologias ou ainda o aperfeiçoamento das tecnologias existentes é de extrema importância para que a indústria do petróleo continue a se expandir, sem impactar o meio ambiente.

3.5.1 Processo Oxidativos

O tratamento de efluentes que contenham substâncias recalcitrantes e tóxicas, muitas vezes só é possível por meio de técnicas não biológicas, como floculação, precipitação, adsorção em carvão ativado, arraste, osmose inversa, entre outros. Uma alternativa às tecnologias já estabelecidas são os processos oxidativos avançados (POA) e a ozonização, que se baseiam na destruição química da matéria orgânica pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e/ou pelo ozônio, respectivamente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Existem vários processos oxidativos que podem ser utilizados no tratamento de efluentes, como por exemplo, ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , foto-Fenton, reativo de Fenton e fotocatalise.

Segundo Souza (2009), o ozônio é uma forma molecular do oxigênio, pouco estável. O ozônio é um agente oxidante extremamente forte, seu poder de oxidação é 52% maior do que o do cloro e só é excedido pelo flúor, o ozônio é um gás incolor que é parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg/L).

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ZAMORA *et al.*, 1997).

Para Mahmoud & Freire (2007), atualmente, as indústrias têm empregado tratamentos baseados em processos físicos e biológicos que, apesar de apresentarem certa eficiência na remediação de efluentes, possuem várias limitações. Os processos físicos promovem somente uma transferência de fase do contaminante, não sendo, portanto, um método sustentável a médio/longo prazo.

Com relação aos processos biológicos, Freire *et al.* (2000), descreve que eles possuem uma estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, concentração de nutrientes, tempo de residência, etc.) nas quais os microrganismos são capazes de utilizarem os poluentes como fonte de matéria-orgânica.

Dentre várias outras restrições, destaca-se a inabilidade dos processos biológicos para metabolizarem compostos recalcitrantes, muitos dos quais desenvolvidos para controle de microrganismos (fungicidas, bactericidas, etc.) ou altamente tóxicos para uma ampla gama de organismos. Nestes casos, os processos químicos apresentam-se como a alternativa mais promissora para a degradação das espécies químicas poluentes (MAHMOUD & FREIRE, 2007).

Almeida *et al.* (2004) em seus estudos divulgaram as principais tendências de aplicação de diferentes processos de ozonização (O_3 ; O_3/UV ; O_3/H_2O_2 ; O_3/TiO_2 ; O_3/Mn^{+2}) além de processos combinados (ozônio – biológico) no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais, que estejam associados a problemas de contaminação ambiental devido à carga orgânica, cor ou à presença de compostos recalcitrantes e persistentes, além da toxicidade. Os estudos do autor citado se concentraram em cinco aplicações importantes, tratamento de efluentes de papel e celulose, têxtil, queijeiro e efluentes contaminados com compostos farmacêuticos e pesticidas.

Ainda segundo Almeida *et al.* (2004), os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos biológicos tradicionais. No caso do efluente papeleiro, por exemplo o ozônio foi capaz de remover significativamente a cor deste efluente em tempo reduzido de tratamento, no entanto, a remoção da DQO não foi satisfatória. Por outro lado, o tratamento biológico, como lodos ativados, apresenta elevada capacidade de remoção de DQO e DBO, mas baixa eficiência para descoloração e remoção de compostos refratários. Desta forma, a combinação destes processos é uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental deste e de outros efluentes.

Embora alguns estudos mostrem que os processos de ozonização também podem promover certa redução na demanda química de oxigênio (DQO) e no teor de carbono orgânico total (COT), geralmente os níveis de redução de matéria orgânica são menores que os obtidos com outros POAs ou necessitam de um dispêndio maior de reagentes e/ou energia (FREIRE *et al.* (2000); PEREIRA & FREIRE (2005)), tornando-os desfavoráveis do ponto de vista econômico.

Segundo Moussavi *et al.* (2009), nos últimos anos, os processos de oxidação avançados (POAs), no qual radicais altamente reativos são gerados têm sido cada vez mais aplicados para a degradação de várias classes de compostos orgânicos. Recentemente tem sido dada atenção para investigar o processo de ozonização catalítica (COP) como um novo POA.

Conforme Ribeiro *et al.* (1996), quando se emprega o ozônio em processos de tratamento de águas e despejos, é necessário transferi-lo da fase gás, na qual foi gerado, para a fase líquida por meio de um processo de transferência de massa e solubilização. O ozônio puro é 12 vezes mais solúvel que o oxigênio na água, entretanto, a concentração economicamente ótima para geração do ozônio é de 4% a 8% quando ar e oxigênio são respectivamente usados como gases de alimentação do ozonizador. Ainda segundo o autor, os resultados utilizando ozônio para o tratamento de água de produção se mostraram eficientes a medida em que se aumentam a dosagem do mesmo para a remoção de nitrogênio amoniacal, óleos e graxas, carbono orgânico total e toxicidade, sendo assim a ozonização da água produzida levou a concentração de hidrogênio amoniacal, de uma forma geral a níveis aceitáveis pela legislação ambiental (< 5 mg/L) quando o consumo de ozônio excedeu a 300 mg/L.

Diversos autores citam que a água de produção por ter um elevado teor de sal torna-se difícil a sua descontaminação, Moussavi *et al.* (2009), relata que ao tratar águas residuais com fenol, dois desafios deverão ser observados o alto teor de sal e à natureza recalcitrante de fenol. Portanto, muitos esforços em todo o mundo estão se concentrando em encontrar um processo efetivo ou combinado com um pré-tratamento biológico, ou até mesmo uma opção de tratamento único.

A utilização de processos oxidativos isoladamente não é economicamente viável, quando é necessário o tratamento de um volume grande de efluente. Assim, os processos oxidativos são normalmente utilizados de forma conjunta com outros processos, como os tratamentos biológicos, que removem os compostos orgânicos mais facilmente biodegradáveis (SCHNEIDER, 2010).

3.5.2 Tratamento Biológico

Para Baptista (2003), o termo biodegradação é frequentemente usado para descrever processos microbianos distintos que ocorrem em ecossistemas naturais, tais como mineralização, redução da toxicidade e cometabolismo, já para Morais (2005), biodegradação é a transformação de compostos orgânicos pela atividade metabólica dos organismos, especialmente microrganismos. Por ser o petróleo composto principalmente de hidrocarbonetos, a sua degradação completa resulta na produção de CO_2 e água, fenômeno denominado de mineralização. Quando um composto orgânico é convertido a outro composto com estrutura molecular diferente ocorrendo a perda de alguma propriedade característica da substância inicial, tem-se a biotransformação.

Os microrganismos desempenham importante função na ciclagem de nutrientes na natureza. A mineralização de compostos orgânicos é essencial para a manutenção da vida na Terra, pois permite a liberação do carbono, nitrogênio, enxofre, fósforo e outros elementos no estado inorgânico no ambiente. O conceito de que os microrganismos podem utilizar hidrocarbonetos como fonte de carbono e energia é difundindo há muito tempo (MORAIS, 2005).

Cada organismo apresenta capacidade de atuar sobre determinados óleos com certa facilidade. Com relação aos hidrocarbonetos, o efeito global de um organismo sobre um substrato complexo é limitado por sua capacidade de ataque a certas substâncias ou intermediários acumulados que não conseguem ser degradados (BAPTISTA, 2003).

Para Freire (2000), o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microrganismos. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o aceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2).

Os processos biológicos tornam-se uma solução promissora para o tratamento dos resíduos oriundos da extração do petróleo. Tais processos utilizam organismos que se proliferam na água ou no solo, otimizando o tratamento e minimizando custos. As tecnologias de tratamento

de águas residuárias são um aperfeiçoamento do processo de depuração da natureza, e buscam maior capacidade de absorção, com o mínimo de recursos em instalações e operação, e melhor qualidade do efluente lançado. (ROSATO, 1997 *apud* BARROS, 2009).

Os tratamentos aeróbios fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados. Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda (efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas) é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica (efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida), não são eficientemente reduzidos. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastantes críticos (FREIRE, 2000).

Campos *et al.* (2001) avaliou o tratamento da água de produção de petróleo em reator biológico aeróbio do tipo “air-lift”, que operou durante 210 dias, com uma variação de tempo de detenção hidráulica (48-12 horas), atingindo uma eficiência de remoção de 65% (DQO), 80% (COT), 62% (fenóis) e 93% (DBO). O efluente final apresentou valores de DQO, COT e DBO de 230, 60 e 15 mg/L, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que o reator foi muito eficiente para remover a matéria orgânica, conseguindo enquadrar os parâmetros DQO e DBO à legislação estadual (norma NT202/86 e DZ205/91 - FEEMA/RJ)

Moura *et al.* (2004) realizou estudos sobre a biodegradação aeróbia da mistura de lodo de esgoto sanitário (LES) e de óleo lubrificante (OL) em reatores de batelada, tais estudos demonstraram a eficiência do sistema de tratamento aeróbio aplicado na biodegradação da matéria orgânica (DQO) na remoção de óleo lubrificante, chegando a remover até 64% da DQO presente no reator.

Mesquita *et al.* (2006) avaliou o efeito do sal no desempenho de um reator batelada sequencial, com efluente sintético composto por NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , KCl , Na_2CO_3 , e glicose, utilizando uma estratégia de enchimento por

pulsos simétricos. A concentração de NaCl variou de 0,5% a 6%, para a remoção de amônio o reator mostrou-se deficiente em uma concentração de sal entre 0,5% e 1%, para outras concentrações de sal a eficiência de remoção da amônio foi melhor, evidenciando a elevada eficiência do reator batelada sequencial no processo de nitrificação. Com relação a DQO a remoção diminuiu de 90% para 27% quando a concentração de sal aumenta de 0,0 % para 4% as porcentagens de remoção de DQO diminuíram com o aumento da concentração de sal no efluente, apontando um efeito inibitório do sal.

Quando não existe a interferência do sal o sistema remove matéria adicionada, chegando a remover até 96,6% de DQO, a partir da adição do sal no sistema ocorre uma queda na eficiência de remoção. O autor recomenda que para ocorrer uma melhor adaptação do sistema é necessário a não adição brusca de salinidade isso é necessário para que os microrganismos presentes no reator sejam submetidos a processos de adaptação continuado (MESQUITA, 2006)

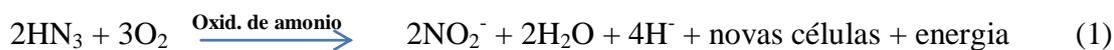
Santaella *et al.* (2009), comparou o desempenho de reatores biológicos inoculados com o fungo *Aspergillus niger* AN400, em escala de laboratório, sob diferentes tempos de detenção hidráulica (TDHs), para remover matéria orgânica, fenóis totais e compostos nitrogenados de águas residuárias de refinarias de petróleo após tratamento primário. Os TDHs foram de 4, 8 e 12 horas, durante 12 dias, o TDH de 8 horas foi o melhor para a remoção de DQO_{solúvel} e não houve diferença entre os TDHs para remoção de fenóis totais. No período estável não houve remoção de nitrato; no entanto ocorreu remoção de nitrito de aproximadamente 99%. Além disto, houve produção de amônia devido à amonificação a partir do nitrito presente no meio.

A utilização de reatores biológicos para degradar hidrocarboneto de petróleo está sendo usada como uma alternativa viável, comparada com outras técnicas de biorremediação. As principais vantagens do uso de reatores biológicas encontram-se na facilidade de operação e controle, e pelas altas taxas de biodegradação. Estudos comprovaram que a biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos de petróleo em reatores de bateladas pode apresentar altas eficiências na remoção da matéria orgânica (MOURA *et al* 2004).

3.6 Nitrificação

O processo de nitrificação envolve a oxidação biológica de azoto amoniacal a nitrato em duas etapas, onde ambas são catalisadas por bactérias autotróficas sob condições aeróbias. Na primeira etapa ocorre a oxidação do azoto amoniacal a nitrito pela ação de bactérias do género *Nitrosomonas*. O nitrito é, então, oxidado a nitrato através da catálise biológica promovida pelas

bactérias do género *Nitrobacter*. O processo de nitrificação pode ser descrito pelas seguintes reações:



A conversão de nitrogênio amoniacal a nitrito é considerada a etapa limitante do processo. Vários estudos revelaram também que a acumulação de nitrito se deve à inibição dos microrganismos do género *Nitrobacter* que são responsáveis pela oxidação do nitrito a nitrato. Normalmente esta inibição deve-se à elevada concentração de nitrogênio amoniacal livre, variações na temperatura, baixas concentrações de oxigênio dissolvido e elevadas concentrações de sólidos suspensos (COELHO, 1998). Além disso, devido à toxicidade do nitrito é essencial que as reações (1) e (2) decorram sequencialmente para promover a produção de nitrato e preservar a acumulação de nitrito (CSUROS & CSUROS, 1999).

As bactérias atuantes no processo nitrificante são autotróficas, e utilizam carbono inorgânico (CO_2) para a síntese celular. Desta forma, independem de compostos orgânicos pré-formados como fontes de carbono. São igualmente denominadas quimiolitotróficas, pois oxidam compostos inorgânicos para obtenção de energia (METCALF e EDDY, 1991).

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

Para as oxidadoras de amônio (*Nitrosomonas* entre outras), o amônio consiste no substrato limitante. Já para as oxidadores de nitrito (*Nitrobacter* entre outras), o nitrito ocupa este posto. Visto que a velocidade de crescimento de *Nitrobacter* é muito maior que a de *Nitrosomonas* para uma extensa faixa de valores, a transformação do íon amônio a nitrito é considerada como a etapa limitante do processo nitrificante. Neste caso, a cinética pode ser descrita pela cinética de crescimento de *Nitrosomonas* (VICTORIA, 1993 *apud* BASSIN, 2008).

3.6.1 Fatores que Influenciam a Nitrificação

Dentre os fatores que interferem no processo de nitrificação, pode-se destacar a temperatura, pH, oxigênio dissolvido, presença de substâncias tóxicas ou inibidoras, e alcalinidade. O processo também é afetado pela concentração de amônio (NH_4^+),

especialmente sob condições alcalinas, podendo acarretar o acúmulo de nitrito a níveis tóxicos (VON SPERLING, 1997; METCALF E EDDY, 1991). No entanto os organismos nitrificantes também são sensíveis às baixas concentrações de nitrogênio inorgânico, provocando um efeito limitador sobre o crescimento das bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* (PAINTER, 1970).

O processo de nitrificação pode ocorrer em temperaturas compreendidas entre 4 e 45 °C, embora *Nitrosomonas* tenha temperatura ótima de 35 °C, e, para *Nitrobacter* a faixa ótima situa-se entre 35 e 42 °C. Altas temperaturas acarretam em alto consumo de oxigênio e de alcalinidade necessários à nitrificação. Em contrapartida, baixas temperaturas diminuem a atividade nitrificante (BASSIN, 2008).

Segundo Grady & Lim (1980) *apud* Mesquita (2006), em sistemas de lodos ativados, o pH situado entre 7 e 9 é o mais favorável para o desenvolvimento de organismos nitrificantes. Para além desta gama de pH podem ser também observados outros valores, provavelmente porque o pH não só influencia a taxa de crescimento como também a solubilidade de diferentes compostos (nitrogênio amoniacal, nitrito e metais). À medida que o pH diminui, a taxa de oxidação de azoto amoniacal diminui devido ao íon H^+ influenciar a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes (CASTRO, 2003). Juntamente com o pH, a alcalinidade tem papel importante, tendo em vista que quantidade substancial de alcalinidade é consumida durante o processo de nitrificação (7,14 gCaCO₃/gN-NH₄⁺oxidado).

O oxigênio dissolvido no reator é um pré-requisito indispensável para ocorrer a nitrificação. No caso de concentrações de oxigênio dissolvido abaixo de 0,5 mg/L, a taxa de nitrificação é praticamente nula, apesar de as bactérias resistirem em condições anóxicas. Para que se atinja a taxa de nitrificação máxima, a literatura recomenda valores acima de 0,5 mg/L de oxigênio dissolvido no meio líquido. No entanto valores mais elevados, entre 2,0 – 4,0 mg/L, devem ser mantidos no tanque arejado para garantir que em pontos de acesso mais difícil do oxigênio, como no interior dos flocos formados durante o processo, seja mantida uma concentração superior à crítica (COELHO, 1998).

3.6.2 Substâncias Inibidoras da Nitrificação

Como todo processo biológico, a nitrificação também é sensível à presença de compostos tóxicos. Muitos compostos inibitórios estão presentes nas águas residuárias, principalmente das advindas de indústrias químicas, as quais empregam uma infinidade de substâncias em seus processos. Uma faixa ampla de compostos orgânicos e metais pesados se enquadra nessa categoria (JULIASTUTI *et al.*, 2003).

Vários são os interferentes que causam a inibição do processo de nitrificação dentre eles pode-se citar os compostos orgânicos, os metais e as altas concentrações salinas.

O alto teor salino contido em águas residuárias pode causar problemas aos sistemas de tratamento, particularmente aos processos biológicos. A salinidade é conhecida por afetar a atividade metabólica das bactérias, reduzindo o crescimento microbiano e a taxa de oxidação de amônio. Sendo assim, o estudo da nitrificação de águas residuárias salinas é de grande interesse para diversos ramos industriais (DALMACIJA *et al.*, 1996).

Para Measures, (1975) *apud* Bassin, (2008), a taxa de crescimento de bactérias não-halofílicas diminui com o aumento da concentração de sal no meio devido ao fato de que parte do substrato consumido é gasto na síntese de “solutos compatíveis” para balancear a pressão osmótica do meio, o que implica em um alto custo energético para o consórcio microbiano. Para as bactérias nitrificantes, em particular, esse encargo se adicionaria ao custoso processo de redução de CO₂.

O sal pode ter um efeito direto ou indireto na taxa de consumo de substrato. O efeito direto ocorre se o sal inibir as enzimas do periplasma envolvidas na oxidação de amônio e nitrito, afetando sua atividade. Já o efeito indireto se pronuncia caso um aumento na concentração salina diminua a taxa de transporte de substrato através do periplasma. (MEASURES, 1975 *apud* BASSIN, 2008)

Intrasungkha *et al.* (1999), operando um RBS, alcançaram boas eficiências de remoção biológica de nutrientes em efluentes com baixos níveis de salinidade (0,03-0,2% de NaCl).

Campos *et al.* (2002), operando continuamente um reator de lodo ativado nitrificante alimentado com um meio sintético com alta salinidade, observaram que em concentrações salinas acima de 525 mM, o sistema ficou completamente ineficiente. O efeito salino proporcionou

perda da atividade específica da biomassa, que culminou no acúmulo de amônio em concentrações inibitórias, reduzindo a capacidade do sistema e tornando-o instável. Foram realizados ensaios em batelada com biomassa não adaptada para efeito de comparação com o processo contínuo e também para avaliar o efeito inibitório de cada um dos sais predominantes no reator (Na_2SO_4 , NaNO_3 e NaCl), sendo as concentrações expressas em mM para comparar o efeito individual dos diferentes sais.

Moussa *et al.* (2006) *apud* Bassin (2008), avaliaram o efeito da salinidade na atividade, composição de microrganismos nitrificantes e características do floco microbiano nitrificante, adicionando NaCl nos sistemas biológicos empregados. Culturas enriquecidas em nitrificantes adaptadas a 10 gCl/L e não adaptadas foram testadas em reatores batelada sequencial, sendo a concentração salina aumentada de 5 a 40 gCl/L. Foram operados três RBS, sendo o RBS1 consistindo no reator controle, sem adição de cloreto, servindo como inóculo para os outros reatores. O RBS2 foi submetido a um choque de carga de 10 gCl/L⁻¹, permanecendo nessa concentração por um período de um ano para promover a adaptação da biomassa a estas condições. Já no RBS3, esse mesmo choque de cloreto foi adicionado em duas etapas durante um período de apenas um mês. O efeito do sal nesta concentração em ambos os casos foi similar, embora tenha sido mais pronunciado no reator com biomassa adaptada, tendo em vista que a carga de choque aumentou de 0 para 10 gCl.L⁻¹ em uma única etapa.

Estudos realizados por Mesquita (2006), mostraram que altas concentrações salinas não provocaram efeitos prejudiciais para as bactérias Nitrosomonas, responsáveis pela conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito, claro que foi necessário passar por uma etapa de aclimatação dos microrganismos. Com relação as bactérias Nitrobacter, responsáveis pela transformação do nitrito em nitrato, a salinidade pode ter interferido na atuação dessas bactérias já que em seus resultados o nitrato se apresentou com uma baixa concentração.

3.7 Reator em Bateladas Sequenciais

Segundo Mesquita *et al.* (2006), esse tipo de reator é um sistema de tratamento com lodos ativados em que as diferentes fases de tratamento ocorrem dentro do mesmo tanque. O termo, é originado pela sequência de passos pelos quais o reator passa desde que recebe o afluente, o trata e o descarrega. O RBS não remove apenas matéria orgânica e sólidos suspensos, como a maioria dos sistemas convencionais de lodos ativados, podendo também ser usado na remoção biológica de nutrientes – nitrogênio e fósforo. Este sistema apresenta várias vantagens em relação ao

sistema convencional de lodos ativados, entre as quais se destacam: controle do crescimento filamentoso e problemas de sedimentação; remoção de nutrientes sem adição de agentes químicos uma vez que se verifica um bom contato do oxigênio com os microrganismos e substrato; menor área para a instalação, e menor equipamento de processo, dado que apenas se utiliza um tanque para todas as fases de operação; grande flexibilidade e controle dos ciclos de operação.

Afonso e Patza, (2000) cita também que o uso desses tipos de reatores vem sendo intensificado nos últimos anos em vários países, pela sua simplicidade operacional, possibilidade de automação, flexibilidade de estratégias de operação (que podem permitir a remoção de nutrientes e absorção de picos de cargas volumétricas e/ou orgânicas), apresenta baixa produção de lodo, alta eficiência de remoção de compostos orgânicos, aliado à economia de energia e implantação quando comparado com sistemas de lodos ativados convencionais e suas variantes.

Segundo Rubino *et al.* (2003) no processo em batelada, as operações relacionadas com a oxidação biológica e a decantação secundária são geralmente desenvolvidas em um único tanque.

O RBS apresenta uma série de vantagens como: a flexibilidade de ajuste no tempo necessário para as reações ocorrerem e nas condições de operação; a reação ocorre num único tanque, reduzindo custos de capital e operação; descarta a necessidade de reciclo de lodo, economizando bombas de reciclo; evita-se o “*wash out*” (arraste) dos microrganismos do reator biológico, onde as bactérias autotróficas crescem mais lentamente, (RUBINO *et al.*, 2003).

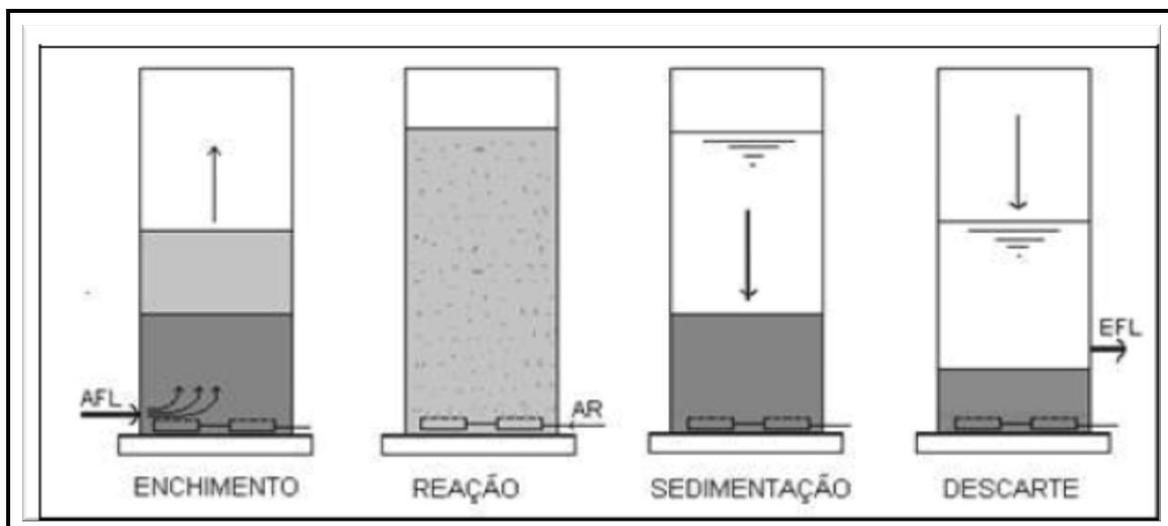
Von Sperling (1997), explica que os reatores em batelada são operados em ciclos, cada ciclo é composto por quatro fases distintas:

- **Enchimento** – É a etapa que envolve a adição do afluente ao reator. Geralmente o volume a ser colocado é igual ao volume a ser descartado na última etapa. A depender do tipo de tratamento, o enchimento pode ser acompanhado de mistura e aeração, podendo ser chamado de batelada alimentada;
- **Reação** – A etapa de reação tem por objetivo completar as reações iniciadas durante o enchimento. O tempo de duração desta etapa varia de acordo com a composição e concentração do afluente, qualidade do efluente, concentração da biomassa e temperatura da mistura reacional;

- **Sedimentação** – Nessa fase a mistura e aeração são interrompidas para permitir classificação do líquido. O tempo varia de acordo com a sedimentação da biomassa;
- **Descarte** – Após haver a separação da fase sólida da fase líquida o corre a etapa de descarte.

Ainda segundo Von Sperling (1997), a depender de das condições de operação, pode existir mais uma fase denominada de repouso. Essa fase serve para ajustar o tratamento quando existem vários reatores em batelada. A figura 1 ilustra o ciclo operacional do RBS.

Figura 2 - Ciclo operacional do RBS_{AE}



Fonte: Barros, 2009.

3.8 Ecotoxicologia

Segundo Blaise (1984), Ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos dos poluentes aos organismos e como esses interagem com seus habitats. O uso de bioensaios integra os conceitos da Ecologia, no tocante à diversidade e representatividade dos organismos e seu significado ecológico nos ecossistemas, e da Toxicologia, que trata dos efeitos adversos dos poluentes sobre as comunidades biológicas. Ambas as ciências têm estruturas e direcionamentos distintos, no entanto, estão ligadas aos problemas de poluição ambiental (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

A ecotoxicologia é a área da toxicologia que relaciona os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente nas populações e nas comunidades de um ecossistema definido, incluindo os caminhos da transferência desses agentes e sua interação com o ambiente (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

De acordo com SILVA (2002), a necessidade de se obter informações não reveladas pela simples caracterização físico-química, da complexibilidade e variabilidade apresentada pelos compostos orgânicos e inorgânicos, tem estimulado a realização de testes de toxicidade, nos quais os efeitos mensurados através da resposta dos organismos vivos.

A avaliação da saúde ou o monitoramento de um determinado ambiente através da análise química de poluentes nos reportam a quantidade e a qualidade desses poluentes em diferentes compartimentos do sistema, mas não trazem informações a respeito de efeitos sobre as comunidades existentes e sobre o funcionamento do sistema exposto a poluição. Neste sentido testes de toxicidade apresentam-se como ferramentas importantes para a compreensão dos efeitos dos contaminantes sobre compartimento biótico, utilizando-se organismos vivos que atuam como biosensores. (DORNFELD, *et al.* 2001).

Segundo Costa *et al.* (2008), os testes de toxicidade não substituem as análises químicas tradicionais. Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos. Assim, as análises químicas e os testes de toxicidade se complementam. Em se tratando de amostras de natureza química complexa, como é o caso de efluentes industriais, os quais são constituídos por uma variedade de substâncias químicas, seria analítica e economicamente inviável detectar, identificar e quantificar todas as substâncias presentes, mesmo que os padrões de emissão fossem estabelecidos para cada uma delas.

Nos estudos de ecotoxicologia é comum a utilização de bioindicadores. Este termo é utilizado para indicar os membros da fauna e da flora de um habitat que possui seu grau de tolerância reduzido e específico quando exposto a um fator ambiental, apresentando uma resposta clara diante de pequenas variações na qualidade do ambiente (DIAS *et al.*, 2002).

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos. Esses testes diferem na duração e nas respostas finais que são medidas. Os testes de toxicidade aguda são utilizados para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies aquáticas durante um

curto período de tempo em relação ao período de vida do organismo-teste. Eles têm como objetivo estimar a dose ou concentração de um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável em um organismo-teste ou população, em um período de tempo relativamente curto, geralmente de 24 a 96 h. (GHERARDI *et al.*, 1990)

Os efeitos tóxicos medidos em testes de toxicidade aguda incluem qualquer resposta exibida por um organismo-teste ou população resultante de um estímulo químico. Normalmente, o efeito medido em estudos de toxicidade aguda e toxicidade crônica com organismos aquáticos é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede como, por exemplo, o estado de imobilidade.

3.8.1 Teste de Toxicidade Aguda

Os testes de toxicidade aguda permitem que valores de CE_{50} e CL_{50} (Tabela 2) sejam determinados por vários métodos estatísticos computacionais. Geralmente os valores de concentrações efetivas e letais são expressos em relação a 50% dos organismos porque estas respostas são mais reprodutíveis, podem ser estimadas com maior grau de confiabilidade e são mais significativas para serem extrapoladas para uma população (COSTA *et al.*, 2008).

Tabela 2 - Definição de alguns termos utilizados em testes de toxicidade

Parâmetro	Definição	Tempo de Exposição
DL_{50}	Dose Letal Média: dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste.	24 a 96 h
CL_{50}	Concentração Letal Média: concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	24 a 96 h
CE_{50}	Concentração Efetiva Média: concentração de amostra que causa um efeito agudo (imobilidade, por exemplo) a 50% dos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	24 ou 48 h
CENO	Concentração de Efeito não Observado: maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	7 dias
CEO	Concentração de Efeito Observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste.	7 dias

Fonte: COSTA *et al.* (2008)

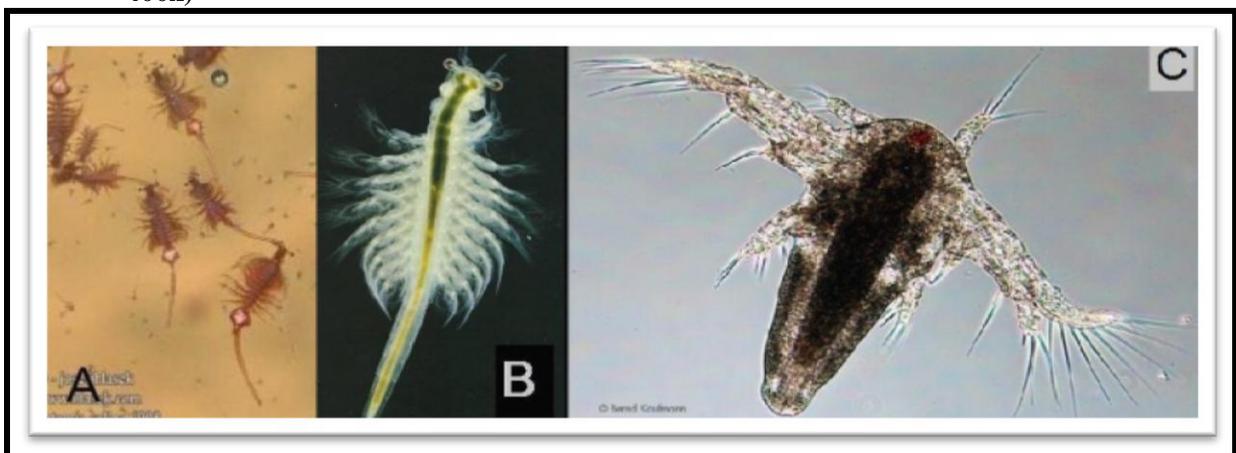
3.8.2 Teste de Toxicidade Crônico

Ainda segundo Costa *et al.* (2008), testes de toxicidade crônica são realizados para medir os efeitos de substâncias químicas sobre espécies aquáticas por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. O fato de uma substância química não produzir efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos em testes de toxicidade aguda não indica que ela não seja tóxica para eles. Testes de toxicidade crônica permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob condições de exposições prolongadas a concentrações sub-letais, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras. Os resultados obtidos em testes de toxicidade crônica são geralmente expressos como CENO ou CEO (Tabela 2), mas também podem ser expressos como CE₅₀.

3.8.3 Bioensaio com *Artemia salina*

A *Artemia salina* é um micro crustáceo que pode ser observado a olho nu ou com auxílio de um microscópio (Figura 3). Pertence à subclasse *Branchiopoda*, que se caracteriza pela enorme quantidade de pares de apêndices achatados na região torácica, úteis na formação de correntes que auxiliam animal na captura de alimentos, aumentando a superfície de contato com a água. Habitam em lagos e lagoas salgadas, mares, tanques de salinas, de várias partes do mundo. São filtradores, bombeiam água do mar de onde selecionam partículas convenientes, para serem ingeridas como alimentos. Alimentam-se de microalgas disponíveis, matéria orgânica e fungos. (ALMEIDA, 1980).

Figura 3 - Foto retirada em microscópio óptico de *Artemia salina* (A): adulto (aumento de 100x); (B): adulto (aumento de 250x); (C): Larva náuplio com 48 horas de vida (aumento de 400x)



Fonte: Freitas, 2008 *apud* Cunha, 2011.

Os cistos podem ser armazenados em ambiente seco ou sob condições anaeróbias por no mínimo seis meses, sem perder a viabilidade e sem a necessidade de manter culturas contínuas (CALOW, 1993). Uma vez hidratado, o embrião que está dentro do cisto se ativa e após algumas horas as membranas rompem-se e nasce uma larva náuplio livre natante (Figura 4). É neste estágio do seu ciclo de vida que a *Artemia* é utilizada nos testes de toxicidade aguda.

Figura 4 - Náuplio recentemente eclodido



Fonte: Mayorga, et al., 2010 *apud* Cunha, 2011.

O efeito tóxico avaliado neste bioensaio consiste na perda da capacidade de movimentação das larvas, após 48 horas de incubação com as amostras a serem testadas. Para que os resultados do teste sejam confiáveis, é necessário que as larvas sejam mantidas sob as condições ótimas de crescimento, como temperatura entre 25 e 35°C, salinidade de 35% e pH ligeiramente alcalino, em torno de 8,0 (ALMEIDA, 1980).

Os cistos do micro crustáceo estão disponíveis em lojas de animais como comida de peixes tropicais, por um preço bastante em conta. O método é rápido, confiável, barato e muito conveniente, já que possui um manuseio simples.

3.8.4 Testes Ecotoxicológicos no Brasil

A restrição da análise do meio ambiente a procedimentos de medição puramente físico-químicos foi reconhecida cedo no Brasil. A CETESB de São Paulo foi a primeira instituição a introduzir bioensaios para a análise da água e dos efluentes, sendo referência no assunto para o

Brasil. Os métodos de testes foram implantados, na sua maior parte, segundo o Environmental Protection Agency (EPA), órgão de proteção ambiental dos EUA (KNIE, 1998).

Pela Resolução CONANA N° 357/2005, de acordo com o artigo 8°, e seus parágrafos 3° e 4°, através de indicadores biológicos (utilizando-se organismos e/ou comunidades aquáticas, quando apropriados) pode ser avaliada a qualidade de ambientes aquáticos, e as possíveis interações entre as substâncias, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos. Ainda nesta resolução, encontra-se condições e padrões ecotoxicológicos para o enquadramento de um corpo hídrico e para o lançamento de efluentes. Estes foram dispostos nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Condições e padrões ecotoxicológicos para lançamentos de efluentes na Resolução CONAMA 357/2005

RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005	
CONDIÇÕES E PADRÕES ECOTOXICOLÓGICOS PARA O LANÇAMENTO DE EFLUENTES	<p>Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo , resguardadas outras exigências cabíveis:</p> <p>§ 1° O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.</p> <p>§ 2° Os critérios de toxicidade previstos no § 1° devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos e realizados no efluente.</p>

Tabela 4 - Condições e padrões ecotoxicológicos para enquadramento de corpos hídricos na Resolução CONAMA 357/2005

RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005	
CLASSES	CONDIÇÕES/PADRÕES ECOTOXICOLÓGICOS
ÁGUAS DOCES	
Águas Doces de Classe 1	Art. 14. Não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método científico reconhecido.
Águas Doces de Classe 2	Art. 15. Aplicam-se às águas doces de classe 2 as condições e padrões da classe 1, em relação à avaliação de efeito tóxico.
Águas Doces de Classe 3	Art. 16. Não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método científico reconhecido.
Águas Doces de Classe 4	Sem padrões e condições estabelecidos.
ÁGUAS SALINAS	
Águas Salinas de Classe 1	Art. 18. Não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método científico reconhecido.
Águas Salinas de Classe 2	Art. 19. Não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método científico reconhecido.
Águas Salinas de Classe 3	Sem padrões e condições ecotoxicológicos estabelecidos.
ÁGUAS SALOBRAS	
Águas Salobras de Classe 1	Art. 21. Não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método científico reconhecido.
Águas Salobras de Classe 2	Art. 22. Não verificação de efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método científico reconhecido.
Águas Salobras de Classe 3	Sem padrões e condições estabelecidos.

Fonte: CONAMA, 2005.

A *Artemia salina* já foi previamente utilizada como bioensaio em vários estudos posteriores relatados na literatura. A Tabela 5 mostra a finalidade de tais estudos nos quais este bioensaio foi utilizado.

Tabela 5 - Descrição das aplicações dos bioensaios com *Artemia salina*

Aplicação bioensaio com <i>Artemia salina</i>	Referências
Análise da toxicidade de resíduo de pesticida	MICHAEL <i>et al.</i> , 1956; TARPLEY, 1958; AREEKUL e HARWOOD, 1960; GROSCH, 1967
Análise da toxicidade de águas correntes	HOOD <i>et al.</i> , 1960
Análise da toxicidade de fármacos	ROBINSON <i>et al.</i> , 1965; RICHTER e GOLDSTEIN, 1970
Análise da toxicidade de substâncias tóxicas em ambientes marinhos	VANHAECKE <i>et al.</i> , 1981
Análise da toxicidade de toxinas	GRANADE <i>et al.</i> , 1976
Análise da toxicidade de dispersantes do petróleo	ZILLIOUX <i>et al.</i> , 1973
Análise da toxicidade de extratos medicinais	MEYER <i>et al.</i> , 1982; NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2008
Análise da toxicidade de óleos essenciais	SILVA <i>et al.</i> , 2010; SIQUEIRA <i>et al.</i> , 1998; MAYORGA <i>et al.</i> , 2010
Análise da toxicidade de compostos fenólicos em efluentes	GUERRA, 2001
Análise da toxicidade de resíduos de remoção de corantes	FURLÁN <i>et al.</i> , 2010; PALÁCIO <i>et al.</i> , 2009
Análise da toxicidade de água para consumo com cianobactérias	DOUMA <i>et al.</i> , 2010
Análise da toxicidade de compostos anticoagulante e seus produtos de degradação	OKAMURA <i>et al.</i> , 2009
Análise da toxicidade de resíduos da indústria papeleira	BOROSKI <i>et al.</i> , 2009
Análise da toxicidade de águas contaminadas por toxinas durante o tratamento utilizando processos avançados de oxidação (PAOs)	FREITAS, 2008
Busca de um bom indicador de contaminação dos meios aquáticos	VARGAS e BUSTOS, 2010

Fonte: Cunha, 2011

Bretas (2011), ao avaliar a contribuição do nitrogênio amoniacal na toxicidade de água produzida de gás natural de uma plataforma off-shore, aplicou o tratamento com *Ulva lactuca* para remoção de amônia, já que essa macroalga utiliza o nitrogênio amoniacal como fonte de nutriente, após o tratamento verificou-se a redução na concentração de amônia.

4 METODOLOGIA

4.1 Descrições da Instalação Experimental

A pesquisa foi desenvolvida utilizando-se uma instalação experimental de bancada laboratorial, montada no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFAL (LSA/UFAL) composta por um sistema de ozonização, e um reator em bateladas sequenciais aeróbio (AeSBR), como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Instalação experimental. (a) sistema de ozonização, (b) sistema biológico



Legenda: (1) cilindro de oxigênio, (2) ozonizador, (3) tanque de contato, (4) tanque de armazenamento, (5) AeSBR, (6) aerador.

Fonte: Autora, 2013.

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

O tanque de contato era um frasco de vidro, com diâmetro de 15 cm e 25 cm de altura que resultava num volume total de 4,4 L. A boca do frasco, localizada na extremidade superior

possuía uma rolha de borracha, onde foram feitos 2 orifícios e conectadas mangueiras, uma para entrada do ozônio que era conectada a uma pedra porosa (localizada no fundo do tanque) para distribuição uniforme do gás na massa líquida e outra para saída do gás de arraste.

O AeSBR foi construído em acrílico com 14 cm de diâmetro e 80 cm de altura, com volume total de 12,3 L e volume útil de 10 L. Era dotado de dois pontos de tomadas, um inferior a 2 cm do fundo e outro um pouco acima a 14 cm do fundo. A entrada do afluyente foi realizada pelo ponto localizado a 2 cm do fundo do reator, e o descarte pelo ponto intermediário a 14 cm do fundo. O sistema possuía ainda 2 tanques de armazenamento de resíduo e quatro sopradores de ar.

4.2 Resíduos Utilizados

4.2.1 Substrato sintético simulando esgoto sanitário

Era preparado diariamente (exceto aos sábados e domingos) 8 L de substrato sintético complexo simulando esgoto sanitário (SES), em baldes plásticos à temperatura ambiente utilizando-se água do sistema de abastecimento em volume suficiente para alimentar o reator durante um ciclo, segundo metodologia proposta por Torres (1992) em duas faixas de valores de DQO: 500 mg/L (SES₅₀₀) e 1000 mg/L (SES₁₀₀₀) com a composição apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do substrato complexo simulando esgoto sanitário

Composto	% DQO	Fonte	Valores adicionados para	
			SES ₅₀₀	SES ₁₀₀₀
Proteínas	50%	Extrato de carne, 50%	17 mL/L	34 mL/L
Carboidratos	40%	Sacarose, 20%	0,144 g/L	0,188 g/L
		Amido Comercial, 60%	0,448 g/L	0,896 g/L
		Celulose, 20%	0,164 g/L	0,328 g/L
Lipídios	10%	Óleo de soja, 10% emulsionado c/ 24 - 48 gotas de detergente.L ⁻¹	0,153 g/L	0,306 g/L
Alcalinizante		Bicarbonato de sódio	0,400 g/L	0,800 g/L

Fonte: Autora, 2013

Levando em conta essa composição, não foi adicionada nenhuma outra fonte de nutrientes visto que o esgoto sintético já fornecia concentrações adequadas ao desenvolvimento dos microrganismos aeróbios considerando a relação 100:5:1 (DQO:nitrogênio:fósforo).

4.2.2 Água de Produção

A água de produção (AP), resíduo oriundo da extração de petróleo e gás coletado na saída do separador água-óleo (SAO), da Unidade de Processamento de Petróleo Sergipe/Alagoas – UNSEAL, localizada a 36 Km de Maceió, no município de Pilar/Alagoas (Figura 6).

Figura 6 - Localização da cidade de Pilar/AL



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

A água de produção in natura foi coletada diretamente da saída da caixa SAO (separadora de água e óleo), onde o efluente não continha adições de produtos químicos e/ou outros efluentes da estação evitando possíveis interferentes.

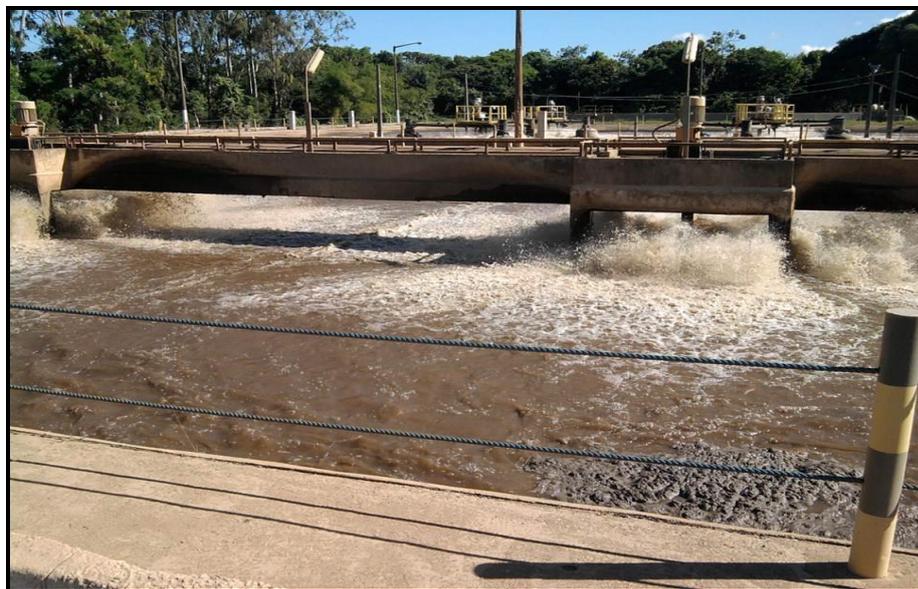
O resíduo (água de produção) foi coletado periodicamente de acordo com a necessidade do experimento, em alíquotas de 20 litros e armazenado de forma adequada com refrigeração (geladeira) para garantir uniformidade na composição do produto. Foi realizado um total de 4 coletas, no período de abril a novembro de 2012, a qual foi caracterizada em termos de sólidos totais, fixos, voláteis, pH, alcalinidade, sulfatos, amônia, nitrito, nitrato, DQO, DBO, cor aparente, cor verdadeira, cloretos, NTK conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999. Se fez caracterização de carbônico orgânico total (COT) pela metodologia segundo a Shimadzu – COT – VCSN.

4.3 Lodo de Inóculo

O AeSBR foi inoculado com 1,0 L de lodo, correspondente a 12,5% do volume útil do AeSBR, proveniente do sistema de lodo ativado da CINAL (Companhia industrial de Alagoas) que recebe efluentes industriais, inclusive resíduos de petróleo.

Durante os procedimentos de inoculação do reator, o lodo não foi submetido a nenhum tratamento prévio. O lodo de inóculo foi caracterizado através de análise de sólidos totais, fixos e voláteis, pH. A Figura 7, mostra a estação de tratamento da CINAL onde o lodo foi coletado.

Figura 7 - Estação de tratamento da CINAL



Fonte: Autora, 2013

4.4 Operação do Sistema de Ozonização

Inicialmente a água de produção era pré-ozonizada em bateladas com volume de 2 L, com tempo de detenção de 15 min (SCHNEIDER, 2010), com pressão de geração de ozônio mantida em $3,5 \text{ kgf/cm}^2$, (calibração de fábrica). Com isso, visava-se não uma oxidação completa, mas sim parcial, com o intuito de levar os compostos orgânicos complexos a compostos mais facilmente biodegradáveis.

Para essas condições a produção de ozônio (P) pelo equipamento era de $12,47 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$, que resultava numa dose de ozônio na massa líquida de $1,6 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. A dose de ozônio aplicada foi calculada pela Equação 1.

$$D = \frac{P \times T \times 100}{6 \times V} \dots\dots\dots(1)$$

D = dose de ozonio (mgO₃.L⁻¹)

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

T = tempo de contato (15 min)

V = volume ozonizado (2 L)

Depois de pré-ozonizada era guardada em repouso para decantação do sub-nadante e liberação do ozônio residual para posterior diluição no SES e alimentação do AeRBS.

4.5 Operação do Reator Biológico – AeRBS

O reator foi operado operado à temperatura ambiente (± 28 °C), tratando 8,0L de resíduo por batelada, com ciclos de 24 h em quatro sequências por ciclo:

Ciclo = enchimento (0,25 h) + reação (22 h) + sedimentação (1,5 h) + descarte (0,25 h).

O enchimento era feito por meio da abertura da válvula de saída do tanque de armazenamento do resíduo. Após o enchimento dava-se inicio a fase de reação com aeração/agitação do AeSBR feita conectando-se o soprador de ar, por meio de uma mangueira de borracha a uma tubulação de PVC de 5mm de diâmetro, a quatro pedras porosas colocadas no fundo do reator. Cessada a fase de reação, os sólidos em suspensão eram separados por sedimentação da fase líquida no próprio reator e posteriormente o sobrenadante era descartado, reiniciando o ciclo operacional. Nesse reator foi avaliada a possibilidade de se realizar a nitrificação, estudar a cinética da nitrificação.

Inicialmente, o reator passou por uma etapa de partida recebendo apenas substrato sintético complexo simulando esgoto sanitário (SES) em ciclos de 24 horas, com o intuito de adaptação e crescimento da massa microbiana.

Posteriormente o AeRBS foi alimentado com água de produção pré-ozonizada (APPOz), em quantidades que aumentaram gradualmente, diluída em substrato sintético complexo simulando esgoto sanitário (SES).

O AeRBS foi operado durante 180 dias, com suas fases operacionais divididas em 2 etapas, com DQO do SES de 500 mg/L (SES₅₀₀) e de 1000 mg/L (SES₁₀₀₀), resultando em 8 fases operacionais, como apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Operação de cada fase do reator aeróbio

Etapa	Fase	Alimentação Mistura APPO+SES	DQO SES (mg/L)	Salinidade (mgCl.L ⁻¹)	Duração (dias)
1ª.	1	1ª. Partida-100% ESS ₅₀₀	500	-	43
	2	2% APPO e 98% ESS ₅₀₀	500	2.176,4	2
	3	Recuperação-100% ESS ₅₀₀	500	-	12
2ª.	4	2ª. Partida-100% ESS ₅₀₀	500	-	28
	5	1% APPO e 99% ESS ₅₀₀	500	1.107±220	14
	6	2% APPO e 98% ESS ₅₀₀	500	2.137±146	21
	7	2% APPO e 98% ESS ₁₀₀₀	1000	2.197±161	42
	8	5% APPO e 95% ESS ₁₀₀₀	1000	4.532±662	35

Fonte: Autora, 2013

4.6 Determinações Analíticas

As variáveis utilizadas para analisar o desempenho de degradação de matéria orgânica no reator e avaliar os processos de amonificação e nitrificação, assim como também estudar as cinéticas da degradação do resíduo e de nitrificação no reator, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros analisados, métodos e frequência de análises

PARÂMETRO	MÉTODO	FREQÜÊNCIA
pH	Potenciométrico	Diário
Alcalinidade (mg.CaCO ₃ /L)	Titulométrico	Semanal (2x)
OD (mg/L)	Titulométrico	Semanal (1x)
DQO bruta (mg/L)	Espectrofotométrico	Semanal (2x)
COT (mg/L)	Equipamento de COT	1 vez/cada fase
DBO (mg/L)	Titulométrico	Quinzenal (1x)
Cloretos (mg/L)	Titulométrico	Semanal (2x)
Sólidos totais, fixos e voláteis	Gravimétrico	Semanal (2x)
Cor aparente e verdadeira (mgPt-Co/L)	Espectrofotométrico	Semanal (2x)
N-Total (mg/L)	Titulométrico	Semanal (1x)
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	Titulométrico	Semanal (2x)
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	Espectrofotométrico	Semanal (2x)
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	Espectrofotométrico	Semanal (2x)

Fonte: Autora, 2013

Os trabalhos analíticos foram efetuados no Laboratório de Saneamento Ambiental do Centro de Tecnologia da UFAL (LSA/CTEC).

As concentrações de alcalinidade foram medidas por titulação direta, segundo metodologia descrita por Ripley *et al.* (1986). A alcalinidade como ácido acético foi feita segundo Dilalo e Albertson (1986). Devido a elevada salinidade da AP, para análises de DQO foi adaptada a metodologia proposta por Freire e Sat`anna JR (1998).

A determinação das concentrações de nitrogênio na forma de nitrato foi realizada segundo metodologia proposta por Mackereth *et al.* (1978). Para a determinação do nitrogênio na forma de nitrito utilizou-se o método Bendschneider & Robinson (1952), determinação segundo Golterman *et al.* (1978).

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

As análises de DBO da água de produção bruta e ozonizada, e do afluente e efluente do reator aeróbio foram feitas utilizando-se o método empregado para efluentes industriais e salinos, que além da diluição e introdução de nutrientes, adicionava-se uma "semente", ou seja, uma porção de esgoto com microrganismos e DBO conhecida para corrigir o resultado final (RAND, GREEMBERG & TARAJ, 1992).

As determinações de oxigênio dissolvido foram feitas pelo método de Winkler, que como os demais exames e análises realizadas durante a pesquisa foram conduzidos preferencialmente, conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (1999).

4.7 Cinética dos Processos de Amonificação e Nitrificação

Quando o AeSBR apresentava valores dos parâmetros monitorados que remetiam a estabilização do sistema era realizada coleta em intervalos tempos determinados (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 22 horas) para avaliar o processo de amonificação e nitrificação que ocorria nas 22 horas da fase reação de um ciclo de 24 horas. Assim foram realizadas análises de nitrogênio orgânico ($N_{-org} = (N_{-NTK}) - (N-NH_4^+)$), nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$), nitrito ($N-NO_2^-$) e nitrato ($N-NO_3^-$).

Considerando que o nitrogênio orgânico é convertido a nitrogênio amoniacal, a cinética de amonificação foi estudada pelos dados de nitrogênio orgânico (N_{-org}), os quais foram tratados utilizando o “Software Excel”, versão 2010, tendo sido determinado o coeficiente de correlação para as curvas ajustadas. Os valores dos perfis de N_{-org} , ao longo do tempo, foram melhor ajustados ao modelo de primeira ordem descrito pela Equação 2.

$$C_{N_{-org}} = a.e^{-k_{1D}.t} \dots\dots\dots (2)$$

$C_{N_{-NO_3^-}}$ = Concentração de N_{-org} , mg/L

t = tempo, horas

k_{1D} = constante de primeira ordem de decaimento do N_{-org} , mg/L

As velocidades médias de amonificação (ou decaimento de N_{-org} (r_D)) foram obtidas pelas derivadas das curvas ajustadas. Além da constante de decaimento do N_{-org} foi calculado a constante específica de primeira ordem decaimento (k_D^*), e a velocidade média específica de decaimento de N_{-org} (r_D^*), segundo as equações 3 e 4.

$$k_D^* = k_D/X \dots\dots\dots (3)$$

$$r_D^* = r_D/X \dots\dots\dots (4)$$

X = Concentração da biomassa, mg.SV/L

A cinética de nitrificação foi avaliada apenas pela etapa de nitratação, cujos perfis de Concentração de $N-NO_3^-$, ao longo do tempo, foram melhor ajustados ao modelo logístico (curva sigmoidal). A curva de velocidade de produção de $N-NO_3^-$ foi obtida pela derivada da curva

sigmoidal e a velocidade máxima de produção foi aquela cujo valor corresponde ao ponto de inflexão da curva de velocidade.

4.8 Avaliação da Biomassa do Reator

O acompanhamento do lodo biológico do reator foi baseado na altura da manta de lodo e na concentração de sólidos totais (ST_L), fixos (STF_L) e voláteis (STV_L), considerando-se que com o volume e os valores de STV_{LM} tem-se a massa de lodo biológico (M_L) contida no reator (Equação 5).

$$M_L = V \times STV_{LM} \dots\dots\dots(5)$$

Com os dados da massa contida no reator com os valores de DQO afluente e efluente, foi calculada a taxa específica de utilização do substrato (U) e a relação F/M de acordo com as Equações 6 e 7.

$$F/M = (DQO_a \times V_{SES})/M_L \dots\dots\dots(6)$$

$$U = ((DQO_a - DQO_e) \times V_{ses})/M_L \dots\dots\dots(7)$$

4.9 Ensaio de Toxicidade

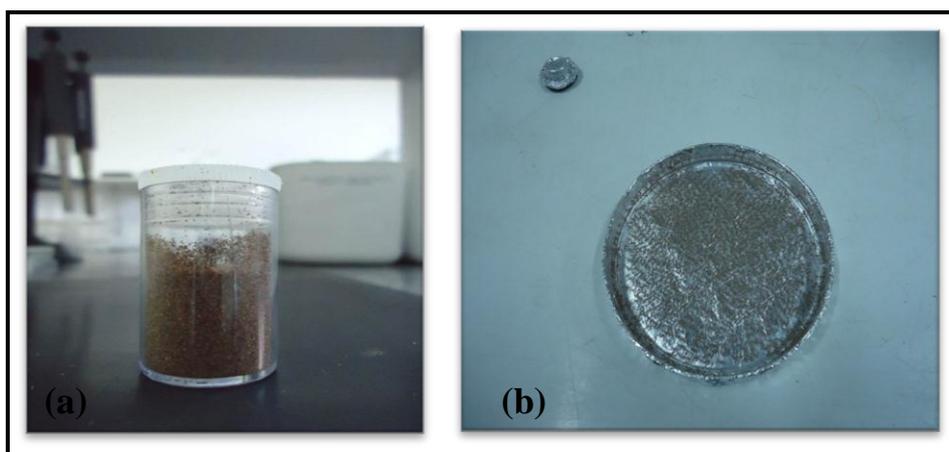
Ao final das Fases 6, 7 e 8, foram coletadas amostras do afluente e efluente do AeSBR para realização dos teste ecotoxicológico. A água do mar necessária para a realização dos ensaios, utilizada no controle e na diluição das amostras, foi coletada na praia de Ponta Verde (litoral centro de Maceió).

O bioensaio escolhido utiliza *Artemia salina* como material biológico, um microcrustáceo conhecido popularmente como camarão de água salgada.

Os cistos de *Artemia salina* utilizados foram disponibilizados pelo Laboratório de Tratamento de Feridas da Escola de Enfermagem da Universidade Federal de Alagoas. A eclosão padronizada dos cistos foi realizada da seguinte forma:

- Uma parte da água do mar coletada é transferida para uma placa de petri revestida com papel alumínio, para que a eclosão seja realizada na ausência de luz, e que possui um orifício para a saída dos náuplios por fototropismo. A Figura 8, mostra os cistos de *Artemias salina* e a placa de Petri revestida.

Figura 8 - (a) Cisto de *Artemia salina*. (b) Placa de petri revestida contendo água do mar e cistos de *Artemia salina*



Fonte: Autora, 2013

- A outra parte da água do mar filtrada é transferida para um recipiente, onde a placa é inserida de forma que o orifício se encontre submerso, para que assim os náuplios possam sair da placa, e a coleta destes ser viabilizada no recipiente com o auxílio de uma pipeta Pasteur. O período de tempo para a eclosão é de 48 horas. A Figura 9, mostra a placa de Petri com água do mar e cistos inserida no recipiente.

Figura 9 - Placa de petri com água do mar e cistos inserida no recipiente



Fonte: Autora, 2013.

Os testes foram realizados em placas de poliestireno com volume final de 10 ml com 10 indivíduos em cada tubo. Os metanúplios foram expostos a diferentes concentrações das amostras, 10%, 40% e 70% do volume de 10 ml, ou seja, 1 ml da amostra e 9 ml de água do mar, 4 ml da amostra e 6 ml de água do mar e 7 ml da amostra e 3 ml de água do mar, respectivamente. A água de diluição e o controle utilizaram a mesma água do mar filtrada utilizada para a eclosão dos cistos. Os testes foram realizados em triplicata, resultando em 30 indivíduos para cada concentração, por um período de 24 horas em uma incubadora a 24°C, após o qual, será feita a contagem de indivíduos mortos.

Vale salientar que em algumas placas não foi possível colocar 10 indivíduos, pois o tamanho reduzido do organismo dificulta a coleta precisa de 10 indivíduos, sendo assim, algumas das placas ficaram com menos de 10 indivíduos, e outras ficaram com mais de 10. Com o número de indivíduos mortos, foi calculada a concentração letal que mata 50% dos indivíduos, CL_{50} , através do método estatístico Trimmed Spearman – Karber, um *software* gratuito disponibilizado pela agência ambiental dos EUA (EPA) em seu site. A Figura 10, mostra as placas de poliestireno utilizadas nos testes.

Figura 10 - Placas de poliestireno utilizadas nos testes ecotoxicológicos



Fonte: Autora, 2013

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Resíduos Tratados

Foram utilizados 2 resíduos líquidos, um substrato sintético simulando esgoto sanitário e um real, industrial, denominado água de produção de petróleo.

5.1.1 Substrato sintético simulando esgoto sanitário

O substrato sintético simulando esgoto sanitário (SES) foi produzido em duas concentrações diferentes, um com características de esgoto sanitário de media concentração (SES₅₀₀) e outro com características de esgoto mais concentrado (SES₁₀₀₀). Estes substratos foram caracterizados em termos de sólidos totais, fixos e voláteis, pH, DQO, alcalinidade, cor e nitrogênio nas formas amoniacal, nitrito e nitrato, cujos valores médios estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios da caracterização do esgoto sanitário sintético

Parâmetros	SES ₅₀₀		SES ₁₀₀₀	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
pH	6,81	±0,081	6,98	±0,097
DQO (mgO₂.L⁻¹)	644,89	±210,27	1.127,28	±360,08
Alcalinidade Parcial (mgCaCO₃.L⁻¹)	16,01	±5,72	39,09	±11,86
Alcalinidade Total (mgCaCO₃.L⁻¹)	32,84	±8,84	61,41	±6,20
Nitrogênio Amoniacal (N-NH₄⁺.L⁻¹)	3,77	±3,44	3,20	±1,33
Nitrito (mgN-NO₂⁻.L⁻¹)	0,104	±0,277	0,062	±0,033
Nitrato (mgN-NO₃⁻.L⁻¹)	4,11	±1,98	3,74	±1,30
Sólidos Totais (mg/L)	570,01	±91,27	1.840,78	±342,77
Sólidos Fixos(mg/L)	69,39	±58,28	337,73	±185,04
Sólidos Voláteis (mg/L)	500,62	±37,33	1.503,05	±385,44
Cor Aparente uC	178,05	±66,11	218,97	±29,86
Cor Verdadeira uC	21,57	±15,09	15,76	±2,35

Fonte: Autora, 2013

Pela Tabela 9 verifica-se que o valor médio da DQO ficou dentro do esperado para as quantidades dos constituintes adicionados (carboidratos, lipídios e proteínas) para cada SES, ou seja, SES₅₀₀ em torno de 500 mg/L e SES₁₀₀₀ em torno de 1000 mg/L.

Já a alcalinidade ficou abaixo do esperado pela adição do bicarbonato de sódio, de 400 mgCaCO₃.L⁻¹ para o SES₅₀₀ e 800 mgCaCO₃.L⁻¹ para o SES₁₀₀₀. Isto foi devido ao extrato de carne utilizado (fígado bovino cozido, triturado em liquidificador e peneirado), que continha ácidos voláteis que consumiam a alcalinidade adicionada na forma de bicarbonato de sódio.

Segundo Von Sperling (2005), com relação ao valor do nitrito, que é o produto intermediário da oxidação do íon amônio, o baixo valor observado era esperado visto que geralmente em esgoto bruto esse parâmetro é praticamente ausente.

A razão entre as concentrações de sólidos voláteis e totais do substrato sintético (SV/ST) para o SES₅₀₀ e SES₁₀₀₀ foi de 0,87 e 0,81 respectivamente mostrando que 87% e 81% do substrato eram orgânicos. Os valores para pH, cor aparente e verdadeira estão dentro do esperado esse esgoto sanitário sintético.

De forma geral tanto o SES₅₀₀ quanto o SES₁₀₀₀ representaram as características de um esgoto sanitário de concentração média e alta.

5.2 Água de Produção

Durante a pesquisa foram realizadas quatro coletas, onde na Tabela 10 estão apresentados os valores médios dos parâmetros analisados tanto da água de produção bruta como da ozonizada.

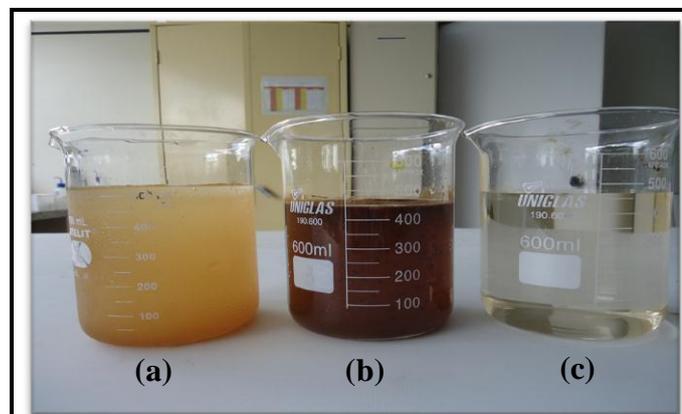
Tabela 10 - Valores médios da caracterização da água de produção bruta e ozonizada

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

Fonte: Autora, 2013

A água de produção apresentou coloração escura e odor característico. Porém após a ozonização e decantação essa coloração muda, ficando clara com o mesmo odor característico de antes da ozonização. A Figura 11 apresenta a fotografia da água de produção bruta, ozonizada e decantada após a ozonização.

Figura 11 - (a) água de produção bruta; (b) água de produção ozonizada; (c) água de produção decantada após ozonização



Fonte: Autora, 2013

Através da caracterização das amostras da água de produção da Unidade de Pilar/AL, pode-se observar que os valores de DQO bruta apresentou uma média de 5.408 mgO₂/L, quando comparados com Barros (2009), que avaliou água de produção da mesma unidade os resultados para DQO bruta na faixa de 5.130 a 9.140 mgO₂/L, portanto estão dentro do esperado para aquela bacia produtora de petróleo.

Comparando-se as médias dos valores de DQO (bruta e filtrada) da água de produção bruta e ozonizada, observa-se uma redução de valores após a ozonização, respectivamente, de 5.408 mgO₂/L para 3.562 mgO₂/L e de 3.412 mgO₂/L para 1.978 mgO₂/L, podendo-se dizer que existe uma eficiência no processo de ozonização quanto da redução de DQO.

Vieira *et al.* (2003), ao caracterizar a água de produção da unidade produtora de Carmópolis (Sergipe) encontrou uma concentração de 790 mgO₂/L para DQO bruta e 490 mgO₂/L para DQO filtrada, quase 3 vezes menores que os observados na unidade de Pilar/AL.

Na Tabela 10 verifica-se que os valores de COT foram muito baixos, tanto para AP bruta quanto ozonizada. Devido a elevada salinidade da AP ($\approx 100 \text{ g.L}^{-1}$) e a limitação do analisador de COT da Shimadzu quanto a salinidade (max de 1 g.L^{-1}) exigiu diluição da AP de 1:100, o que pode ter possibilitado um grande erro analítico. Mas como as diluições da AP bruta e ozonizada eram iguais, espera-se que o erro seja proporcional. Assim os valores de COT foram utilizados apenas como referência do percentual de remoção de carbono e não como valor real. Os valores obtidos mostram que a pré-ozonização resultou numa redução de 16,8% de COT.

A alcalinidade total obteve uma média de 53 mgCaCO₃/L um pouco abaixo do encontrado por Barros (2009) que ficou entre 60 a 135 mgCaCO₃/L.

Uma das características marcantes da água de produção é o seu elevado teor de cloretos, apresentando aqui uma média de $106,3 \pm 12 \text{ gCl.L}^{-1}$ para água de produção bruta. BARROS (2009), na mesma unidade produtora de petróleo chegou a encontrar uma concentração de cloretos de 145 gCl.L^{-1} . A literatura cita uma faixa de $5 - 75 \text{ gCl.L}^{-1}$, ou seja, os valores observados na unidade de Pilar/AL são muito superiores ao citado pela literatura. Vieira *et al.* (2003), na unidade de Carmópolis/SE, encontrou concentração de apenas $9,32 \text{ gCl.L}^{-1}$, dentro dos valores citados pela literatura (PETROBRÁS, 2012).

Com o processo de pré-ozonização observou-se uma diminuição de 25% na concentração de cloretos, reduzindo para $79 \pm 17 \text{ gCl} \cdot \text{L}^{-1}$ para água de produção ozonizada. Segundo Neppolian, *et al.*, (2002) *apud* Silva (2006) o íon cloreto age como capturador do radical OH gerado na ozonização, liberando Cl_2 como demonstrado pelas equações de 8 a 11.



A média do pH para água de produção bruta foi de 5,8 e para água ozonizada ficou em 4,98. Barros (2009), encontrou uma variação de pH entre 5,5 e 6,0, enquanto que VIEIRA *et al.* (2003) observou um pH de 6,7 na água produzida de Carmópolis.

5.3 Operação do Sistema de Tratamento Biológico

5.3.1 Temperatura de trabalho

O AeSBR operou a temperatura ambiente, que oscilou entre 27°C e 35°C , considerada faixa mesofílica ideal para a atividades bacterianas e reações químicas.

5.3.2 1ª Etapa: Partida do AeSBR

Os valores médios das variáveis operacionais da partida do AeSBR, operado somente com SES, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores médios das variáveis de monitoramento da partida do AeSBR

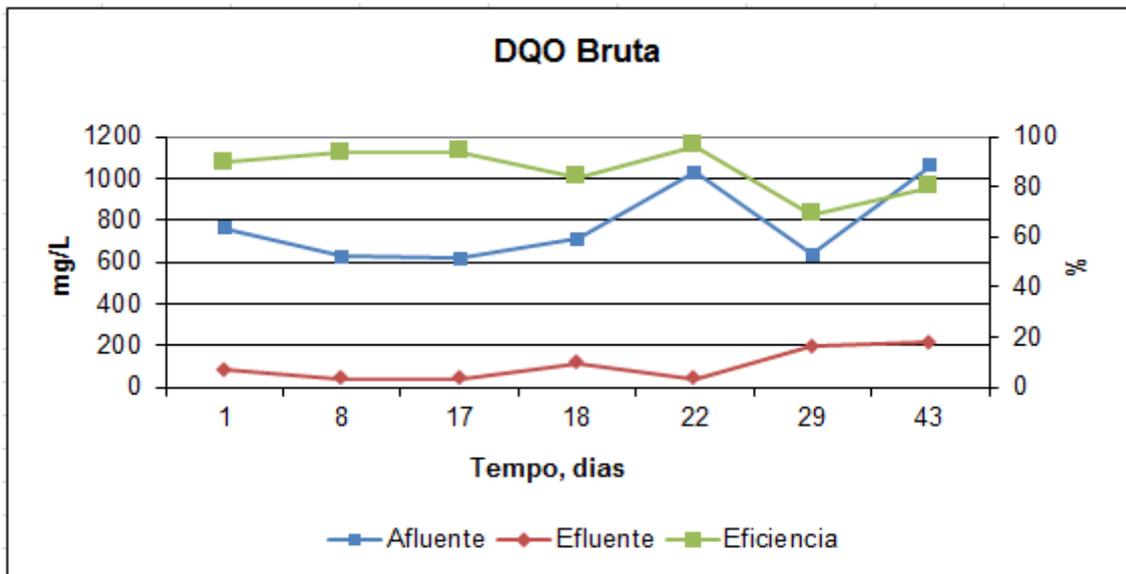
Parâmetros	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
pH	6,62	±0,36	6,58	±0,98
Cor Aparente (uC)	240,81	±45,11	79	±17,66
Cor Verdadeira (uC)	71,83	±24,40	36,36	±13,17
N-amoniacoal (mgN-H⁴/L)	2,32	±1,44	7,69	±5,11
DQO bruta (mg O₂/L)	777,0	±191,05	103,25	±75,62
DQO filtrada (mg O₂/L)	211,97	±74,63	45,23	±39,73
Alcalinidade Total (mg CaCO₃/L)	41,02	±7,65	60,90	±29,33
Alcalinidade Parcial (mg CaCO₃/L)	16,59	±8,21	25,12	±28,95
Nitrito (mg N-NO₂⁻/L)	0,005	±0,003	0,25	±0,17
Nitrato (mg N-NO₃⁻/L)	4,88	±7,84	14,10	±9,70

Fonte: Autora, 2013

O reator foi inoculado com 1 litro de lodo aeróbio, correspondente a 12,5% do volume útil do reator, cuja concentração inicial de sólidos totais, fixos e voláteis de lodo era de 3.482,5 mg/L, 957,5 mg/L e 2.457,5 mg/L respectivamente, demonstrado que a fração orgânica correspondia a 70,5%. Após a inoculação, a altura do lodo sedimentado no reator correspondia a cerca de 5 cm. Durante a operação do reator observou-se o crescimento gradativo da altura do lodo sedimentado na fase de decantação do ciclo operacional, atingindo 11 cm com 43 dias de operação e concentração de sólidos totais no licor misto de 12.068 mg/L.

Observando-se a Figura 12, percebe-se que a remoção de DQO foi superior a 80% desde o primeiro dia de operação do reator, o que indica que o lodo de inóculo não sofreu interferência pela mudança do substrato industrial para o esgoto sanitário sintético.

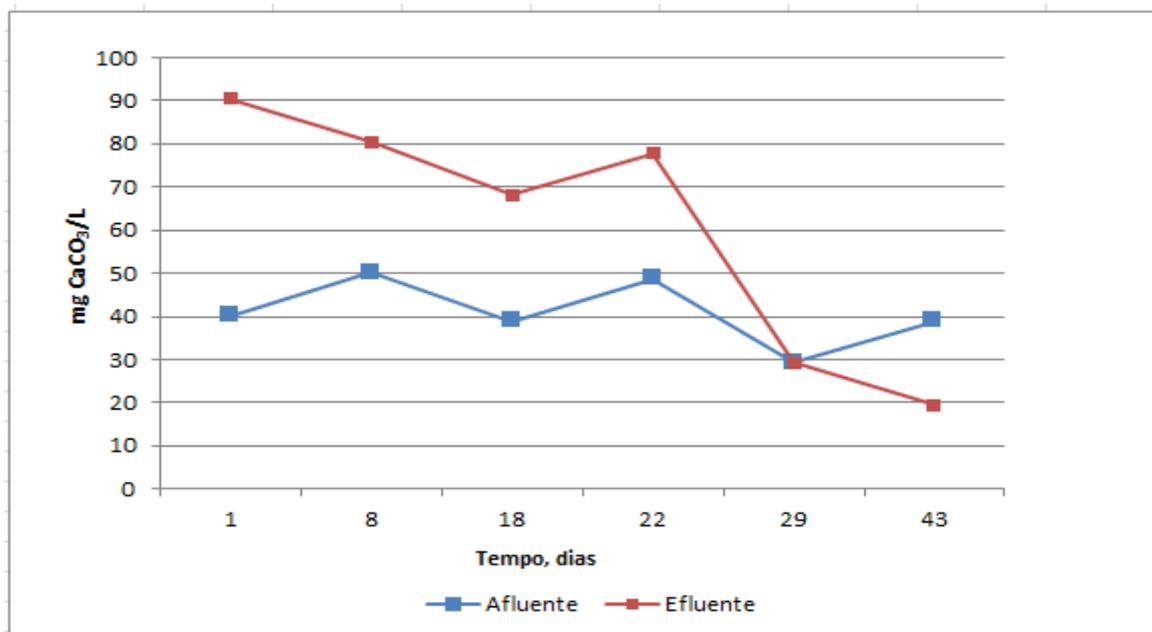
Figura 12 - Eficiência de remoção de DQO bruta obtida na Fase 1 de operação do reator



Fonte: Autora, 2013

O processo de amonificação predominou nas 3 primeiras semanas de operação do AeSBR, evidenciado pela concentração de nitrogênio amoniacal do efluente maior que a do afluente e pela geração de alcalinidade, inferindo que o processo de nitrificação ainda estava sendo estabelecido (Figura 13).

Figura 13 - Alcalinidade obtida na Fase 1 de operação do reator



Fonte: Autora, 201

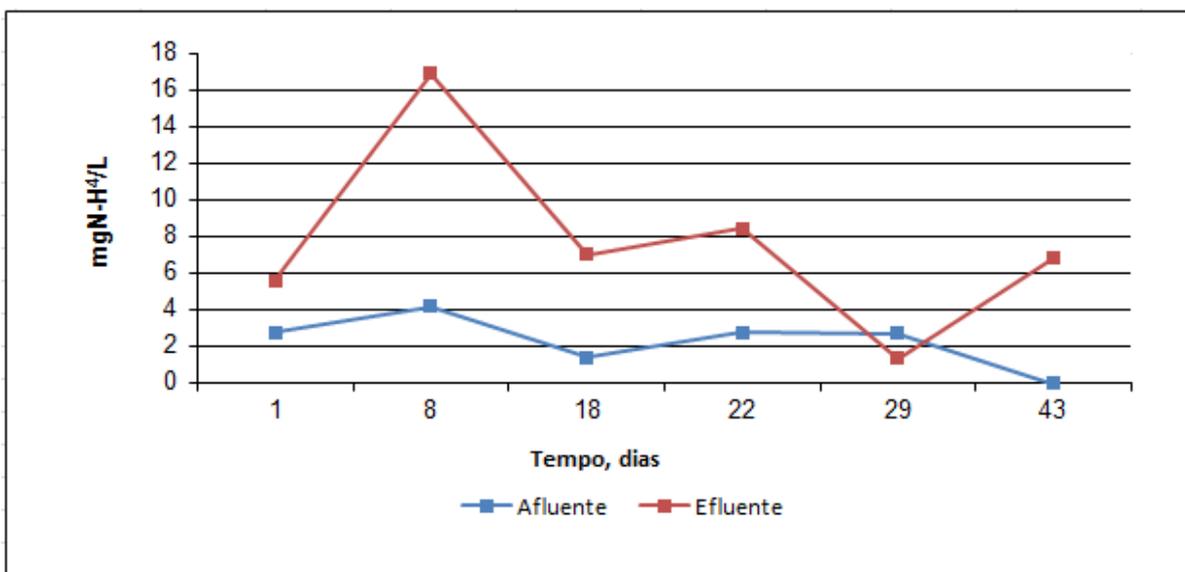
Como a nitrificação é um processo que ocorre na presença de oxigênio dissolvido e com consumo da alcalinidade, se não houver alcalinidade suficiente o processo pode ser inibido. Mas

como pode ser observada na Figura 13, até o 29º ciclo a alcalinidade efluente foi maior que a do afluente devido ao predomínio do processo de amonificação que gera alcalinidade. A partir do 29º ciclo, verifica-se passa a haver consumo de alcalinidade devido ao estabelecimento do processo de nitrificação, mesmo que incompleto. Apesar do consumo de alcalinidade, observa-se que ainda existia alcalinidade remanescente no efluente, não sendo esse o fator limitante para a nitrificação incompleta, evidenciada pela N-amoniacoal remanescente no efluente (Figuras 14 a 16).

Segundo o Manual ATV (1997), as bactérias responsáveis pela oxidação de amônio para nitrito, crescem mais lentamente do que as bactérias oxidadoras de nitrito em ambientes onde predominam temperaturas são inferiores a 28°C e determinam a velocidade da nitrificação nos países mais frios. A partir de 28°C as bactérias oxidadoras de amônio crescem mais rápido e a possibilidade de ocorrer altas concentrações de nitrito aumenta.

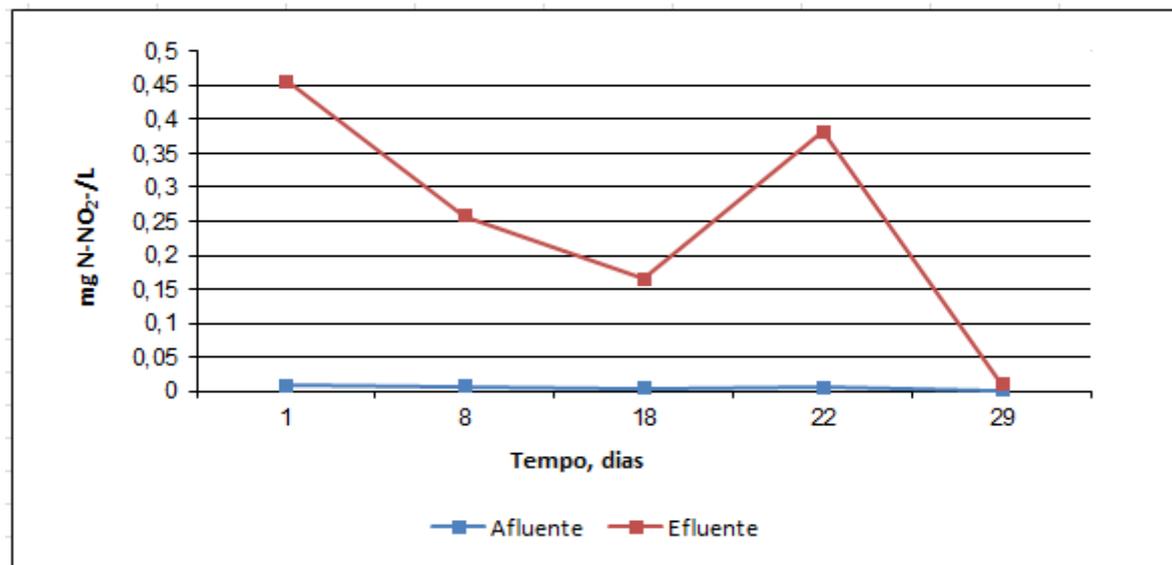
Inicialmente, a concentração de nitrito, foi alta, a explicação para esse aumento é que as bactérias responsáveis pela oxidação de nitrito para nitrato, ainda não tinham crescido o suficiente para realizar a nitrificação total, um fenômeno normal na partida de reatores em locais de clima quente, como é o caso onde a temperatura ambiente estava em torno de 30 °C.

Figura 14 - Concentração de Amônio obtida na Fase 1 de operação do reator



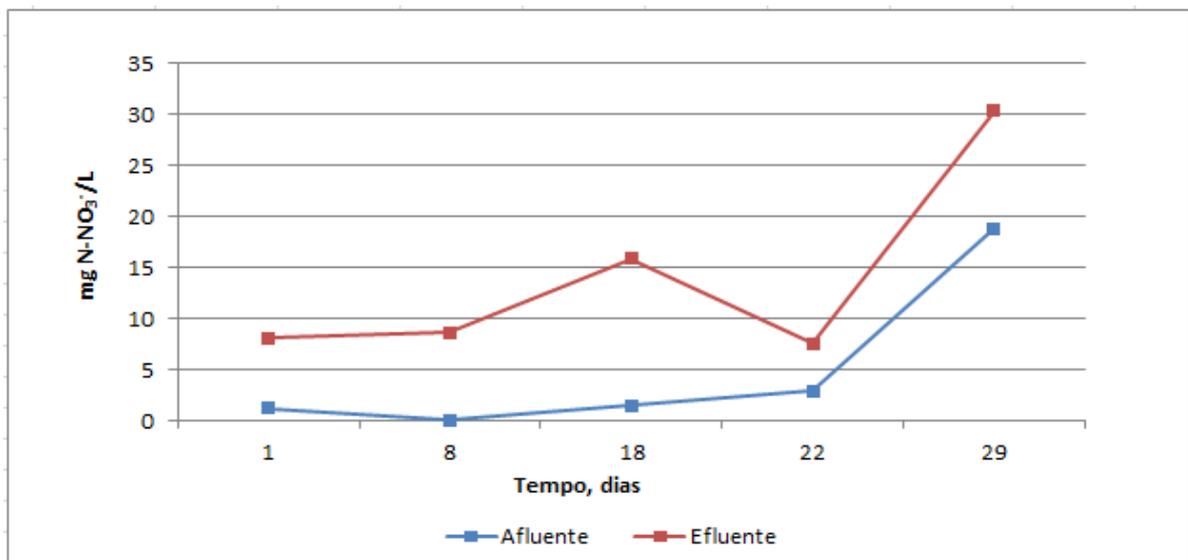
Fonte: Autora, 2013.

Figura 15 - Concentração de Nitrito obtida na Fase 1 de operação do reator



Fonte: Autora, 2013.

Figura 16 - Concentração de Nitrato obtida na Fase 1 de operação do reator



Fonte: Autora, 201.

Apesar da imediata eficiência de remoção de DQO, houve acúmulo de nitrito nas 3 primeiras semanas de operação do AeSBR inferindo uma menor taxa de crescimento das bactérias oxidadoras de nitrito. Para as condições operacionais desta pesquisa, o processo de nitrificação e a eficiente remoção de nitrogênio amoniacal só foram consolidados a partir do 43º dia do ciclo operacional.

A partir da quarta semana percebe-se que a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente cai, o acúmulo de nitrito diminui e a concentração de nitrato aumenta, indicando que

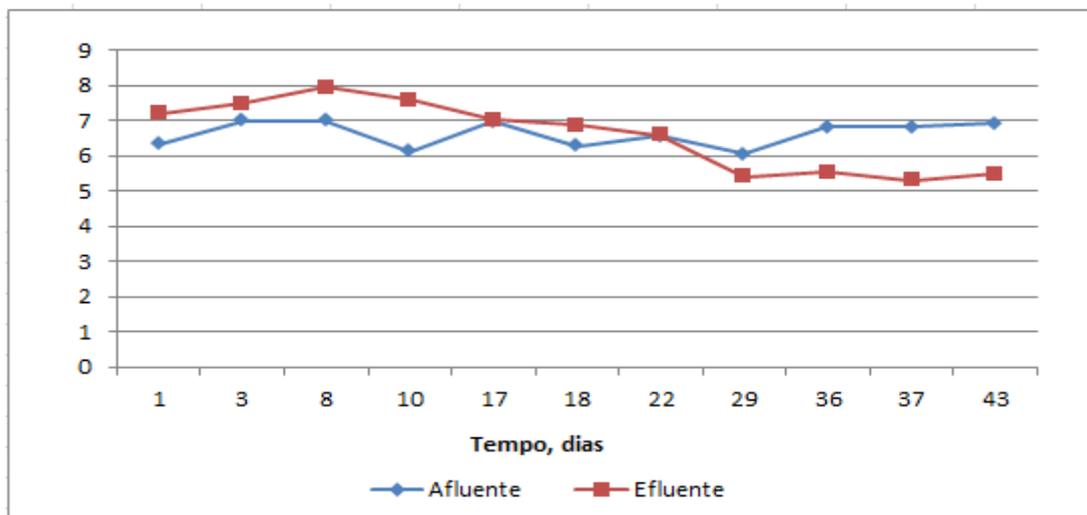
população de bactérias oxidadoras de nitrito aumentou, e o processo de nitrificação começa a se consolidar.

Estes fatos revelam que o acúmulo de nitrito observado nas 3 primeiras semanas de operação do AeSBR era mesmo devido a menor taxa de crescimento das bactérias oxidadoras de nitrito, e para essas condições operacionais o processo de nitrificação e a consequente eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal só foi consolidado a partir do 43º dia do ciclo operacional.

Com relação ao pH foi observado que durante as 3 primeiras semanas de operação do reator, o pH do efluente era superior a do efluente, a partir da quarta semana percebe-se que o pH efluente passou a ser menor que o do afluente (Figura 17), indicando que o processo de nitrificação começava a se estabelecer, visto que este consome alcalinidade e consequentemente causa diminuição do pH.

Após verificar a estabilidade aparente do reator, quando a eficiência média de remoção de DQO era de cerca de 82%, e verificado o estabelecimento do processo de nitrificação, foi considerada que a partida já ocorrera e iniciou-se a introdução do resíduo de petróleo (APPOz) juntamente com o esgoto sanitário sintético (fase 2).

Figura 17 - Variação do pH obtida na Fase 1 de operação do reator



Fonte: Autora, 2013

5.3.3 1ª. Etapa: Operação com adição de APPOz

Verificada a estabilidade do reator deu-se início a adição da APPOz, na proporção de 2%, (Fase 2) que resultava em concentração de cloretos no afluente de $2.176,4 \text{ mgCl} \cdot \text{L}^{-1}$. No entanto, a introdução da água de produção nessa proporção provocou a flotação de parte do lodo aeróbio, que foi carregado no descarte do efluente com a conseqüente queda na eficiência de remoção de DQO.

Barros (2009), operando um sistema com reatores aeróbio e anaeróbio para tratamento de água de produção combinado com esgoto sintético, não obteve êxito com o reator anaeróbio ao se fazer a introdução de 5% do volume útil de água de produção e 95% de esgoto sintético, onde o mesmo veio a perder a eficiência. Fato semelhante ocorreu nesta pesquisa só que com o reator aeróbio e com uma proporção pequena de água de produção para o esgoto sintético.

Esta tendência de queda na eficiência é concordante com resultados apresentados por Mesquita (2006), onde cita que, com o aumento da concentração de sal de 0,0% para 1,0% a eficiência de remoção de DQO, em seu reator aeróbio caiu de 96,6% para 4,0%.

Após 2 dias de operação com adição de APPOz quase todo o lodo havia flotado. Foi então suspensa a adição de APPOz e dado início a uma fase de recuperação (Fase 3) somente com esgoto sintético SES_{500} , durante 12 dias. Nesse período não foram realizadas análises do afluente e efluente, só observação do restabelecimento do lodo. No entanto o reator não recuperou sua biomassa, a concentração de sólidos voláteis do lodo não cresceu, permanecendo inferior a 300 mg/L com altura da manta de lodo sedimentado menor que 1 cm. Optou-se então fazer uma segunda partida no reator.

5.3.4 2ª. Etapa: 2ª. Partida do AeSBR

Como o reator não recuperava a biomassa, foi feita nova coleta de lodo na ETE (lodos ativado) da CINAL, o mesmo da primeira partida. Inoculou-se novamente o reator com 1 L de lodo, correspondente a 12,5% do volume útil do reator, cuja concentração inicial de sólidos totais, fixos e voláteis de lodo era de 3.120 mg/L, 2.662 mg/L e 458 mg/L respectivamente, o qual ao contrario do lodo de inoculo utilizado na primeira partida, a fração orgânica correspondia apenas a 14%. A tabela 12, mostra os valores médios da segunda partida antes da operação do mesmo com água de produção.

Tabela 12 - Valores médios e desvio padrão observados na segunda partida do reator (Fase 4)

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
pH	6,81	±0,08	6,65	±0,66
Cor Aparente (uC)	130,9	±22,16	99,57	±23,06
Cor Verdadeira (uC)	15,1	±4,97	9,1	±4,57
N-amoniacoal (mgN-H⁴/L)	4,65	±4,14	5,04	±4,89
DQO bruta (mg O₂/L)	565,6	±195,4	150,4	±44,9
DQO filtrada (mg O₂/L)	260,1	±38,7	46,9	±23,6
Alcalinidade Total (mg CaCO₃/L)	22,25	±8,90	47,47	±31,26
Nitrito (mg N-NO₂⁻/L)	0,16	±0,35	0,52	±0,92
Nitrato (mg N-NO₃⁻/L)	3,46	±0,95	11,26	±6,63
ST (mg/L)	544,66	±152,73	350,66	±103,27
STF (mg/L)	46,00	±36,38	112,00	±93,40
STV (mg/L)	498,66	±35,79	238,66	±10,06

Fonte: Autora, 2013.

A nova partida teve duração de 4 semanas. Nesse período o AeSBR alcançou eficiência média de remoção de DQO bruta de 71,5%, enquanto que para DQO filtrada a eficiência de remoção foi de 80,8%. Mas nos ciclos finais o AeSBR atingiu a estabilidade e a DQO chegou a uma eficiência de 82% de remoção. Estes valores mostram que o reator estava operando com eficiência de remoção de DQO semelhante a obtida na primeira partida, e da esperada para tratamentos biológicos de esgoto sanitário por processos aeróbios, cuja eficiência de remoção de DQO, geralmente é superior a 80%.

Semelhante ao observado na primeira partida, nas 3 primeiras semanas o processo de amonificação predominou sobre o de nitrificação, evidenciado pela maior concentração de nitrogênio amoniacoal e alcalinidade do efluente em relação ao afluente.

Na quarta semana ficou confirmado que o processo de nitrificação estava estabelecido, quando foram observados maiores concentrações de nitrogênio na forma de nitrito e nitrato e menores concentrações de N-amoniacoal e alcalinidade no efluente em relação ao afluente, visto que a nitrificação é um processo com consumo da alcalinidade, e se não houver alcalinidade suficiente a nitrificação pode ser inibido.

Para Von Sperling *et al.* (2005) os efluentes de tratamento com nitrificação apresentam um elevado teor de nitrato como forma predominante de nitrogênio, fato que pôde ser

comprovado ao se verificar que o efluente do reator apresentou cerca de $11,26 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ na 2ª partida, próximo ao valor médio observado na primeira partida que foi de $14,1 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

Com relação ao pH, no final das duas partidas os valores do afluente foram sempre maiores que o do efluente, mostrando que houve consumo de alcalinidade. O consumo de alcalinidade com a conseqüente diminuição do pH indica que o processo de nitrificação estava sendo estabelecido. Mas tanto o pH afluente quanto o efluente estiveram próximos da neutralidade. Segundo Piveli (2005) normalmente, a condição de pH que corresponde à formação de um ecossistema mais diversificado e a um tratamento mais estável é a de neutralidade, tanto em meios aeróbios como nos anaeróbios.

A remoção da cor aparente, que está associada a turbidez da água e a sedimentabilidade do lodo, houve uma eficiência de remoção de 24% para a segunda partida. Para a cor verdadeira, que é obtida por centrifugação, a eficiência de remoção foi de 39%. Piveli (2005) explica que, águas naturais possuem intensidade de cor que variam entre 0 e 200 unidades pois, acima disso, já seriam águas de brejo e pântano com elevada concentração de matéria orgânica dissolvida. Os valores de cor aparente e verdadeira do efluente, foram respectivamente de 99,3 uC e 9,1 uC, abaixo do referenciado pelo autor.

Comparando-se as duas partidas realizadas observa-se que os resultados apresentam valores semelhantes de eficiência de remoção de DQO e estabelecimento do processo de nitrificação. Só que a primeira partida teve duração de 43 dias enquanto que a da segunda foi de apenas 28 dias.

5.3.5 2ª. Etapa: Operação do Reator com APPOz

Devido a baixa concentração de STV observada no final na segunda partida, optou-se por se reiniciar a adição de APPOz em menor proporção, permitindo assim que a biomassa presente no reator fosse gradualmente aclimatada.

Mesquita (2006), promoveu a aclimação do inóculo de um reator às diferentes concentrações de sal, permitindo a adaptação microbiana aos aumentos sucessivos de NaCl no efluente sintético. Ainda segundo o autor, é extremamente importante o estudo dos efeitos inerentes à salinidade, nomeadamente no que toca ao tratamento biológico de efluentes. Elevadas concentrações de sal podem inibir as reações no processo de degradação orgânica ou causar

estresse osmótico, induzindo a diminuição significativa da eficiência de tratamento biológico ou da cinética de biodegradação.

Dessa forma, o AeSBR foi alimentado com SES e aumento gradativo de APPOz, com percentuais variando de 1% a 5%, em quatro fases (Fase 5, Fase 6, Fase 7 e Fase 8).

A Fase 5 teve duração de 2 semanas e o AeSBR foi alimentado com uma mistura de 1% de APPOz e 99% de SES₅₀₀, na Fase 6 aumentou-se o percentual da adição de APPOz para 2% de APPOz e 98% de SES₅₀₀, permanecendo nesta condição por 3 semanas. Na Fase 7 o reator passou a ser alimentado com os mesmos 2% de APPOz só que a concentração do esgoto sintético foi aumentada para o dobro (2% de APPOz e 98% de SES₁₀₀₀). O reator foi operado nesta fase durante 6 semanas.

A Fase 8, foi a última dos experimentos, nesta fase o reator foi alimentado com 5% do volume útil de água de produção e 95% de esgoto sintético com concentração dos constituintes do SES duplicado (5% de APPOz e 95% de SES₁₀₀₀). O reator foi operado nesta fase durante 5 semanas.

Os valores médios dos parâmetros monitorados nas fases operacionais com adição crescente de APPOz estão apresentados nas Tabelas 13 a 16.

Tabela 13 - Valores observados no reator na fase 5 (1% APPOz+99%SES₅₀₀)

Parâmetros	Afluyente		Efluyente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
DQO _B (mg O ₂ /L)	602,70	±83,4	127,72	±15,80
DQO _S (mg O ₂ /L)	179,1	±2,8	50,80	±1,6
DBO (mg O ₂ /L)	321,77	-	43,3	-
pH	6,71	±0,11	6,33	±0,48
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	22,75	±5,59	12,35	±4,88
Nitrogênio Total (mg N/L)	39,84	-	7,48	-
N-amoniaco (mgN-NH ₄ /L)	4,94	±3,47	1,24	-
Nitrito (mg N-NO ₂ /L)	0,01	-	0,28	±0,34
Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	3,97	±1,06	8,07	±2,30
Cloreto (mg Cl/L)	1.107,87	±220,01	1.005,1	±272,02
ST (mg/L)	2595	±134,35	1966	±350,72
STF (mg/L)	1778	±531,74	1417	±216,37
STV (mg/L)	766	±325,26	549	±134,35
Cor Aparente (uC)	125,35	±2,47	38,75	±26,51
Cor Verdadeira (uC)	8,5	±4,66	12,85	±1,90

Tabela 14 - Valores médios observados no reator na fase 6 (2% APPOz+98%SES₅₀₀)

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
DQO _B (mg O ₂ /L)	677,30	±99,04	347,8	±48,58
DQO _S (mg O ₂ /L)	326,5	±106,35	140,1	±19,71
DBO (mg O ₂ /L)	320,17	±1,99	72,17	±13,61
pH	6,65	±0,06	5,05	±0,35
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	18,69	±1,26	0,89	-
Nitrogênio Total (mg N/L)	39,36	±9,63	17,89	±10,50
N-amoniaco (mgN-NH ₄ /L)	4,15	±1,90	3,32	±0,72
Nitrito (mg N-NO ₂ /L)	0,06	±0,08	0,10	±0,05
Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	5,10	±2,40	8,08	±1,05
Cloreto (mg Cl/L)	2.147,4	±136,67	1.968,2	±263,35
ST (mg/L)	4.527,0	±108,89	4.451,0	±997,02
STF (mg/L)	3.459,0	±179,60	3.296,0	±560,02
STV (mg/L)	1.068,0	±288,49	1.155,0	±436,99
Cor Aparente (uC)	159,75	±11,24	76,8	±2,54
Cor Verdadeira (uC)	12,65	0,91	11,9	±1,69

Fonte: Autora, 2013.

Tabela 15 - Valores observados no reator na fase 7 (2% APPOz+98%SES₁₀₀₀)

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
DQO _B (mg O ₂ /L)	910,5	±69,0	357,5	±70,4
DQO _S (mg O ₂ /L)	412,4	±84,4	172,3	±60,6
DBO (mg O ₂ /L)	431,25	±25,52	58,7	±13,69
pH	6,98	±0,09	6,28	±0,61
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	60,82	±5,45	15,82	±8,65
Nitrogênio Total (mg N/L)	59,19	±6,58	17,03	±12,90
N-amoniaco (mgN-NH ₄ /L)	4,43	±1,66	2,37	±1,79
Nitrito (mg N-NO ₂ /L)	0,11	-	1,31	±0,78
Nitrato (mg N-NO ₃ /L)	3,62	±1,34	12,68	±1,19
Cloreto (mg Cl/L)	2196,91	±160,80	1853,51	±274,03
ST (mg/L)	6447,11	±3.478,09	4405,75	±762,30
STF (mg/L)	4871	±3.570,70	3244,85	±589,58
STV (mg/L)	1575,55	±519,65	4925,75	±791,92
Cor Aparente (uC)	203,47	±28,41	91,82	±19,97
Cor Verdadeira (uC)	15,51	±2,41	20,53	±1,62

Fonte: Autora, 201.

Tabela 16 - Valores observados no reator na fase 8 (5% APPOz+95%SES₁₀₀₀)

Parâmetros	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
DQO _B (mg O ₂ /L)	1.613,7	±321,3	1.057,4	±438,1
DQO _S (mg O ₂ /L)	631,3	±106,6	340,6	±156,5
DBO (mg O ₂ /L)	549,47	±85,19	57,3	±7,7
pH	6,92	±0,14	6,39	±0,55
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	58,49	±7,00	15,26	±4,34
Nitrogênio Total (mg N/L)	64,79	±13,18	13,28	±5,76
N-amoniacal (mgN-NH ₄ /L)	6,76	±1,67	2,2	±2,0
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,05	±0,02	1,0	±0,43
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	3,89	±1,15	13,8	±0,8
Cloreto (mg Cl/L)	4.531,83	±662,35	4.124,0	±617,79
ST (mg/L)	12.145,0	±966,97	11.056,7	±1.459,47
STF (mg/L)	9.410,0	±930,83	9.474,0	±1.364,63
STV (mg/L)	2.883,83	±1.715,21	1.581,0	±780,80
Cor Aparente (uC)	224,47	±23,46	63,79	±12,16
Cor Verdadeira (uC)	14,92	±2,26	18,55	±3,93

Fonte: Autora, 2013

5.3.5.1 Remoção de Matéria Orgânica

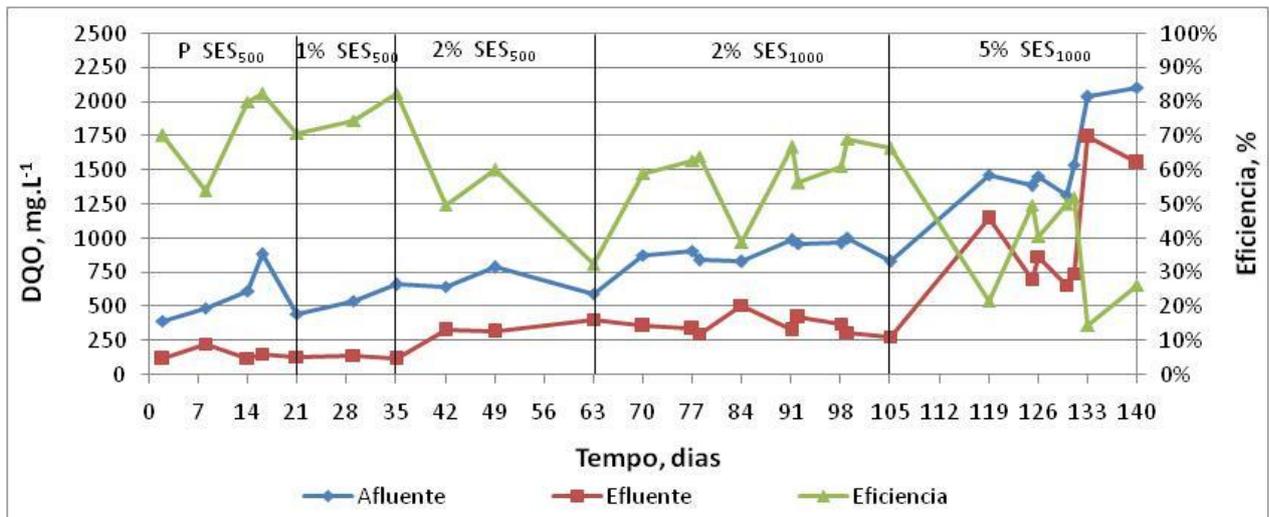
A avaliação da remoção de matéria orgânica foi realizada através da DQO (bruta – DQO_B, e solúvel – DQO_S), DBO e COT. As Figuras 18 e 19 mostram a variação dos valores de DQO afluente e efluente e da concentração e eficiência de remoção de DQO ao longo do tempo. A Tabela 17 apresentam a eficiência média de remoção de DQO bruta e solúvel do AeSBR.

Tabela 17 - Valores médios de DQO e eficiências médias de remoção de DQO

Fase	DQO _B A (mg/L)	DQO _B E (mg/L)	Efic. (%)	DQO _S A (mg/L)	DQO _S E (mg/L)	Efic. (%)
4 (100%SES ₅₀₀).	565,6±195,4	150,4±44,9	71,5±11,2	260,1±38,7	46,9±23,6	80,8±11,6
5 (1%APPOz+99%SES ₅₀₀)	602,7±83,4	179,1±2,8	78,4±5,6	127,7±15,8	50,8±1,6	71,6±1,3
6 (2%APPOz+98%SES ₅₀₀)	677,3±99,0	347,8±48,6	47,4±14,0	326,5±106,4	126,1	64,4
7 (2%APPOz+98%SES ₁₀₀₀)	910,5±69,0	375,5±70,4	60,5±9,0	367,9±64,2	172,3±60,6	57,6±14,0
8 (5%APPOz+95%SES ₁₀₀₀)	1613,7±321,3	1057,4±438,1	36,3±15,3	631,3±106,6	340,6±165,5	48,7±19,5

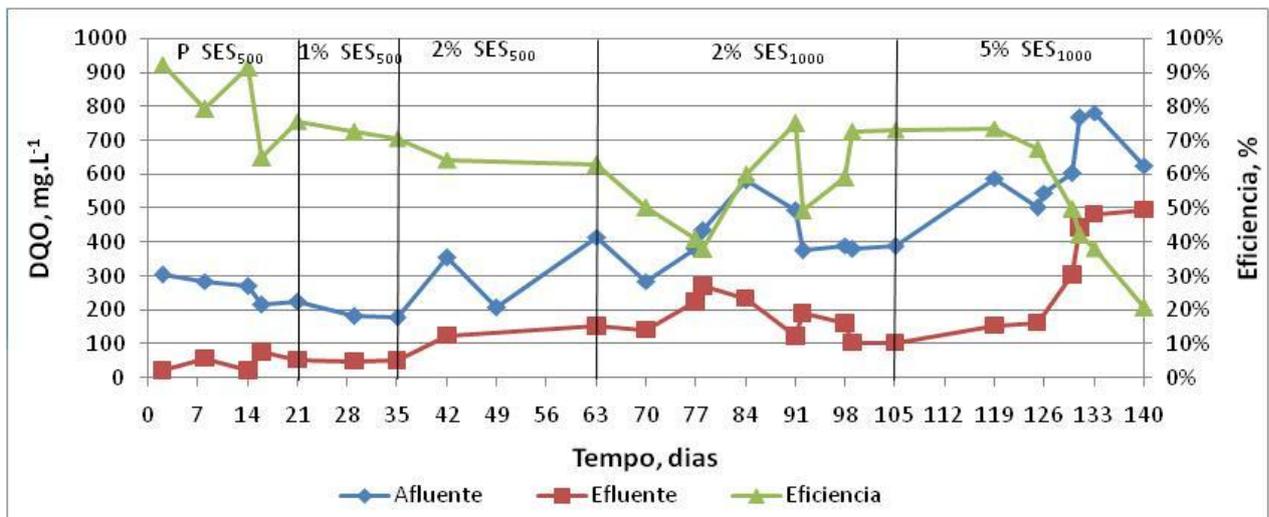
Fonte: Autora, 2013.

Figura 18 - Variação da DQO_B e sua eficiência de remoção ao longo do tempo



Fonte: Autora, 2013.

Figura 19 - Variação da DQO_S e sua eficiência de remoção ao longo do tempo



Fonte: Autora, 2013.

Ao analisar as Figuras 18, 19 e a Tabela 17, observa-se que na fase 4 (2ª partida), sem adição de cloreto a eficiência de remoção de DQO_B foi de 71,5%. Na fase 5 (1% APPOz+99% SES₅₀₀) a eficiência média de remoção aumentou para 78,45%, indicando que o aumento da salinidade devido a adição de APPOz não interferiu no processo.

Na fase 6 com 2% APPOz e 98% SES₅₀₀ a eficiência média de remoção de DQO bruta caiu, para menos de 50%. Como a concentração de STV da biomassa do reator permanecia baixa (1.464 mgSTV.L⁻¹) optou-se por duplicar a concentração do SES com o intuito de aumentar a disponibilidade da fonte de nutrientes facilmente biodegradável, favorecendo o aumento da remoção DQO com o crescimento do percentual de APPOz, beneficiando assim o

desenvolvimento da biomassa. Esta tomada de decisão levou em conta o reportado por Medeiros *et al.* (2007), de que a manutenção da biomassa com concentração de STV na faixa de 2.500 a 5.000 mg/L, no tanque de aeração, favorece o tratamento de efluentes salinos, e que teores de SSV na faixa de 1.500 a 1.800 mg/L ou menos são mais sensíveis a mudanças na concentração de cloreto.

Assim deu-se início a uma nova fase operacional do reator (Fase 7), o qual passou a ser alimentado com 2% APPOz e 98% SES₁₀₀₀, durante 6 semanas. No final desse período a concentração de STV da biomassa havia aumentado para 2.660 mgSTV.L⁻¹ e a eficiência de remoção de DQO aumentou, atingindo cerca de 70% no final da Fase, tanto em relação a DQO bruta quanto solúvel.

Na Fase 8 quando passou-se a alimentar o reator com 5% APPOz e 95% SES₁₀₀₀ a eficiência de remoção de DQO passou a cair gradativamente ao longo do tempo, atingindo valores inferiores a 30% (tanto em relação a DQO bruta quanto solúvel) no final da Fase, que teve duração de 5 semanas. Tal fato pode ser justificado pela dificuldade de degradação da matéria orgânica em ambiente com elevado teor de sal, onde possivelmente os microrganismos presentes não obtiveram boa aclimação.

Segundo Mesquita (2006), a incapacidade de remoção de matéria orgânica pelos consórcios microbianos, devido ao aumento da salinidade do meio, pode ser justificada pela alteração da força iônica do meio reacional, induzindo a um fenômeno designado por plasmólise celular. A plasmólise é a contração do volume das células por perda de água. Este fenômeno ocorre quando a célula é colocada num meio hipertônico, ou seja, quando o meio exterior é mais concentrado que o citoplasma e a célula perde água por osmose.

A remoção de matéria carbonácea é avaliada, principalmente através da remoção da DBO₅. A DBO₅ é a demanda bioquímica de oxigênio a 20 °C, aos 5 dias e é uma medida da matéria orgânica biodegradável nos esgotos por processos bioquímicos, que mede a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar a matéria orgânica (VON SPERLING, 2005). A Tabela 18 mostra os valores médios da DBO₅ bem como sua eficiência média de remoção em cada fase de operação do AeSBR.

Tabela 18 - Valores médios de DBO_{5,20} e eficiências medias de remoção de DBO_{5,20}

Fases	DBO ₅ (mgO ₂ /L) Afluente	DBO ₅ (mgO ₂ /L) Efluente	Eficiência %
5 (1% APPOz+99%SES ₅₀₀)	321,8	43,3	86,5
6 (2% APPOz+98%SES ₅₀₀)	320,2±2,0	77,2±13,6	77,5±4,1
7 (2% APPOz+98%SES ₁₀₀₀)	431,3±25,5	58,7±13,7	86,4±2,8
8 (5% APPOz+95%SES ₁₀₀₀)	549,5±85,2	57,3±7,7	89,3±0,3

Fonte: Autora, 2013.

Ao analisar a Tabela 18, observa-se que o tratamento apresentou uma boa eficiência na remoção de DBO₅. Na fase 5 (1% APPOz+99%SES₅₀₀) a eficiência de remoção foi de 86,5%, apesar da adição de APPOz, com o consequente aumento da concentração de cloreto a biomassa aeróbia conseguiu remover a matéria orgânica. Porém ao passar para a fase 6 (2% APPOz+98%SES₅₀₀) esta eficiência diminuiu ficando em 77,5%, certamente devido ao aumento de APPOz para 2% e a baixa concentração de STV da biomassa presente no reator nesta fase, como observado e discutido anteriormente para a remoção de DQO.

Nas fases seguintes, com o aumento dos STV da biomassa, verificou-se a recuperação da eficiência de remoção de DBO_{5,20}. Na fase 7 (2% APPOz+98%SES₁₀₀₀), a salinidade permaneceu a mesma, porém foi duplicada a concentração do SES, e a eficiência de remoção de DBO_{5,20} chegou a 86,4%. Na fase 8 (5% APPOz+95%SES₁₀₀₀) a eficiência aumentou novamente, chegando a 89,3%. Essa maior remoção pode ser explicada pelo aumento da biomassa do reator, evidenciada pelo aumento dos STV do lodo, devido a duplicação da concentração do SES que disponibilizou uma maior quantidade de nutrientes matéria orgânica facilmente biodegradável favorecendo o crescimento da biomassa.

A DBO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DQO para observar a biodegradabilidade de despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos. A Tabela 19, mostram a relação DQO_B/DBO₅ do afluente (mistura APPOz+SES) e efluente do AeSBR em cada fase operacional.

Tabela 19 - Relação média DQO/DBO_{5,20} em cada fase de operação do AeSBR

FASE	DQO _B A (mg/L)	DBO A (mg/L)	DQO/DBO	DQO _B E (mg/L)	DBO E (mg/L)	DQO/DBO
5 (1% APPOz+99% SES ₅₀₀)	602,7±83,4	321,8	1,9	127,7±15,8	43,3	2,94
6 (2% APPOz+98% SES ₅₀₀)	677,3±99,0	320,1±1,99	1,94±0,12	347,8±48,6	72,17±13,6	5,07±0,19
7 (2% APPOz+98% SES ₁₀₀₀)	910,5±69,0	431,3±25,5	2,18±0,09	375,5±70,4	58,7±13,7	6,37±1,93
8 (5% APPOz+95% SES ₁₀₀₀)	1613,7±321,3	549,5±85,2	2,9±0,9	1057,4±438,1	57,3±7,7	18,7±11,2

Fonte: Autora, 2013

Segundo Pivele & Kato (2005), os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente biodegradável será o efluente. É comum aplicar-se tratamentos biológicos para efluentes com relações DQO/DBO de 3/1, por exemplo; mas valores muito elevados desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso, uma vez que a fração biodegradável torna-se pequena, podendo ainda o tratamento biológico ser prejudicado pelo efeito tóxico sobre os microrganismos exercido pela fração não biodegradável.

Os dados da Tabela 19, mostram que os valores da relação DQO/DBO afluente em todas as fases são inferiores a relação 3/1 citada por Piveli e Kato (2005), ou seja, a mistura APPOz+SES é tida como tratável. Apenas na fase 8 esse valor se aproximou mais da relação 3/1, este fato provavelmente se deve a uma maior concentração de material recalcitrante proveniente da APPOz no afluente do reator, mas mesmo assim ainda é considerada como tratável biologicamente.

No efluente as relações DQO_B/DBO_{5,20} apresentaram-se distante da relação citada por Piveli & Kato (2005). Os valores de DBO são bem menores que a DQO, sendo evidenciado por um valor muito elevado desta relação, restando matéria orgânica mais recalcitrante, indicando dificuldade de biodegradação. Esses resultados sugerem, que a adição de APPOz não interferiu na degradação da matéria orgânica biodegradável do SES, mas a maior fração recalcitrante proveniente da APPOz certamente não era degradada.

No final das fases 6, 7 e 8 quando o reator apresentava valores mais estáveis dos parâmetros monitorados, realizaram-se análises de carbono orgânico total (COT) do afluente (mistura APPOz+SES) e efluente do AeSBR, com diluição de 1:10, cujos resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores e eficiência de remoção de COT em cada fase operacional do AeSBR

Fases	Afluente mgC/L	Efluente mgC/L	Eficiência de remoção de COT (%)
4 (100%SES ₅₀₀).	23.207	-	-
6 (2% APPOz+98%SES ₅₀₀).	27.480	12.360	55,0
7 (2% APPOz+98%SES ₁₀₀₀).	35.210	14.700	58,3
8 (5% APPOz+95%SES ₁₀₀₀).	59.780	15.090	74,8

Fonte: Autora, 2013

Verifica-se na Tabela 20 que os valores de COT afluente cresceram com o aumento do percentual de APPOz adicionado e aumento da concentração do SES. Tomando a fase 4 como referencia, onde o reator operou somente com SES₅₀₀, esse aumento na fase 6 (2% de APPOz) foi de 18,4%. Da fase 6 para a 7 com o aumento da concentração do SES e da adição de APPOz esse aumento foi de 28% e da Fase 7 para a Fase 8, esse aumento foi de quase 70%.

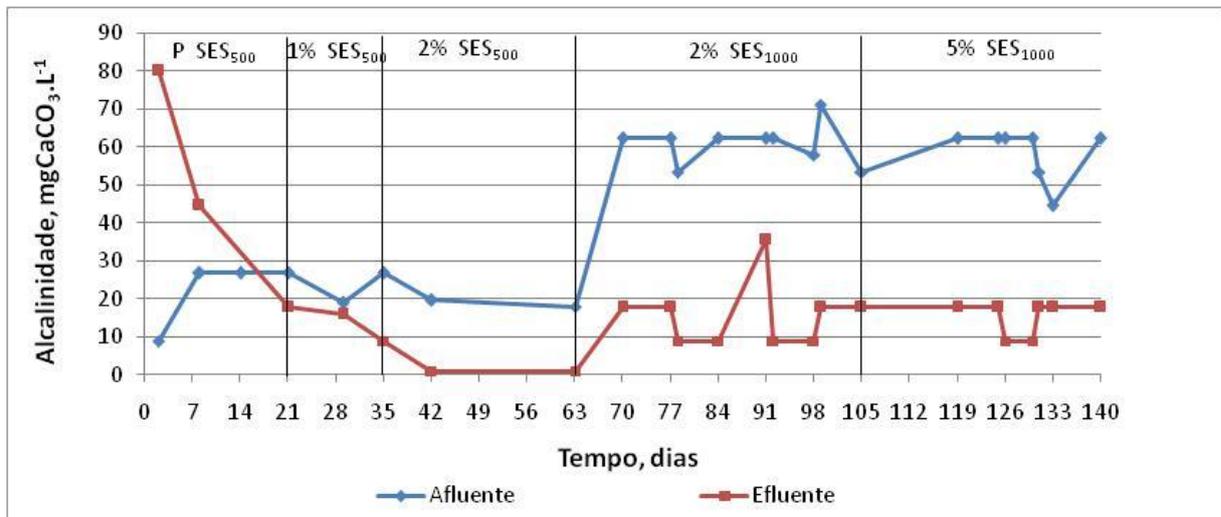
No efluente, verifica-se um aumento de material carbonáceo remanescente, mas em proporções bem menores, o que resultou no aumento da eficiência de remoção de COT, de 55% na Fase 6 com 2% de APPOz para 74,8% com adição de 5% de APPOz, indicando que a adição de APPOz não prejudicou a eficiência de remoção de COT, sendo o COT remanescente referente a parcela recalcitrante da mistura APPOz+SES.

5.3.5.2 Processos de amonificação e nitrificação

Como o processo de amonificação e nitrificação estão intimamente relacionados com a alcalinidade, interferindo, conseqüentemente nos valores do pH, a avaliação desses parâmetros foram apresentada e discutidas em conjunto.

A Figura 20 apresenta a variação da alcalinidade total, afluente e efluente, durante a segunda etapa de operação do AeSBR.

Figura 20 - Variação da concentração de alcalinidade afluente e efluente do AeSBR



Fonte: Autora, 2013.

Observando-se a Figura 20 verifica-se que a alcalinidade total do afluente do AeSBR nas três primeiras Fases, que se operou o reator com SES₅₀₀, oscilou entre 9 mgCaCO₃.L⁻¹ e 28 mgCaCO₃.L⁻¹, e nas duas últimas fases quando passou-se a alimentar o reator com SES₁₀₀₀ ficou em torno de 60 mgCaCO₃.L⁻¹. Isso se deu devido a uma maior adição de bicarbonato de sódio no preparo do SES. Vale lembrar que inicialmente a adição de bicarbonato ao SES₅₀₀ era de 400 mg/L, depois com SES₁₀₀₀ essa adição passou para 800 mg/L.

Ainda observando-se a Figura 20 verifica-se que a alcalinidade total do efluente do AeSBR no início da segunda partida era superior a do afluente, mostrando geração de alcalinidade devido ao predomínio do processo de amonificação (que produz alcalinidade). No final dessa Fase isso se inverte, demonstrando o estabelecimento do processo de nitrificação, que consome alcalinidade, permanecendo assim até o final do experimento. Na Fase 6, toda alcalinidade é consumida, e nas fases 5, 7 e 8 encontra-se ainda no efluente uma alcalinidade remanescente de cerca de 15 mgCaCO₃.L⁻¹. A Tabela 21 apresenta a variação do consumo de alcalinidade ocorrida em cada fase operacional do reator.

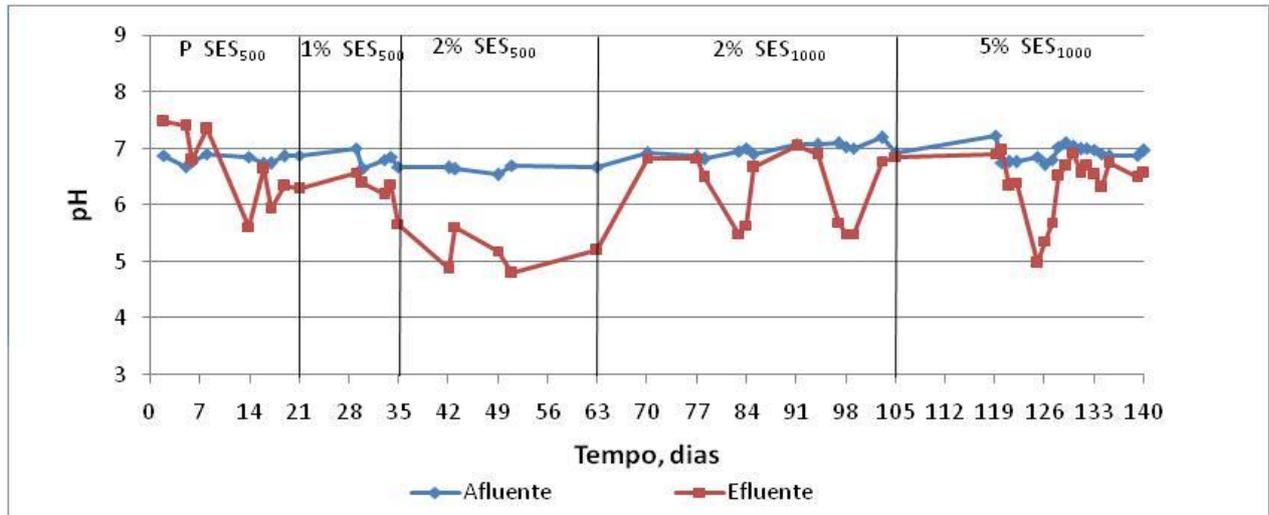
Tabela 21 - Consumo de alcalinidade nas fases operacionais do reator aeróbio

Alcalinidade	Fase 5 1% APPOz+99% SES ₅₀₀ (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Fase 6 2% APPOz+98% SES ₅₀₀ (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Fase 7 2% APPOz+98% SES ₁₀₀₀ (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Fase 8 2% APPOz+98% SES ₁₀₀₀ (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)
Afluente	22,75±5,59	18,7±1,26	60,82±5,45	58,48±7,0
Efluente	12,35±4,88	0,0	15,82±8,65	15,25±4,34
CONSUMO	10,40±10,47	18,7±1,26	45,0±9,02	43,23±9,51

Fonte: Autora, 2013.

Apesar da adição de bicarbonato de sódio de 400 e 800 mg/L, a alcalinidade do afluente era baixa, visto que o extrato de carne utilizado no preparo do SES possuía elevada concentração de ácidos voláteis que consumia a alcalinidade adicionada. Mesmo assim a alcalinidade remanescente conseguiu manter o pH afluente em torno de 7, já o comportamento de pH efluente acompanhou a alcalinidade efluente, como pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Variação temporal do potencial hidrogeniônico no sistema



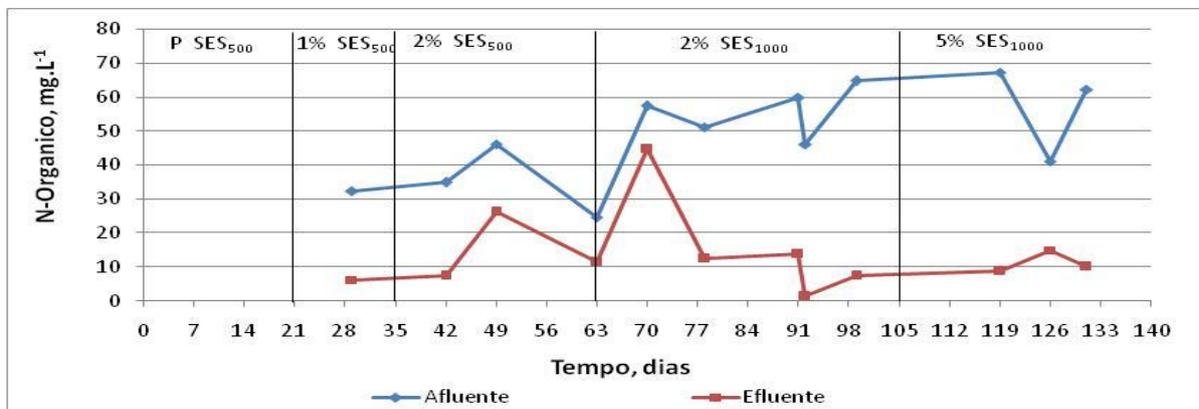
Fonte: Autora, 2013.

O provável estabelecimento da biomassa nitrificante no reator, resultou numa variação do pH efluente com valores mínimo e máximo de 4,63 e 7,48, respectivamente. A faixa favorável para o crescimento das bactérias nitrificantes é entre 6,5 e 9,0, mas, segundo Metcalf & Eddy (1991), o ponto ótimo de operação para estes microrganismos está entre 7,5 e 8,6, em condições levemente alcalinas. No entanto, no AeSBR o pH tanto afluente quanto efluente mantiveram-se abaixo de 7,5. O pH afluente foi de $6,88 \pm 0,15$. Mas o provável estabelecimento da biomassa nitrificante no reator, com o consequente consumo de alcalinidade, resultou num decréscimo do pH efluente para $6,28 \pm 0,67$.

O processo de nitrificação é influenciado por fatores ambientais, como pH, alcalinidade, concentração de nitrogênio amoniacal, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, temperatura e compostos inibidores. A nitrificação é evidenciada pelo consumo do $N-NH_4$ e a formação de nitrato no efluente. No reator aeróbio o processo de nitrificação, apesar da adição da APPOz, esteve presente em todas as fases operacionais. No entanto, durante o monitoramento do AeSBR verificou-se que tanto o processo de amonificação quanto o de nitrificação foram incompletos em

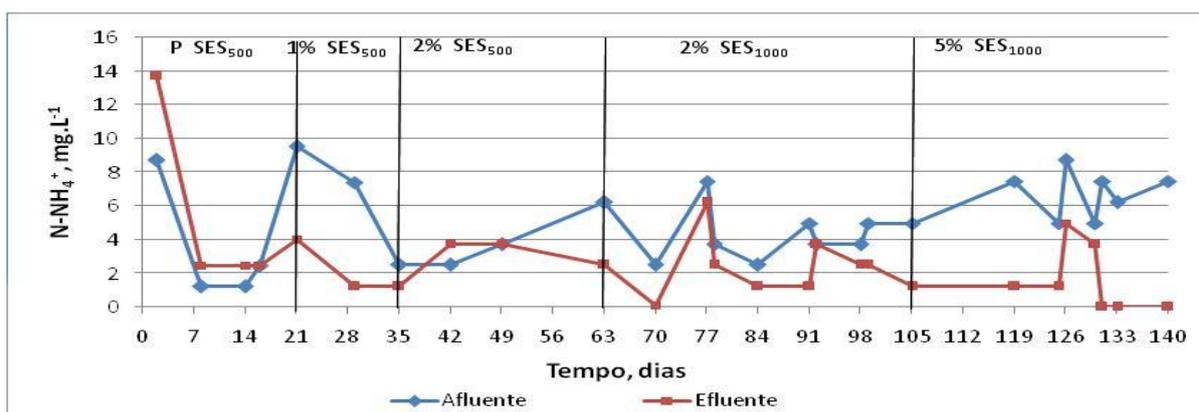
todas as fases operacionais. As Figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam a variação das formas de nitrogênio verificadas durante a operação do sistema com APPOz.

Figura 22 - Concentração de Nitrogênio Orgânico ao longo do tempo no reator



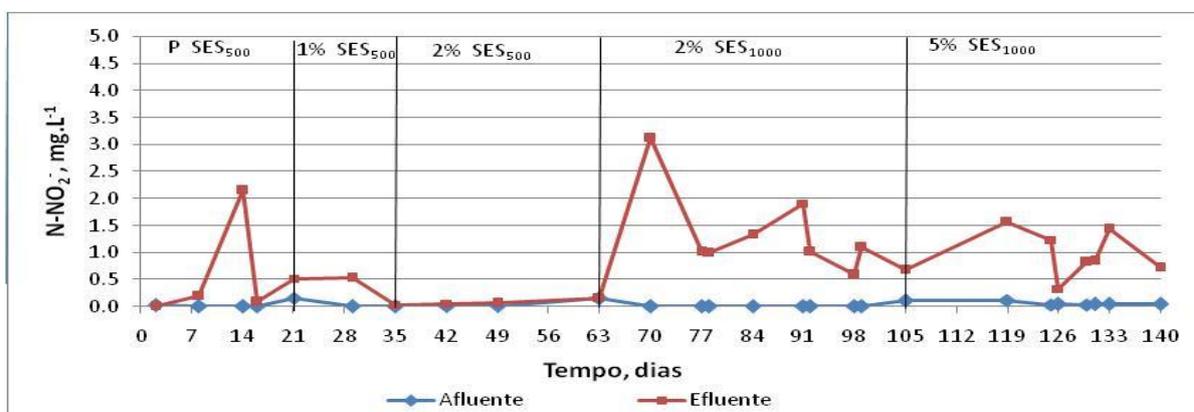
Fonte: Autora, 2013.

Figura 23 - Concentração de Nitrogênio amoniacal ao longo do tempo no reator



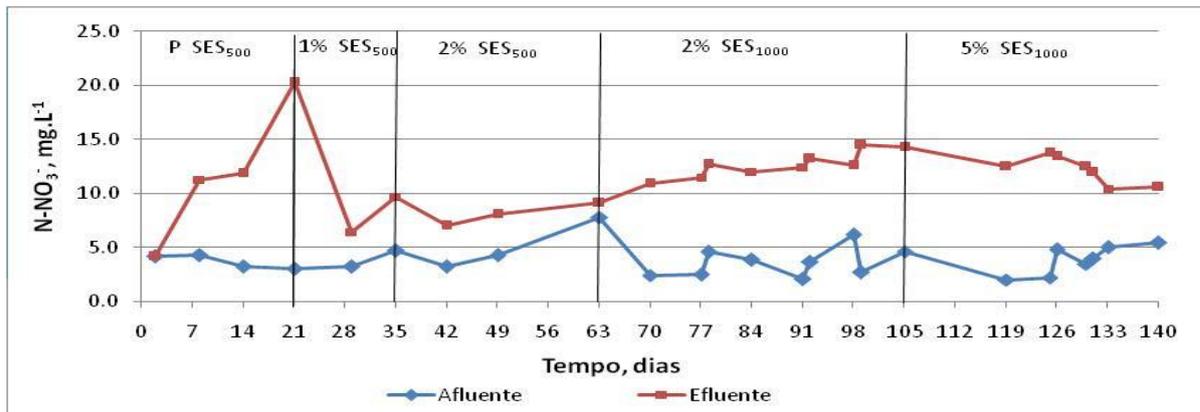
Fonte: Autora, 2013.

Figura 24 - Concentração de Nitrito ao longo do tempo no reator



Fonte: Autora, 2013.

Figura 25 - Concentração de Nitrato ao longo do tempo no reator



Fonte: Autora, 2013.

A Figura 22 apresenta a concentração de nitrogênio orgânico, obtido pela diferença entre o nitrogênio total (N-NTK) e o nitrogênio amoniacal. Na Fase 5 onde foi utilizado os SES₅₀₀ a concentração afluente de N-orgânico era em torno de 35 mgN.L⁻¹, aumentando para cerca de 58 mgN.L⁻¹ quando se duplicou a concentração do SES. Observa-se que houve remoção de orgânico em todas as fases, mas que o processo de amonificação não foi completo, pois ainda se encontrava N-orgânico remanescente no efluente. Na Fase 5 com 1% de APPOz a eficiência de remoção foi de 81%, porém na fase 6 (2% de APPOz+98%SES₅₀₀) essa remoção não foi tão boa, caindo para 58%. Na fase seguinte, quando passou-se a utilizar o SES₁₀₀₀, a eficiência de remoção de N-orgânico aumentou gradativamente, atingindo eficiência média superior a 70%. Na Fase 8 com 5% APPOz+95%SES₁₀₀₀ a remoção de N-orgânico não apresentou alterações permanecendo no mesmo patamar.

Com relação a concentração de nitrogênio amoniacal (Figura 23), durante a operação do reator somente com SES₅₀₀, Fase 4 (2ª partida), observou-se no início da etapa uma maior concentração de nitrogênio amoniacal no efluente quando comparado com o afluente do reator. A medida que o processo de nitrificação se estabelecia, a concentração de N-NH₄⁺ decrescia e a de nitrato aumentava, atingindo no final da fase de partida 20 mgN-NO₃⁻.L⁻¹. Nas fases subseqüentes, 5 e 6, com 1% APPOz + SES₅₀₀ e 2% APPOz + SES₅₀₀, a concentração de nitrato no efluente ficou estável em cerca de 8,1±1,1 mgN-NO₃⁻.L⁻¹ e não houve acúmulo de nitrito, como pode ser observado nas Figuras 24 e 25. No entanto na fase 5, a alcalinidade foi totalmente consumida, podendo o processo de nitrificação ter sido limitado pela baixa alcalinidade.

Nas fases 7 e 8, quando se duplicou a concentração do SES e conseqüentemente a concentração de nitrogênio no afluente, a concentração de nitrato no efluente aumentou mas

também verificou-se acúmulo de nitrito, que foram diminuindo ao longo do tempo (bateladas). Na Fase 4 (partida) verificou-se que a concentração de nitrato aumentava a cada batelada do AeSBR, alcançando no final da fase cerca de $20 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$. Com a adição de 5% de APPOz a concentração de nitrato do efluente decresce, ficando no patamar de $12,1 \pm 1,3 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$.

A presença de nitrogênio amoniacal remanescente e o acúmulo de nitrito observados, mostram que embora a nitrificação estivesse presente, em todas as fases, ela era incompleta. A disponibilidade de alcalinidade e a concentração de oxigênio dissolvido podem ser fatores que limitam o processo de nitrificação.

Como a correlação estequiométrica de consumo de alcalinidade, Van Haandel E Marais (1999) comentam que esta é de $7,14 \text{ mg CaCO}_3/\text{mg.N}_{\text{nitrificado}}$, a Tabela 22 mostra os valores médios da alcalinidade consumida na nitrificação ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}_3$), assim como também, a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de cloretos em cada fase operacional.

Tabela 22 - Valores médios de alcalinidade consumida na nitrificação, concentração de oxigênio dissolvido e cloreto em cada fase operacional

Fase	NO_x Afluente mgN.L^{-1}	NO_x Efluente mgN.L^{-1}	NO_x Nitrificado mgN.L^{-1}	Alc. Cons. $\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	OD $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	CL $\text{mgCl} \cdot \text{L}^{-1}$
4 (100% SES ₅₀₀)	$3,67 \pm 0,64$	$11,9 \pm 6,6$	$8,23 \pm 7,11$	$58,75 \pm 50,73$	$6,59 \pm 0,79$	
5 (1% APPOz+99% SES ₅₀₀)	$3,97 \pm 1,07$	$8,07 \pm 2,3$	$4,10 \pm 1,24$	$29,27 \pm 8,85$		1107 ± 220
6 (2% APPOz+98% SES ₅₀₀)	$5,10 \pm 2,40$	$8,08 \pm 1,05$	$2,98 \pm 1,43$	$21,22 \pm 10,12$		2137 ± 146
7 (2% APPOz+98% SES ₁₀₀₀)	$3,31 \pm 0,91$	$17,48 \pm 2,48$	$14,17 \pm 2,83$	$74,04 \pm 12,63$		2197 ± 161
8 (5% APPOz+95% SES ₁₀₀₀)	$3,89 \pm 1,15$	$13,16 \pm 1,26$	$9,27 \pm 1,78$	$66,17 \pm 12,70$		4532 ± 662

Fonte: Autora, 2013.

Verifica-se pela Tabela 22 que a alcalinidade consumida era próxima à quantidade de alcalinidade afluente, mas, com exceção da Fase 6, todas as demais fases apresentaram alcalinidade remanescente. Esses dados sugerem que, com exceção da Fase 6, a alcalinidade não foi o fator limitante para a incompleta nitrificação observada.

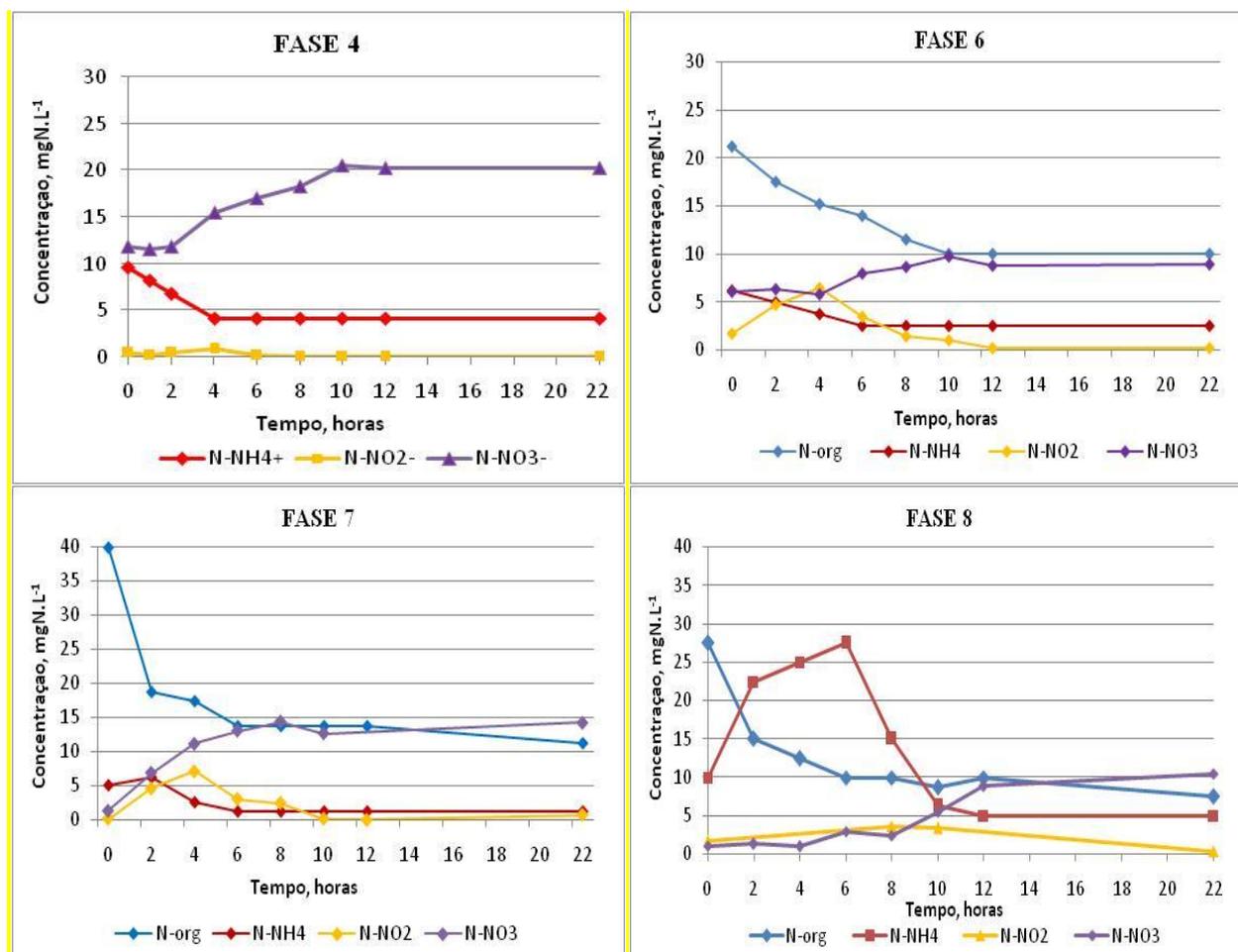
Segundo Surampalli *et al.* (1997) *apud* Callado (2001) a velocidade máxima de nitrificação ocorre em concentrações de OD maiores que 2 mg/L . No entanto se a concentração de OD for menor que $0,5 \text{ mg/L}$ o oxigênio passa a ser limitante diminuindo ou até interrompendo

a nitrificação. Como a concentração de oxigênio no reator era superior a $6 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, o tempo de reação era de 22,0 h, e a alcalinidade disponível não foi limitante, a provável explicação para o acúmulo do nitrito é que as bactérias responsáveis pela oxidação de nitrito para nitrato, ainda não tenham crescido o suficiente para realizar a nitrificação total, ou estavam sofrendo interferência do aumento da salinidade ou de compostos tóxicos devido a adição da APPOz.

Através dos perfis de concentração de decaimento de N-Org e formação de N-NO_3^- no AeSBR, realizados no final das Fases 4, 6, 7 e 8 (Figura 26), quando o reator apresentava valores mais estáveis, foi possível determinar alguns parâmetros cinéticos, de interesse, para entender melhor os processos que ocorreram no reator. Estes parâmetros foram as constantes de primeira ordem de decaimento do N-Org (k_O), e as velocidades médias de decaimento de N-org (r_O) e de formação de N-NO_3^- (r_N). Estes parâmetros cinéticos são empíricos, pois a cinética de nitrificação é complexa.

Observando os perfis temporais da Figura 26 vê-se que no final das Fases 4, 6 e 8 tanto o processo de amonificação quanto o de nitrificação aconteciam nas 10 primeiras horas do tempo de reação do ciclo de cada batelada, permanecendo praticamente constante durante o restante de fase operacional. Já na Fase 7 esses processos ocorreram em apenas 6 horas. Isso indica que o tempo de reação pode ser reduzido de 22 horas para 10 horas.

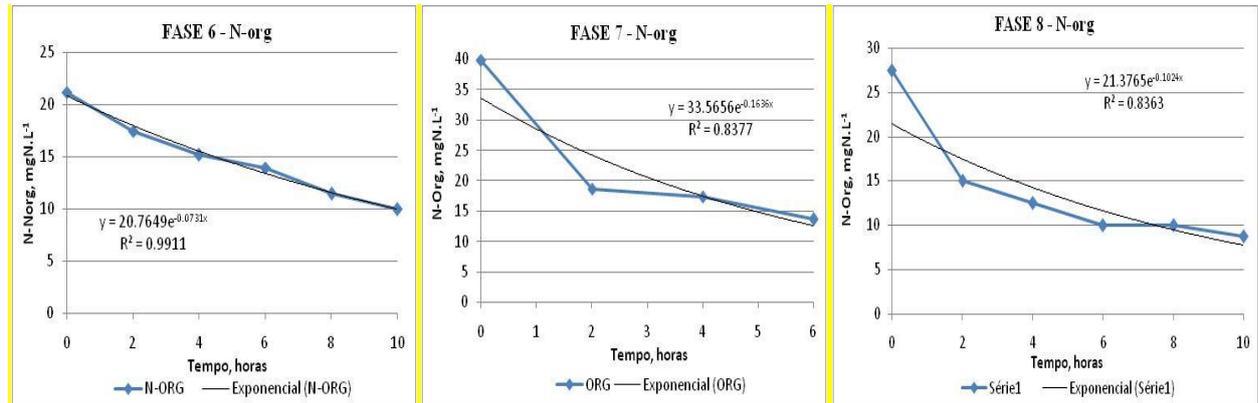
Figura 26 - Perfis da variação das formas de nitrogênio ao longo do tempo na fase de reação



Fonte: Autora, 2013.

Para o cálculo dos coeficientes de decaimento de N-org, os perfis de concentração ao longo do tempo, das Fases 6, 7 e 8, foram ajustados a equações de primeira ordem. Já os perfis de N-NO₃⁻, foram ajustados a uma sigmoideal. As curvas ajustadas e os coeficientes de correlação estão apresentados na Figura 26, e valores cinéticos obtidos estão apresentados na Tabela 23.

Figura 27 - Curvas ajustadas dos perfis temporais de decaimento de N-org



Fonte: Autora, 2013.

Tabela 23 - Valores das constantes e Velocidades de decaimento de N-NH₄⁺ no RSBAe

FASE	k_N h^{-1}	k_N^* $L/mgSV.h$	r_N $mgN-NO_3^-/h$	r_N^* $mgN-NO_3^-/mgSV.h$	STV_{LM} mg/L
6 (2% APPOz+98%SES ₅₀₀)	0,0731	$0,499 \times 10^{-4}$	1,518	$1,037 \times 10^{-3}$	1.464
7 (2% APPOz+98%SES ₁₀₀₀)	0,1636	$0,615 \times 10^{-4}$	5,491	$2,064 \times 10^{-3}$	2.660
8 (5% APPOz+95%SES ₁₀₀₀)	0,1024	$0,371 \times 10^{-4}$	2,189	$0,792 \times 10^{-3}$	2.762

k_N^* = constante específica de primeira ordem de decaimento de N-Org; r_N^* = velocidade específica de decaimento de N-Org

Fonte: Autora, 2013.

Como pode ser observado na Tabela 23, da Fase 6 para a Fase 7 quando se manteve o mesmo percentual de adição de APPOz (2%) e se duplicou a concentração do SES, o k_N , aumentou com o crescimento da biomassa no AeSBR de aproximadamente $0,073 h^{-1}$ a $0,16 h^{-1}$, a constante específica de primeira ordem, k_N^* , também. Da Fase 7 para a Fase 8 quando se aumentou o percentual de adição de APPOz para 5% e se manteve a concentração do SES, o k_N , decresceu mesmo com o crescimento da biomassa de aproximadamente $0,16 h^{-1}$ a $0,10 h^{-1}$, e a constante específica de primeira ordem, k_N^* , também.

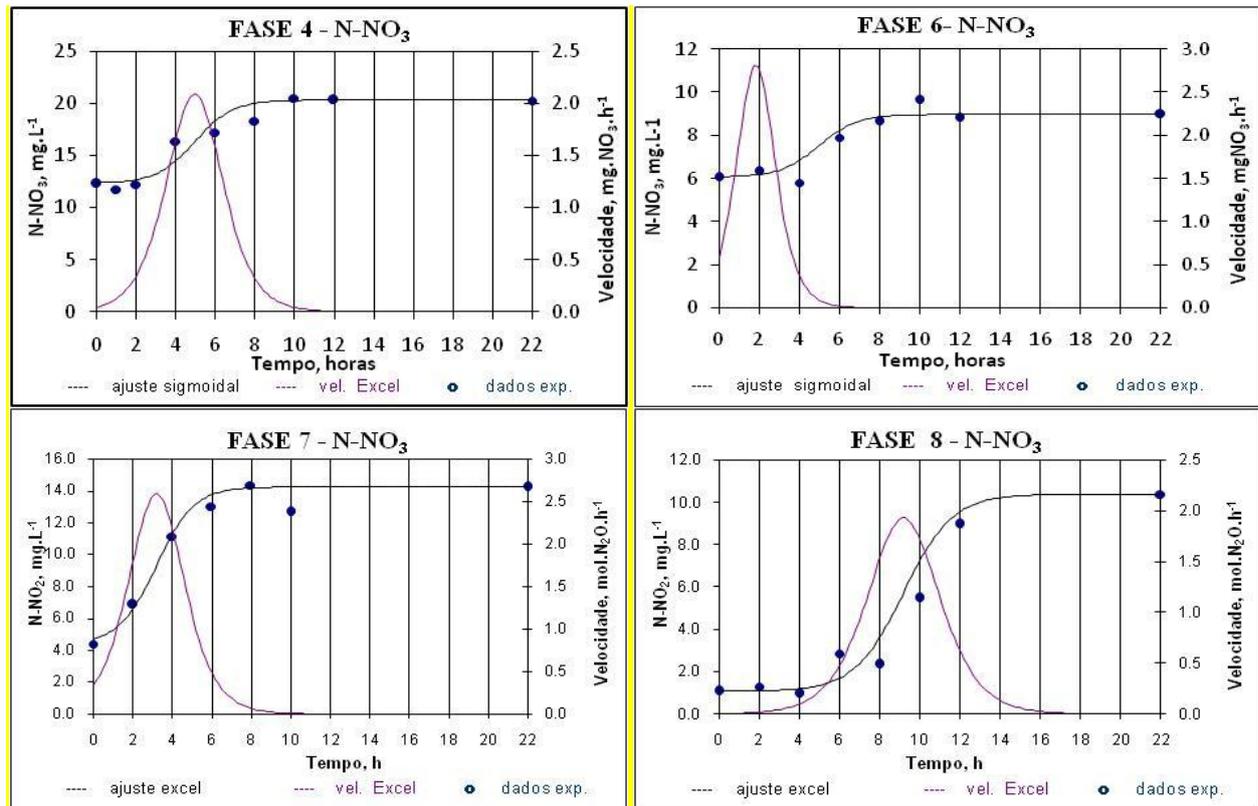
A velocidade de decaimento apresentou comportamento semelhante. O valor de r_N aumentou de $1,52 mgN-NO_3^-/mgSV.h$, na Fase 6 para $5,49 mgN-NO_3^-/h$ na Fase 7, decrescendo para $2,18 mgN-NO_3^-/h$ na Fase 8. A velocidade específica, r_N^* , aumentou de $1,04 \times 10^{-3} mgN-NO_3^-/mgSV.h$ para $2,06 mgN-NO_3^-/mgSV.h$, da Fase 6 para Fase 7, decrescendo para $0,79 mgN-NO_3^-/mgSV.h$ na Fase 8.

Estes resultados permitem sugerir que da Fase 6 para a 7, a velocidade da nitratação aumentou devido ao aumento da biomassa certamente nitrificante no AeRSB. Mas que da Fase 7 para a 8, o aumento da adição de APPOz afetou o processo de nitrificação.

Embora saiba-se que a nitrificação se desenvolve em dois passos sequenciais, onde o primeiro passo, que é a oxidação da amônia a nitrito (nitritação), o segundo passo, que é a oxidação do nitrito a nitrato (nitratação), sendo que para a cinética do processo de nitrificação, o segundo passo tem mais importância para este trabalho, pois a nitrificação se deu de forma incompleta, onde a salinidade pode ter prejudicado as bactérias responsáveis pela oxidação do nitrito a nitrato, visto que os resultados obtidos por Mesquita (2006), mostraram que altas concentrações salinas não provocaram efeitos prejudiciais para as bactérias responsáveis pela conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito, mas com relação as bactérias responsáveis pela transformação do nitrito em nitrato, a salinidade pode ter interferido na atuação dessas bactérias.

Para o cálculo da velocidade do processo de nitratação, os perfis de concentração de N-NO_3^- ao longo do tempo foram ajustados ao modelo logístico (curva sigmoideal). As curvas ajustadas estão apresentadas na Figura 28, e valores cinéticos obtidos estão apresentados na Tabela 24.

Figura 28 - Curvas ajustadas aos perfis temporais de N-NO_3^-



Fonte: Autora, 2013.

Tabela 24 - Valores da velocidade máxima (r_N) de formação de N-NO_3^- no RSBAe

FASE	r_N mgN-NO ₃ ⁻ /h	r_N^* mgN-NO ₃ ⁻ /mgSV.h	STV _{LM} mg/L
4 (100% SES ₅₀₀)	1,994	$8,31 \times 10^{-3}$	740
6 (2% APPOz+98% SES ₅₀₀)	0,761	$0,52 \times 10^{-3}$	1.464
7 (2% APPOz+98% SES ₁₀₀₀)	2,474	$0,93 \times 10^{-3}$	2.660
8 (5% APPOz+95% SES ₁₀₀₀)	1,934	$0,70 \times 10^{-3}$	2.762

r_N^* = velocidade específica máxima de formação de N-NO_3^-

Fonte: Autora, 2013.

Como pode ser observado na Tabela 24, na Fase 4, sem adição de APPOz a velocidade máxima de nitratação foi de 1,99 mgN-NO₃⁻/h enquanto com a velocidade específica foi de $8,31 \times 10^{-3}$ mgN-NO₃⁻/mgSV.h. Na Fase 6 com adição de 2% de APPOz esses valores diminuem consideravelmente, principalmente a velocidade específica. Da Fase 6 para a Fase 7, quando se manteve o mesmo percentual de adição de APPOz (2%) e se duplicou a concentração do SES, o r_N , aumentou com o crescimento da biomassa de aproximadamente 0,76 mgN-NO₃⁻/h para 2,47 mgN-NO₃⁻/h, a velocidade específica, r_N^* , também. Da Fase 7 para a Fase 8 quando se aumentou o percentual de adição de APPOz para 5% e se manteve a concentração do SES, o r_N , decresceu

mesmo com o crescimento da biomassa para 1,93 mgN-NO₃⁻/h, e a constante específica de primeira ordem, r_N^* , caiu para $0,7 \times 10^{-3}$.

Estes resultados permitem sugerir que a adição de APPOz afetou a nitratação, podendo esse efeito ter sido causado pela excessiva salinidade ou devido aos compostos tóxicos e recalcitrante presentes na APPOz, ou ainda uma combinação de ambos.

5.3.5.3 Avaliação da Toxicidade

Como a APPOz contém tanto salinidade elevada quando compostos tóxicos e recalcitrantes, para avaliar se a inibição do processo se deu pela elevada salinidade ou pelos compostos tóxicos presentes, foram feitos ensaios de toxicidade com microcústeos naturais de água salina, a *Artemia salina*. Os resultados dos testes toxicidade para cada fase analisada estão expostos na Tabelas 25.

Tabela 25 - Número de Indivíduos expostos e número de indivíduos mortos em cada fase

Amostra	Concentração	Indivíduos Expostos	Indivíduos Mortos
Controle	0%	29	0
Fase 8 (5% APPOz + 95%SES₁₀₀₀)			
Afluente	10%	29	1
Efluente	10%	29	1
Afluente	40%	30	1
Efluente	40%	28	1
Afluente	70%	30	1
Efluente	70%	30	2
Fase 7 (2% APPOz + 98%SES₅₀₀)			
Afluente	10%	27	2
Efluente	10%	31	0
Afluente	40%	31	0
Efluente	40%	27	0
Afluente	70%	31	2
Efluente	70%	30	0
Fase 6 (2% APPOz + 98%SES₅₀₀)			
Afluente	10%	28	1
Efluente	10%	29	0
Afluente	40%	30	1
Efluente	40%	30	0
Afluente	70%	28	2
Efluente	70%	25	0

Fonte: Autora, 2013.

A partir dos valores expostos na Tabela 25, verifica-se que nos ensaios realizados com a adição de 5% de APPOz o número de indivíduos mortos aumenta. Porém a análise estatística por meio do método de Trimmed Spearman – Karber mostra que não existe letalidade CL_{50} , como pode se observar pelo número de indivíduos mortos, em todas as fases analisadas, não indicando toxicidade para *Artemia salina*. Assim, os resíduos analisados, apesar dos compostos tóxicos presentes na APPOz, não foi tóxico para a *Artemia salina*.

Como *Artemia salina* é um organismo resistente a salinidades e este não sofreu efeito tóxico na presença da mistura APPOz+SES nas proporções estudadas, esses resultados inferem que a inibição do processo biológico aeróbio no AeSRB não foi devido aos efeitos dos compostos tóxicos que estão presentes na APPOz, mas sim devido a salinidade causada pela sua adição no SES.

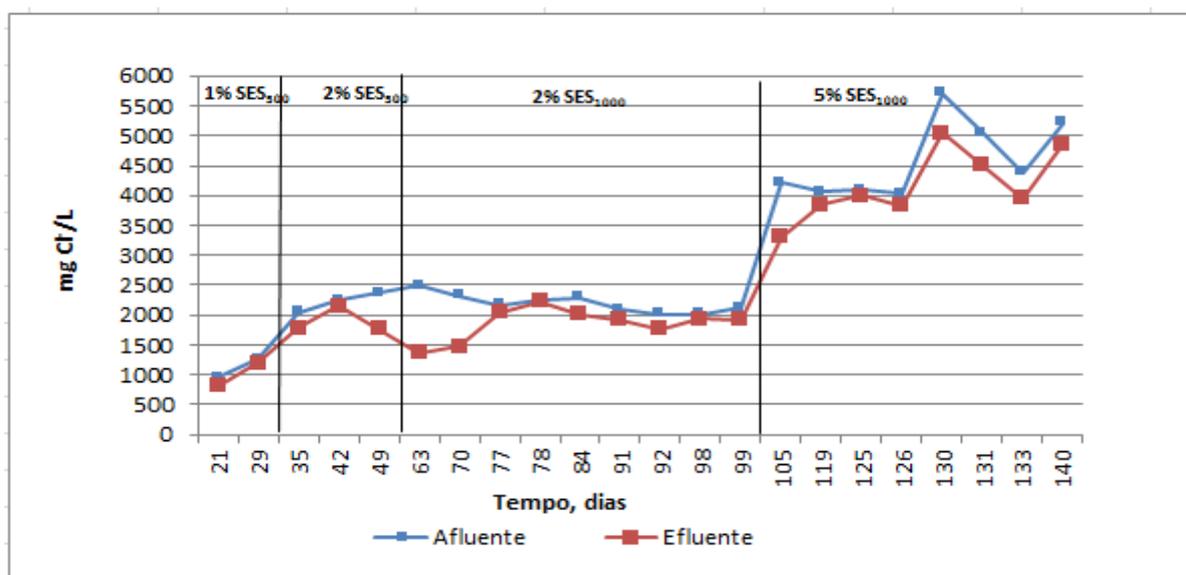
5.3.5.4 Interferência da salinidade

A salinidade foi avaliada pela concentração de cloretos, realizada apenas nas fases contendo água de produção no afluente e efluente do reator. A Figura 29 ilustra a variação da concentração de cloretos ao longo do tempo, onde verifica-se o aumento da salinidade com o aumento do percentual de APPOz adicionada.

No afluente a concentração de cloretos cresceu de 1.107 mgCl⁻/L na Fase 5 (1% de APPOz + 98% SES₅₀₀) para 4.531 mgCl⁻/L na Fase 8 (5% de APPOz + 95% SES₁₀₀₀). No efluente esse aumento foi de 1.005 mgCl⁻/L na Fase 5 para 4.124 mgCl⁻/L na Fase 8. Esses dados mostram que cerca de 9% do cloreto afluente ficava no reator.

Pela Tabela 26 verifica-se que a concentração média de sólidos totais na mistura APPOz+SES variou de 2.595,0 mg/L na Fase 5 a 12.145 mg/L na Fase 8 com adição de 5% de APPOz, enquanto a concentração de sólidos fixos variou de 1.778,0 mg/L a 9.410 mg/L, resultando na relação média entre sólidos fixos e sólidos totais (STF/ST) variando de 0,68 a 0,77 mostrando que os sólidos fixos (sais) predominavam sobre os voláteis (matéria orgânica).

Figura 29 - Variação da concentração de cloretos ao longo do tempo



Fonte: Autora, 2013.

A adição de 1% de APPOz e 99% de SES₅₀₀ resultou em concentração de cloretos de $1107,9 \pm 220$ mgCl/L. A eficiência de remoção de DQO aumentou para 78,5% em 14 ciclos e a adição de APPOz foi aumentada para 2% (2147 ± 137 mgCl/L).

O aumento da concentração de cloretos devida à adição da água de produção foi refletida também na concentração de sólidos no efluente dos reatores, uma vez que os sais são medidos como sólidos fixos, como pode ser constatado na Tabela 26.

Tabela 26 - Concentrações médias de sólidos no afluente e efluente do sistema

Sólidos Totais (mg/L)	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
Fase 4	484,66	±152,73	350,66	±103,27
Fase 5	2.595,0	±134,35	1.966,0	±350,72
Fase 6	4.527,0	±108,89	4.451,0	±997,02
Fase 7	6.447,1	±3.478,0	4.405,7	±762,30
Fase 8	12.145,0	±966,97	11.056,7	±1.459,4
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
Fase 4	498,66	±35,79	238,66	±10,06
Fase 5	766,0	±325,26	549,0	±134,35
Fase 6	1.068,0	±288,49	1.155,0	±436,99
Fase 7	1.575,5	±519,65	1.337,0	±791,92
Fase 8	2.883,8	±1.715,2	1.581,0	±780,80
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	Afluente		Efluente	
	\bar{X}	DP	\bar{X}	DP
Fase 4	46,0	±36,38	112,0	±93,94
Fase 5	1.778,0	±531,74	1.417,0	±216,37
Fase 6	3.459,0	±179,60	3.296,0	±560,02
Fase 7	4.871,5	±570,70	3.244,8	±589,58
Fase 8	9.410,0	±930,83	9.474,0	±1.364,6

Fonte: Autora, 2013.

Comportamento semelhante também foi verificado no efluente, a relação média de STF/ST variou de 0,72 a 0,85, superiores a do afluente, visto que a matéria orgânica era degradada diminuindo os STV.

Para uma melhor avaliação da interferência da salinidade no desempenho de AeSBR, estão apresentados na Tabela 27 os dados de cloretos, remoção de matéria orgânica e do processo de nitrificação do AeSBR em cada fase operacional.

Tabela 27 - Valores médios da concentração de cloretos, remoção de matéria orgânica e do processo de nitrificação do AeSBR em cada fase operacional

FASES	Cloretos (mgCl.L ⁻¹)	Eficiência remoção DQO _B (%)	Eficiência remoção DBO (%)	Eficiência remoção COT (%)	Velocidade específica de amonificação (mgN-amon/mgSV.h)	Velocidade específica de nitratação (mgN-NO ₃ ⁻ /mgSV.h)
4	-	71,5±11,2	-	-	-	-
5	1107±220	78,4±5,6	86,5	-	-	8,31x10 ⁻³
6	2137±146	47,4±14,0	77,5±4,1	55,0	1,037x10 ⁻³	0,52 x10 ⁻³
7	2197±161	60,5±9,0	86,4±2,8	58,3	2,064x10 ⁻³	0,93 x10 ⁻³
8	4532±662	36,3±15,3	89,3±0,3	74,8	0,792x10 ⁻³	0,70 x10 ⁻³

Fonte: Autora, 2013.

Percebe-se pela Tabela 27 que o aumento da salinidade afetou a eficiência de remoção de DQO medida que envolve toda a matéria orgânica presente, mas não interferiu a remoção da matéria orgânica facilmente degradável, medida como DBO, nem na remoção de COT. Verifica-se também que houve interferência tanto no processo de amonificação quanto no de nitrificação.

A adição de 1% de APPOz parece ter estimulado o processo, mas com adição 2% de APPOz e 98% de SES₅₀₀ a eficiência de remoção de DQO_B caiu de 78,4±5,6% para 47±14% e a concentração de STV no licor misto era inferior a 2500 mg/L, valor referenciado por Medeiros *et al.* (2007) para tratamento de resíduos salinos. Passou-se então a utilizar um esgoto sintético com concentração duplicada (SES₁₀₀₀) mantendo-se a mesma salinidade. Ao longo de 14 ciclos a concentração de STV do lodo aumentou para 2660 mg/L e a eficiência média de remoção de DQO_B aumentou para 60±9%. O mesmo foi observado nos processos de amonificação e nitrificação, onde as velocidade específicas aumentaram, da Fase 6 para a 7, com o aumento da concentração de STV, mas mantendo-se a mesma salinidade.

Na fase 8, com o aumento da salinidade de 2197±161 mgCl.L⁻¹ para 4532±662 mgCl.L⁻¹ a eficiência média de remoção de DQO_B caiu para 36,3±15,3%, assim como também as velocidade específicas de amonificação e nitrificação, indicando a inibição dos processos.

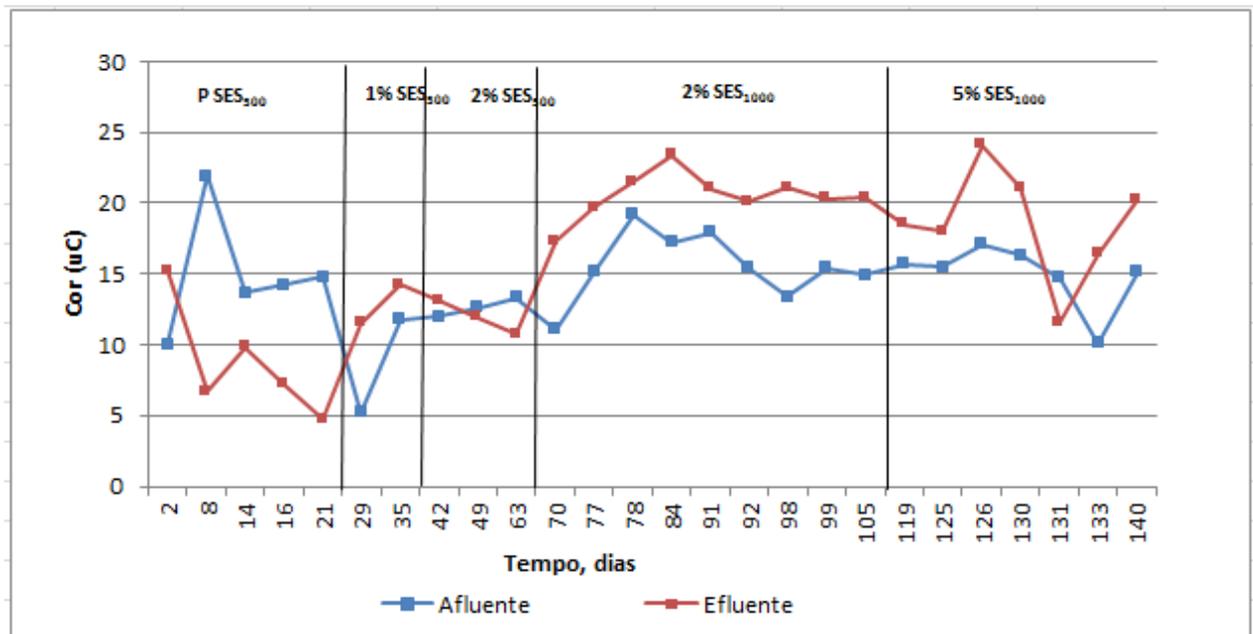
5.3.5.5 Remoção da Cor

As Figuras 30 e 31, apresentam a variação da remoção de cor (aparente e verdadeira) durante a operação dos reatores com APPOz.

Pela Figura 30 verifica-se que o efluente (mistura APPOz + SES) apresentou valores médios de cor verdadeira com pouca variação, de 9,1 uC e 15,51 uC, durante todo o

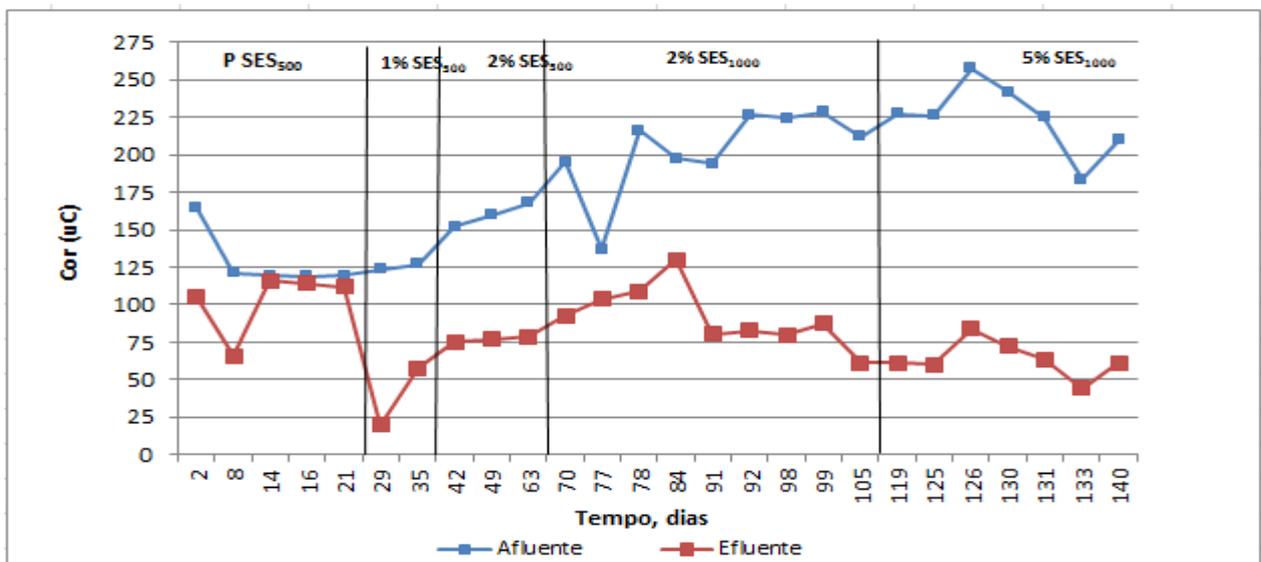
experimento, com valores médios menores que 11 uC na Fase 4 (2ª partida) e nas Fases 5 (1% APPOz + SES₅₀₀) e 6 (2% APPOz + SES₅₀₀), e valores médios de 12,85 uC e 11,9 uC respectivamente, enquanto que na fase 7 (2% APPOz + SES₁₀₀₀) a média ficou em 20,53 uC e 18,55 uC na fase 8 (5% APPOz + SES₁₀₀₀). Na fase 4, quando o reator era operado tratando somente esgoto sanitário sintético a eficiência de remoção de cor verdadeira chegou a 39,8%, quando da adição de APPOz ao sistema a Fase 7, foi a que apresentou uma melhor eficiência de remoção chegando a 24,5%.

Figura 30 - Variação Temporal da Cor verdadeira ao longo do tempo



Fonte: Autora, 2013.

Figura 31 - Variação Temporal da Cor aparente ao longo do tempo



Fonte: Autora, 2013.

Já para cor aparente (Figura 31), o efluente apresentou um valor médio de 99,57 uC na Fase 4 (2ª partida), os outros valores médios ficaram abaixo disso, sendo 38,75 uC na Fase 5 (1% APPOz + SES₅₀₀), 76,8 uC na Fase 6 (2% APPOz + SES₅₀₀), 91,82 uC na Fase 7 (2% APPOz + SES₁₀₀₀) e 63,79 uC na fase 8 (5% APPOz + SES₁₀₀₀). A Fase 4 (2ª partida) apresentou a menor eficiência de remoção, 24%, quando comparada com outras fases, porém a Fase 8 chegou a uma maior eficiência de remoção, 71,6%.

5.3.6 Avaliação da Biomassa do AeSBR

Como já descrito anteriormente, o AeSBR precisou ser inoculado 2 vezes. Em ambas, o lodo de inóculo foi proveniente do sistema de lodo ativado da CINAL (Companhia industrial de Alagoas), porém coletado em duas datas distintas: 11/04/2012 e 23/07/2012. O volume inoculado foi o mesmo, 1,0 L, correspondente a 12,5% do volume útil do reator. A caracterização do lodo de inóculo nas 2 coletas estão apresentados na Tabela 28.

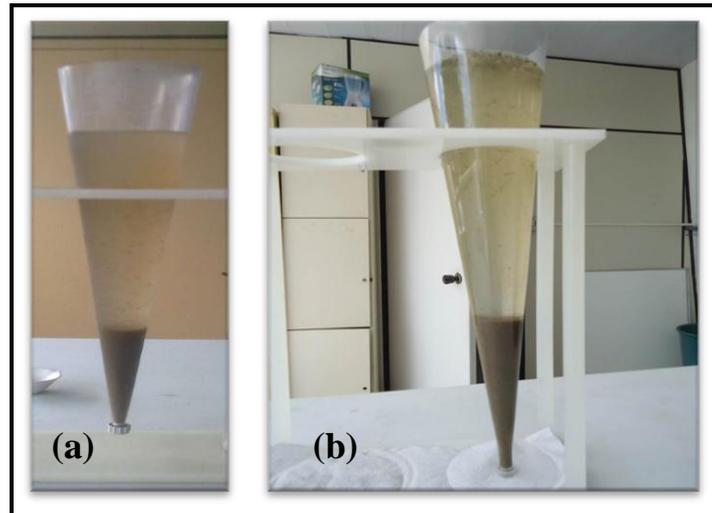
Tabela 28 - Caracterização dos lodos de inóculo

Parâmetros	1ª Coleta	2ª. Coleta
pH	8,46	10,14
Sólidos Totais (mg/L)	3.465	3.120
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	2.570	2.662
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	895	458
Sólidos sedimentáveis (mg/L)	45	70
STV/ST	0,25	0,14

Fonte: Autora, 2013

Pela Tabela 28 verifica-se que o lodo da 1ª coleta apresentou uma maior concentração de sólidos totais de 3.465 mg/L com uma razão entre as concentrações de sólidos voláteis e totais do lodo de inoculo (STV/ST) de 0,25 mostrando que 25% do lodo era orgânico. No lodo da 2ª coleta a concentração de sólidos totais foi de 3.120 mg/L com a razão (STV/ST) foi de 0,14, sendo 14% do lodo orgânico que representa o percentual da massa de microrganismo inoculado no reator. A Figura 32 apresenta a fotografia dos lodos de inóculo.

Figura 32 - (a) Lodo de inoculo da primeira partida; (b) Lodo de inoculo da segunda partida



Fonte: Autora, 2013

Apesar das características do primeiro lodo de inóculo serem melhores, o mesmo flutuou com a adição de 2% APPOz sendo carregado junto com o efluente. A pesquisa foi reiniciada, e conduzida com o lodo da segunda coleta.

A evolução do lodo aeróbio foi acompanhada por análises de sólidos totais, fixos e voláteis e também visualmente por meio da parede de acrílico do reator. A Tabela 29 apresenta a evolução da concentração de sólidos durante a pesquisa.

Tabela 29 - Caracterização do lodo em cada fase de operação do AeSBR

Fase	ST (mg/L)	STV (mg/L)	STF (mg/L)	$\frac{STV_{LM}}{ST_{LM}}$	Altura do lodo sedimentado (cm)
4 (100%SES₅₀₀)	342	240	102	0,70	4,5
5 (1%APPOz+99%SES₅₀₀)	2.578	740	1.838	0,20	3,5
6 (2%APPOz+98%SES₅₀₀)	5.156	1.464	3.692	0,28	3,0
7 (2%APPOz+98%SES₁₀₀₀)	6.162	2.660	3.502	0,43	4,0
8 (5%APPOz+95%SES₁₀₀₀)	10.852	2.762	8.090	0,25	3,0

Fonte: Autora, 2013

Na Tabela 29, observa-se que no final da 2ª partida (fase 4), a concentração de ST, STF e STV no licor misto do AeSBR era respectivamente de 342 mg/L, 102 mg/L e 240 mg/L, com razão entre a concentração de sólidos voláteis e totais no licor misto (STV_{LM}/ST_{LM}) de 0,70, indicativo de lodo com predominância de massa biológica.

Na fase 5 (1% APPOz+99%SES₅₀₀) já com a adição da APPOz ocorreu um decaimento na razão STV_{LM}/ST_{LM} chegando a 0,2, os valores desta relação voltaram a subir nas fases 6 e 7, porém na fase 8, com maior salinidade devido a adição de 5% de APPOz, a concentração ST, STF e STV no licor misto do AeSBR era respectivamente de 10.852 mg/L, 2.762 mg/L e 8.090 mg/L, com razão STV_{LM}/ST_{LM} voltando a decair ficando em 0,25.

Com a finalidade de melhor compreender o comportamento da biomassa frente aos aumentos da adição de APPOz, foram calculadas a taxa específica de utilização do substrato (U) e a relação F/M, cujos resultados estão apresentadas na Tabela 30.

Tabela 30 - Massa de lodo reator, relação F/M e U

Fase	Massa biológica de lodo (mg)	F/M (mgDQO.mg ⁻¹ SV.d ⁻¹)	U (mgDQO.mg ⁻¹ SV.d ⁻¹)
4 (100%SES ₅₀₀)	2.400	1,885±0,081	1,384±0,019
5 (1% APPOz+99%SES ₅₀₀)	7.400	0,652±0,011	0,513±0,002
6 (2% APPOz+98%SES ₅₀₀)	14.640	0,370±0,007	0,180±0,003
7 (2% APPOz+98%SES ₁₀₀₀)	26.600	0,274±0,003	0,166±0,003
8 (5% APPOz+95%SES ₁₀₀₀)	27.620	0,467±0,012	0,161±0,006

Fonte: Autora, 2013

A massa de DQO aplicada em relação à concentração sólidos voláteis (relação F/M) diminuiu com o aumento da biomassa, de 1,885 mgDQO.mg⁻¹SV.d⁻¹ na fase 4 (sem APPOz), para 0,47 mgDQO.mg⁻¹SV.d⁻¹ na Fase com 5% de APPOz, e a taxa de utilização do substrato também diminuiu, indicando que, pelo menos aparentemente, houve queda na atividade microbiana com o aumento do percentual de APPOz adicionado.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados levantados durante a realização dos ensaios de pré-oxidação química com ozônio da água de produção de petróleo, e seu posterior tratamento aeróbio diluído em substrato sintético simulando esgoto sanitário permitem concluir que:

- A AP apresentou características, para os parâmetros analisados, semelhantes aos apresentados na literatura para aquela bacia produtora de petróleo da região de Pilar/AL, porém quando comparado com outras unidades produtoras, esse valores são bem superiores. Com relação ao parâmetro de cloreto que apresentou valor médio de 106 g.L^{-1} , a literatura já descrevia altos valores, no entanto as concentrações encontradas neste trabalho ultrapassam os valores descritos, essa elevação pode esta associada as características das bacias produtoras de petróleo que variam muito de região para região.
- A pré-ozonização de AP apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica medida como DQO de 34,1% para o efluente bruto e de 43,6% para o efluente filtrado. Com relação ao cloreto, observou-se uma diminuição de 25% após a pré-ozonização.
- A relação DBO_5/DQO da AP é muito baixa, no entanto a pré-ozonização aumentou essa relação de 0,068 para 0,153, sendo assim a APPOz um resíduo de difícil degradação.
- Os valores de COT foram muito baixos, tanto para AP bruta quanto a ozonizada. Devido à alta salinidade da AP e a limitação do analisador de COT quanto à salinidade, foi necessário se fazer uma grande diluição podendo assim ter possibilitado um erro analítico. Assim os valores de COT foram utilizados apenas como referência no percentual de remoção de carbono e não como valor real.
- A primeira partida (Fase 1) de AeRBS teve duração de 43 dias (ciclos), apresentando uma eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) de cerca de 82%. Verificada a estabilidade do reator iniciou-se a introdução de APPOz. A adição imediata de 2% de APPOz ao SES_{500} (Fase 2) sem prévia ambientação representou uma carga de choque causando instabilidade ao processo aeróbio e flotação do lodo. Após a etapa de recuperação (Fase 3) somente com SES_{500} , foi observado que o reator não recuperou sua biomassa. Optou-se por fazer uma segunda partida.
- A segunda partida do AeRBS (Fase 4) teve duração de 28 dias (ciclos) e o percentual de adição de APPOz ao SES foi feita de forma gradativa, possibilitando a aclimatação da microbiota aeróbia a diferentes concentrações de cloreto. O AeRBS apresentou eficiência

de remoção de matéria orgânica (DQO), com valores oscilando entre 71%, 78%, 47%, 60% e 36% para as Fases 4 (sem APPOz), 5 (1% APPOz + SES₅₀₀), 6 (2% APPOz + SES₅₀₀), 7 (2% APPOz + SES₁₀₀₀) e 8 (5% APPOz + SES₁₀₀₀) respectivamente. Sendo a salinidade o interferente no processo de remoção de matéria orgânica, a eficiência de remoção na Fase 5 não foi afetada, porém na Fase 6 já com um percentual maior de adição de APPOz ao SES₅₀₀ essa eficiência caiu, optou-se por duplicar a concentração do SES com o intuito de aumentar a disponibilidade da fonte de nutrientes facilmente biodegradável, favorecendo o aumento da remoção de DQO com o aumento do percentual de APPOz.

- O AeRBS apresentou boa eficiência na remoção de DBO₅ apesar da adição de cloreto, com valores variando de 86%, 77%, 86% e 89% para as Fases 5 (1% APPOz + SES₅₀₀), 6 (2% APPOz + SES₅₀₀), 7 (2% APPOz + SES₁₀₀₀) e 8 (5% APPOz + SES₁₀₀₀) respectivamente. A queda na eficiência na Fase 6 certamente foi devida ao aumento de APPOz para 2%, sendo recuperada nas fases seguintes devido a duplicação da concentração de SES que disponibilizou uma maior quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável favorecendo o crescimento da biomassa.
- A relação DQO/DBO₅ para a mistura APPOz + SES (afluente) apresentou valores crescentes, 1,9 (Fase 5), 1,94 (Fase 6), 2,18 (Fase 7) e 2,9 (Fase 8), mostrando que em todas as fases esta relação é inferior a relação 3/1 citada na literatura, ou seja, a mistura APPOz + SES é tida como tratável. Somente na Fase 8 (2,9) o valor se aproximou mais da relação 3/1, isso se deve a uma maior concentração de material recalcitrante provavelmente da APPOz. Já para relação DQO/DBO₅ no efluente apresentou-se distante da relação 3/1, sendo os valores da DBO₅ bem menores que a DQO, elevando muito a relação, restando matéria orgânica mais recalcitrante dificultando a biodegradação.
- Os valores de COT afluente cresceram juntamente com o aumento do percentual de APPOz adicionado e aumento da concentração do SES. A eficiência de remoção do COT apresentou crescimento de 55% na Fase 6 (2% APPOz + SES₅₀₀), 58% na Fase 7 (2% APPOz + SES₁₀₀₀) e 74% na Fase 8 (5% APPOz + SES₁₀₀₀) indicando que a adição de APPOz não prejudicou a eficiência de remoção de COT.
- No AeRBS, o processo de nitrificação, apesar da adição de APPOz, esteve presente em todas as fases operacionais, no entanto, durante o monitoramento do reator, verificou-se que tanto o processo de amonificação quanto o de nitrificação foram incompletos em

todas as fases de operação. Embora a nitrificação não fosse completa a concentração de nitrato no efluente era sempre crescente, acompanhado pelo consumo de alcalinidade.

- Os perfis temporais cinéticos mostraram que tanto o processo de amonificação quanto o de nitrificação aconteciam nas 10 primeiras horas de reação do ciclo de cada batelada, permanecendo praticamente constante durante o restante da fase operacional, porém na Fase 7, esses processos ocorreram em apenas 6 horas.
- O estudo cinético do processo de amonificação mostrou que o decaimento das concentrações de N-org melhor se ajustaram as curvas exponenciais com constante de decaimento K_1 de primeira ordem. Da Fase 6 para a Fase 7 mantendo-se o mesmo percentual de adição de APPOz (2%) e se duplicou a concentração do SES, o valor de k_n aumentou com o crescimento da biomassa no AeRBS de $0,073 \text{ h}^{-1}$ a $0,16 \text{ h}^{-1}$, porém da Fase 7 para a Fase 8 aumentando-se o percentual de adição de APPOz para 5% mantendo-se a concentração do SES o k_n decresceu de $0,16 \text{ h}^{-1}$ a $0,10 \text{ h}^{-1}$ mesmo com o crescimento da biomassa.
- A cinética de nitrificação foi avaliada apenas pela etapa de nitratação, sendo os perfis de concentração de N-NO_3^- ajustados ao modelo logístico (curva sigmoidal). A velocidade máxima e específica de nitratação também sofreram influência quando da adição do percentual de APPOz, apresentando algumas variação.
- A adição de APPOz resultou no aumento gradual de cloretos na mistura APPOz + SES, com valores crescentes de $1.107 \text{ mgCl}^-/\text{L}$ na Fase 5 para $4.531 \text{ mgCl}^-/\text{L}$ a Fase 8. O aumento da salinidade afetou a eficiência de remoção de DQO, mas não interferiu na remoção de DBO_5 nem na remoção de COT. Verificou-se também que houve interferência tanto no processo de amonificação quanto de nitrificação.
- A biomassa presente no reator apresentou baixa taxa de crescimento celular, não tendo sido necessário a descarga do lodo durante todas as fases experimentais.
- A taxa específica de utilização do substrato (U) representada pela biomassa presente no AeRBS caiu (62%) de $1,38 \text{ mgDQO} \cdot \text{mg}^{-1} \text{SV} \cdot \text{d}^{-1}$ na Fase 4 (sem APPOz) para $0,513 \text{ mgDQO} \cdot \text{mg}^{-1} \text{SV} \cdot \text{d}^{-1}$ na Fase 5 (1% APPOz + SES_{500}). Quando se aumentou o percentual de adição de APPOz essa queda foi ainda maior (68%) chegando a $0,161 \text{ mgDQO} \cdot \text{mg}^{-1} \text{SV} \cdot \text{d}^{-1}$ na Fase 8 (5% APPOz + SES_{1000}), demonstrando que a biomassa foi severamente inibida principalmente pelo estresse osmótico causado pela elevada salinidade e não pela toxicidade da APPOz. Essa avaliação foi confirmada com os ensaios toxicológicos com

amostras do afluente e efluente em cada fase que não apresentaram efeito tóxico (letalidade CL_{50} para *Artemia salina*) em nenhuma proporção de APPOz adicionada.

As lacunas encontradas durante a realização desta pesquisa e na análise de seus dados, levam as seguintes recomendações:

- Analisar a AP após diferentes tempos de ozonização;
- Analisar o efeito da salinidade no metabolismo de diferentes inóculos;
- Fazer o acompanhamento da diversificação da biomassa dos reatores em cada fase operacional, através de microscopia óptica de contraste de fase e ensaios de NMP, ou ainda utilizando biologia molecular.

REFERÊNCIAS

AFONSO, M. L. C.; PATZA, M. G. Tratabilidade dos despejos de laticínio por lodo ativado em batelada. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2000.

AHMADUN, F.R. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Revista Química Nova**, v. 27, N°. 5, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, N. C. **Estudo sobre ecologia de *Artemia salina***. 1980. Disponível em: <<http://ambientesaudavelbiologia.worddpres.com/contaminação-das-aguas>>. Acesso em: 20 jan. 2013.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. *Catalysis Today*, v. 53, pp. 51-59. 1999.

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

ATV Manual: **ATV Handbuch Biologische und weitergehende Abwassereinigung 4**. Auflage 1997, Ernst & Sohn, Berlin, Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung e.V. Hennef, 1997.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M.; **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**, São Carlos: RIMA 2003, São Paulo: Intertox, 2003.

BAPTISTA, S. J. **Seleção das Melhores Condições de Biodegradação de Petróleo em Solo Argiloso**. Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural, Programa EQ – ANP. 2003. 178f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

BARROS, T. T. **Degradação Biológica de Água de Produção de Petróleo Utilizando Reatores em Bateladas Sequenciais**. 2009. 125p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Alagoas, 2009.

BASSIN, J. P. **Nitrificação de Efluentes Salinos em Reatores de Leito Móvel com Biofilme e Biorreatores Agitados**. 2008. 210 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008

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

BRASIL. **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.

_____. **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.

_____. **Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, completa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Disponível em <<http://www.saude.mg.gov.br/publicacoes/estatistica-e-informacao-emsaude/residuos-de-servicos>> Acesso em: Mar. 2012.

BRETAS, E. Avaliação Toxicológica da Água Produzida de uma Plataforma off shore de Gás Natural. **Revista Ceciliana**, v. 3, n. 1, p. 50-53, 2011.

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

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

CAMPOS, J. C.; NOBREGA, R.; JUNIOR, G. L. S. **Tratamento de Água de Produção de Petróleo em Reator Biológico de Tipo “ Air-Lift”.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21°. 2001, Rio de Janeiro –RJ, 2001.

CAMPOS, J. L., GARRIDO, J.M., MOSQUERA-CORRAL, A., MÉNDEZ, R., Stability of a nitrifying activated sludge reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, p. 87-92, 2002.

CASTRO, A. B. **Remoção Biológica de Nitrogênio em Efluentes da Indústria Alimentícia utilizando Reator Batelada Sequencial (RBS).** 2003. 180 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2003.

CHAPELLE, F. H. **Ground-Water Microbiology and Geochemistry.** Somerset: John Wiley and Sons, 502p, 1993.

COELHO, M.A.Z. **Modelagem e otimização do processo de nitrificação de efluentes em Reator Batelada Sequencial.** 1998. 210 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro, 1998.

COSTA, C.R.; *et al.* A Toxicidade em ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação. **Revista Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

CSUROS, C., CSUROS, M. Microbiological examination of water and wastewater Lewis Publishers, 1999.

CUNHA, B. M. **Avaliação Ecotoxicológica de Distintos tipos de Efluentes Mediante Ensaio de Toxicidade Aguda Utilizando *Artemia salina* e *Lactuca sativa***. 2011. 80 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

DALMACIJA, B., *et al.* Purification of high salinity wastewater by activated sludge process. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 295-298, 1996.

DIAS, A.; AIRES, C.; SILVA, M.; CATARINO, R.; **Testes de toxicidade em *Artemia salina*: Contaminante (K_2CrO_7) e efluentes químicos (tratado e não tratado)**. Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente. Faro, 2002.

DORNFELD, C. B. *et al.* **Caracterização Ecotoxicológica do Sedimento da Represa do Lobo (Itirapina-Brotas, SP) e seus Tributários**. In: ESPINDOLA, E. L. G., ed. Impactos Ambientais em Recursos Hídricos: Causas e Consequências. Editora Rima. p. 245-259, 2001.

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

FREIRE, D. D. C. & SANT'ANNA JR., G. L. A Proposed Method Modification for the Determination of COD in Saline Water. **Environmental Technology**, v.19, p. 1243-1247, 1998.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE R.; KUBOTA L. T.; DURÁN N.; Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Revista Química Nova**, v. 23, 504, 2000.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. 2007**. 250 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A.; RAMOS, M. L. L. C.; **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB):** São Paulo, 1990.

GOLTERMAN, H. L.; CLYMO, R. S.; OHMSTAD, M. A. M. Methods for physical and chemical analysis of freshwaters. (I.B.P. Handbook 8), **Blackwell Scientific publications**. 2. Ed. 213p 1978.

HANSEN, B.R.; DAVIES, S.R.H. Review of Potencial Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water. **Institution of Chemical Engineers**, v.72, p.176-188, 1994.

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

INGA, T.; UTVIK, R. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2593-2606, 1999.

- INTRASUNGKHA, N., KELLER, J., BLACKALL, L.L. 1999, Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 183-190, 1999.
- JOU, C. G., HUANG, G.. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 463-469. 2003.
- JULIASTUTI, S.R., *et al.* The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1, p. 271-283, 2003.
- KAO, C.M.; WANG, C.C. Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site. **Water Research**, V. 34, n. 13, p. 3413-23, 2000.
- KEITH, L. H.; TELLIARD, W. A. Priority pollutants I: A perspective view. **Environmental Science and technology**, v. 13, p. 416-23, 1979.
- KENNISH, M. J. **Practical handbook of estuarine and marine pollution**. CRC Press, Inc. boca Raton, Flórida, p. 524, 1996.
- KNIE, J.L.W. **Proteção ambiental com testes ecotoxicológicos. Experiências com a análise das águas e dos efluentes no Brasil**. Florianópolis, outubro de 1998. Projeto de Gerenciamento de Recursos Hídricos em Santa Catarina. Fundação do Meio Ambiente (FATMA).
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Revista Química Nova**, v. 30, N°. 1, p. 198-205, 2007.
- MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 289 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2001.
- MEDEIROS, V. A.; FONTOURA, G. A. T; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. **Avaliação do Efeito da Salinidade e da Adição de um Suplemento Nutricional no Tratamento Biológico de um Efluente Industrial Complexo**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23°, ABES, 2007.
- MESQUITA, D. P. B. **Monitorização e Análise de Imagem de um Reator Descontínuo Sequencial de Lamas Ativadas**. 2006. 122f. Dissertação (Mestrado). Universidade do Minho. Escola de Engenharia. 2006.
- MESQUITA, D. P.; COELHO, M. A. Z.; FERREIRA E. C. **Efeito do Sal no Desempenho de um Reator Batelada Sequencial**. In: Congresso Brasileiro de ENGENHARIA QUÍMICA, 26., 2006, Santos, São Paulo, 2006.
- METCALF; EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3. ed., p. 1334, 1991.
- MORAIS, E. B. **Biodegradação de Resíduos Oleosos Provenientes de Refinarias de Petróleo através do Sistema de Biopilhas**. 2005. 140f. Dissertação (Mestrado). Rio Claro, 2005.

- MOURA, F. E., PRASAD, S., LEITE, V. D., MORAIS, C. R. S., SANTANA, K. R. **Estudo da Decomposição Térmica da Mistura de Lodo e Óleo Lubrificante em Reator Aeróbio**. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.
- MOUSSAVI, G.; KHAVANIN, A.; ALIZADEH, R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 175-181, 2009.
- PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro Zero: Uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. **Revista Química Nova**, v. 28, 130. 2005.
- PETROBRÁS, disponível em: <http://www.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Petrobras.html>. Acesso em: jan. de 2012.
- PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2005. 285p.
- RAND. M. C.; GREEMBERG, M. J. & TARAJ, M. A. (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 16th edition, Ed. APHA-AWWA-WPCF, Washington, USA, 1992.
- RIBEIRO, C.M.S.; SANTIAGO, V.M.; RUSSO, C.; ARAUJO, O.A.; **Tratamento de Água de Produção Via Oxidação por Ozônio**. BoI. tee. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 39 (1/4): 101-110, jan./dez. 1996.
- RODRIGUES, R. T. **Inovação tecnológica no tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas**. Escola de Engenharia . In: Prêmio Jovem Cientista – água – fonte de vida, XIX. 2003, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- RUBINO, F.F.; ARAUJO, O.Q.F.; COELHO, M.A.Z. **Remoção Biológica de Nutrientes em Reatores em Batelada Sequencial**. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2º, 2003, Rio de Janeiro, 2003.
- SANTAELLA, S. T.; JUNIOR, F. C. G.; GADELHA, D. A. C.; COSTA, K.O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Revista de Eng. Sanitária Ambiental**, v.14, n.1, p. 139-148, 2009.
- 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.
- SCHNEIDER, E.E. **Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme para Tratamento de Efluente da Indústria do Petróleo, com Posterior Ozonização Acoplada a Carvão Ativado Granular**. 2010. 215f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- SILVA, A. C. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização**. 2006. 181 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro, 2006.

SOUZA, F. B., **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção**. 2009. 132 f. Tese (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

STROMGREN, T.; *et al.* Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. **Mariner Environmental Research**, v.40, n.2, p.147- 169, 1995.

T.G. Tomlinson, A.G. Boon, C.N.A. Trotman, Inhibitors of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal, *J. Appl. Bacteriol.* 29 (1966) 266–291.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations. **Water Research**, v.29, n.7, p.1711-1718, 1995.

THOMAS, J. E. (Org.) **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Intersciência, Petrobrás, 2004.

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

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

VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; CAMPORESTE, E. F. S. **Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA & DESENVOLVIMENTO, 2003. UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. v. 1. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2005. 452p.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Lodos ativados**, vol. 4. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, MG, 428 p. 1997.

VON SPERLING, M.; NETO, C. O. A. JUNIOR, I. V.; FLORENCIO, L. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção: Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água**, (cap 2). PROSAB, 428 p. 2005.

YUN, Z., JUNG, Y.-H. LIM, B.-R. The stability of nitrite nitrification with strong nitrogenous wastewater: effects of organic concentration and microbial diversity. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, p. 89-9, 2004.

ZAGGATO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática. Princípios e Aplicações**. São Paulo: Brasil: Editora Rima, 486p. ISBN – 978-85-7656-136-1. 2008.