

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

FRANCISCO DAS CHAGAS GOMES DA SILVA JUNIOR

**Sistema combinado anaeróbio-aeróbio para remoção de nitrogênio e DQO de
efluente petroquímico**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sandra Tédde Santaella

Versão Corrigida

São Carlos/SP

Abril 2011

FRANCISCO DAS CHAGAS GOMES DA SILVA JÚNIOR

**Sistema combinado anaeróbio-aeróbio para remoção de nitrogênio e DQO de
efluente petroquímico**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências pelo programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientadora: Sandra Tédde Santaella

São Carlos /SP

Abril 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S586s Silva Junior, Francisco das Chagas Gomes da
Sistema combinado anaeróbio-aeróbio para remoção de
nitrogênio e DQO de efluente petroquímico / Francisco das
Chagas Gomes da Silva Junior; orientadora Sandra Tédde
Santaella. -- São Carlos, 2011.

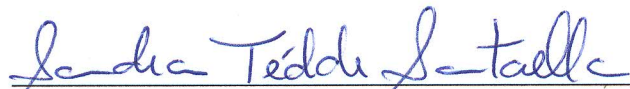
Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área
de Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2011.

1. Efluentes. 2. Toxicidade. 3. Biomassa imobilizada. 4.
Refinarias de petróleo. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Engenheiro FRANCISCO DAS CHAGAS GOMES DA SILVA JÚNIOR.

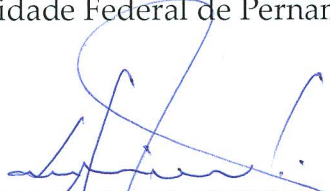
Dissertação defendida e julgada em 29/04/2011 perante a Comissão Julgadora:



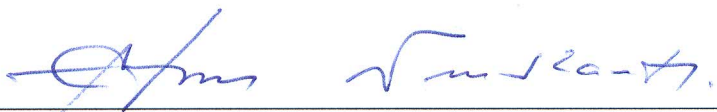
Prof.^a. Associada SANDRA TEDDE SANTAELLA – (Orientadora)
(Universidade Federal do Ceará/UFC) APROVADO



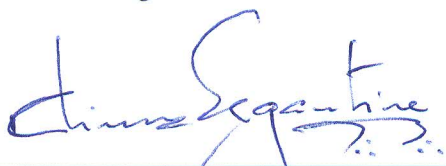
Prof. Dr. MARIO TAKAYUKI KATO
(Universidade Federal de Pernambuco/UFPE) APROVADO



Prof. Titular EUGENIO FORESTI
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO



Prof. Titular EDSON CEZAR WENDLAND
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento.



Prof. Associado PAULO CÉSAR LIMA SEGANTINE
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

À memória de minha avó e à
minha querida mãe por todo apoio,
carinho e amor sem fronteiras.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Meu agradecimento mais que especial a amiga e orientadora, Sandra Tédde Santaella. Obrigado Sandra por ter acreditado em mim. Obrigado pelo carinho, amizade e ensinamentos durante a iniciação científica, mestrado e nesses anos de convivência.

Aos professores Eugênio Foresti e Mário Kato por aceitarem participar da banca examinadora.

À Sá e Pavi, secretárias da pós-graduação em Hidráulica e Sanemanto, pela imensa ajuda.

À professora Regine Limaverde por ter cedido seu laboratório (LMAP/LABOMAR-UFC) e pessoal para realização das análises microbiológicas.

À professora Letícia Lotufo por ter cedido seu laboratório (ECOTOX/LABOMAR-UFC) para realização dos ensaios de toxicologia.

Ao pesquisador Renato Carrhá por ter cedido seu laboratório (LVRB/EMBRAPA) para a realização de análises complementares para esta pesquisa e pela ajuda com o abstract.

À minha mãe pelo carinho, amor e compreensão. Obrigado por sempre apoiar minhas caminhadas pelas estradas da vida.

À Kariny Rodrigues. Obrigado pela paciência, amor e carinho. Você, sem dúvida, foi inspiração e porto seguro para que eu terminasse tranquilamente esse mestrado.

Aos meus irmãos Kleber, Klécio e à minha irmã Janaína Karla.

À Rosa Maria Lucena. Obrigado pela amizade e carinho. Você é um exemplo de humildade.

Aos amigos de laboratório Willame, Paulo, Leonardo, Ítalo, Guto, Socorro e Laldiane.

À Thalita e Mariany. Vocês foram meus dois braços durante esta pesquisa. Obrigado meninas, os dias de trabalho foram mais agradáveis com vocês por perto e essa vitória é nossa.

Aos amigos e amigas do ECOTOX. Obrigado a todos por nos ajudar com os ensaios de toxicidade e por todo o carinho e amizade.

Obrigado Fábio Roger, sem você as minhas análises de microbiologia seriam utopias.

Aos amigos e amigas do LECA. Obrigado Andréa pelo carinho e amizade.

Aos meus amigos de São Carlos, Daniel, Álvaro, Felipe, Romualdo, Rafael, Thiago. Tenho certeza que durante o mestrado nos tornamos, além de amigos, verdadeiros irmãos.

À turma de 2009 do mestrado em Hidráulica e Saneamento. Valeu pela união!

Aos amigos com os quais dividi moradia em São Carlos, Michael e Rérisson. Vocês são verdadeiros irmãos, obrigado pelos ensinamentos que levarei para toda a minha vida. Obrigado pelos bons momentos e companheirismo na república Rapadura.

Ao meu amigo Davi Gadelha. Davi, só tenho que agradecer por sua amizade. Você é uma figura e mais que isso, é um verdadeiro irmão.

À CAPES pela bolsa concedida.

À LUBNOR (Petrobras) – Lubrificantes e derivados de petróleo do Nordeste, por ter cedido o efluente para esta pesquisa.

Ao CNPq pelo auxílio à pesquisa através do Edital Universal MCT/CNPq 14/2009-processo 477481/2009-4.

À FUNCAP pelo auxílio à pesquisa através do Edital FUNCAP 05/2009 processo 174.01.00/09.

À rede RECUPETRO/RELINE.

À Escola de Engenharia de São Carlos – EESC.

*“Eu sou de uma terra que o povo padece
Mas não esmorece e procura vencer.
Da terra querida, que a linda cabocla
De riso na boca zomba no sofrer
Não nego meu sangue, não nego meu nome
Olho para a fome, pergunto o que há?
Eu sou brasileiro, filho do Nordeste,
Sou cabra da Peste, sou do Ceará.”*

Patativa do Assaré

RESUMO

SILVA JR., F.C.G. Sistema combinado anaeróbio-aeróbio para remoção de nitrogênio e DQO de efluente petroquímico. Dissertação (Mestrado) – Escola da Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

A proposta desta pesquisa foi avaliar a utilização de um sistema combinado de filtro anaeróbio (FAN) com filtro aeróbio (FAE) submerso ligados em série, ambos usando espuma de poliuretano como meio suporte e com fluxo ascendente, como alternativa para remoção matéria orgânica (DQO) e compostos nitrogenados em efluentes de refinarias de petróleo, além da redução da toxicidade do efluente ao micro crustáceo *Mysidopsis juniae*. O experimento durou 324 dias e foi dividido em duas etapas. Inicialmente, o sistema foi operado por 129 dias sem recirculação entre os filtros e nesta etapa houve acréscimo de 12% nas concentrações de amônia no FAN e remoção de 80% no FAE. Quando se usou bicarbonato de sódio para alcalinizar o afluente ao sistema para manter o pH no FAE na neutralidade e alcalinidade acima de 107 mgCaCO₃/L, pôde-se alcançar remoções de amônia próxima a 100%. Quanto à remoção de DQO, o filtro anaeróbio removeu 40% e o aeróbio 65%. Em síntese, na primeira etapa o sistema removeu 80% de DQO, 89% de amônia e 35% de nitrogênio. A segunda etapa durou 195 dias e houve recirculação do efluente do filtro aeróbio para o filtro anaeróbio. Nesta etapa, o pH foi mantido na neutralidade e a recirculação foi feita de duas formas. A primeira com recirculação direta entre os filtros a uma razão (R) de reciclo de 2,0 resultou em 43% de remoção de amônia no FAN e 97% no FAE e com esta forma de reciclo houve 62,6% de remoção de nitrogênio total no sistema. A segunda forma de recirculação foi direcionar parte do efluente do filtro aeróbio ao reservatório do afluente ao sistema com R igual a 1,0 resultando em produção de amônia no FAN em 10% e remoção no FAE de, aproximadamente, 100%. Independentemente da forma de recirculação a remoção de DQO foi de 67% e 56% no filtro anaeróbio e aeróbio, respectivamente. A remoção de nitratos no FAN foi de 93% e foi independente da forma de reciclo. Houve 42,5% de remoção de nitrogênio no sistema. Na segunda etapa obtiveram-se as melhores remoções de DQO, amônia e nitrogênio, porém, tanto o afluente quanto o efluente final apresentou CL₅₀ de 0,83% ao microcrustáceo *M. juniae*, assim, ambas as formas do efluente estão em desacordo com a resolução CONAMA 357/05. Os gêneros *Aeromonas*, *Serratia* e *Pseudomonas* foram dominantes no FAE ao fim da pesquisa.

Palavras – chave: Efluente, toxicidade, biomassa imobilizada, refinarias de petróleo.

ABSTRACT

SILVA JR., F.C.G; Use of a combined anaerobic-aerobic system to remove nitrogen and COD petrochemical effluent. Msc.Dissertation, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

The purpose of this study was to evaluate the use of a combined system comprised of an anaerobic filter (ANF) and a submerged aerobic filter (SAF) connected in series, both using polyurethane foam as support media and operated in a upflow mode, as an alternative for removing organic matter (COD) and nitrogen compounds in effluents from oil refineries, as well as reducing effluent toxicity to micro crustacean *Mysidopsis juniae*. The experiment lasted 324 days and was divided into two stages. Initially, the system was operated for 129 days without recirculation between the filters. During this stage, there was an increase of 12% on the ammonia content in the ANF followed by a removal of 80% in the SAF. When sodium bicarbonate was used to alkalize the influent to maintain the pH in the ANF close to neutral and alkalinity above 107 mgCaCO₃/L, the removal efficiency of ammonia reached values close to 100%. Regarding to COD removal, the ANF removed 40% and SAF removed 65%. In summary, in the first stage of the research the system removed 80% of COD, 89% of ammonia and 35% of nitrogen. The second stage lasted 195 days and there was a recirculation line from the SAF to the ANF. In this step, the pH was maintained close to neutral and recirculation was done in two different ways. In the first, the recirculation flow was conducted from the SAF direct to the ANF at a rate of 2.0, which resulted in 43% removal of ammonia in the ANF and 97% in the SAF. Moreover, with this form of recycling 62.6% of the total nitrogen was removed from the system. The second way was to direct part of the effluent of the SAF to the tank that contained the influent of the ANF. In this case, the recirculation rate was 1.0, and resulted in a production of 10% of ammonia in the ANF and removal of approximately 100% in the SAF. Independently of the way used for recirculation, the COD removal efficiencies was 67% and 56% in ANF and SAF, respectively. The removal of nitrate in the ANF was 93% and was independent of the form of recycling. There was a 42.5% removal of nitrogen in the system. In the second stage occurred the best removals of COD, ammonia and nitrogen. However, both the affluent and the effluent had LC₅₀ of 0.83% to microcrustacean *M. juniae*. Therefore, both forms of the effluent are in disagreement with the Brazilian law "Resolução CONAMA 357/05". The *Aeromonas*, *Serratia* and *Pseudomonas* were dominant in the SAF at the end of research.

Key-words: effluent, toxicity, immobilized biomass, oil refineries.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 3.1 – Composição média do petróleo. (MESQUITA, 2006).-----	18
Figura 3.2 – Fluxograma típico de tratamento de efluentes petroquímicos (SIEMENS, 2010).-----	20
Figura 3.3- Redução biológica de nitrato a nitrogênio gasoso. (TAKAYA ,2002).-----	33
Figura 4.1 – Desenho esquemático (à esq.) e fotografia (à dir.) dos filtros anaeróbio-aeróbio utilizados na pesquisa.-----	39
Figura 4.2 – Meio suporte usado nos filtros anaeróbio e aeróbio para fixar as bactérias.---	40
Gráfico 4.1 – Remoção de nitrogênio em função da razão de reciclo entre os reatores.-----	45
Figura 4.4 – Esquema do procedimento de identificação bioquímica das bactérias presentes no tanque de aeração do filtro aeróbio.-----	47
Figura 4.5 – Organismo teste <i>Mysidopsis juniae</i> . (BADARÓ-PEDROSO, 1993).-----	48
Figura 4.6 – Desenho esquemático do ensaio toxicológico para obtenção da CL50.-----	49
Gráfico 5.2 – Alcalinidade afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.-----	52
Gráfico 5.3 – pH afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa de operação.-----	52
Gráfico 5.4 –DQO afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.---	53
Gráfico 5.5 – Concentrações de amônia afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.-----	55
Gráfico 5.6 – Concentrações de nitrato afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.-----	56
Gráfico 5.7 – Concentrações de N-NTK afluente e efluente dos filtros biológicos durante a primeira etapa da pesquisa.-----	57
Gráfico 5.8 – Concentrações de Nitrogênio orgânico no afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.-----	57
Gráfico 5.9 – Concentrações de Nitrogênio afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa. -----	58
Gráfico 5.10 – Variação da alcalinidade afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa. -----	59
Gráfico 5.11 – Variação do pH afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa. -----	60
Gráfico 5.12 – Concentrações de DQO afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa. -----	61

Gráfico 5.13 – Taxa de produção diária de biogás no FAN durante a segunda etapa da pesquisa. -----	61
Gráfico 5.14 – Concentrações de amônia afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa. -----	62
Gráfico 5.15 – Concentrações de nitrato afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa. -----	64
Gráfico 5.16 – Concentrações de N-NTK no afluente e efluente dos reatores durante a segunda etapa da pesquisa. -----	65
Gráfico 5.17 – Concentrações de N-Norg no afluente e efluente dos reatores durante a segunda etapa da pesquisa. -----	66
Gráfico 5.18 – Concentrações de Nitrogênio afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa. -----	66
Gráfico 5.19 – Identificação das espécies bacterianas isoladas no tanque de aeração do FAE no início da pesquisa. -----	67
Gráfico 5.20 – Identificação das espécies bacterianas isoladas no tanque de aeração do FAE no final da pesquisa. -----	68
Gráfico 5.21 – Concentração letal a 50% dos organismos-teste em 96 horas durante a primeira. -----	69
Gráfico 5.22 – Concentrações de DQO afluente e efluente do sistema ao fim da pesquisa.	71
Gráfico 5.23 – Concentrações de amônia afluente e efluente do sistema ao fim da pesquisa. -----	72
Gráfico 5.24 – Concentrações de nitrogênio afluente e efluente do sistema ao fim da pesquisa. -----	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Alguns subprodutos obtidos nas refinarias de petróleo. -----	18
Tabela 3.2 – Valores médios de DQO obtidos em pesquisas com efluente petroquímico. -----	28
Tabela 3.3 – Influência da concentração de oxigênio dissolvido na nitrificação. -----	31
Tabela 3.4 - Valores de pH que influenciam o processo de nitrificação. -----	32
Tabela 4.1 – Nutrientes utilizados na composição do afluente sintético ao sistema.-----	41
Tabela 4.2 – Elementos - traço utilizados na composição do afluente sintético ao sistema.-----	41
Tabela 4.3 – Condições operacionais dos biofiltros em cada etapa da pesquisa.-----	41
Tabela 4.4 – Variáveis, métodos e frequência durante o monitoramento do sistema.-----	42
Tabela 5.1- Características físico-químicas do afluente ao sistema durante a primeira etapa.-----	44
Tabela 5.2 – Concentrações de DQO afluente e efluente dos biofiltros.-----	50
Tabela 5.3- Características físico-químicas do afluente ao sistema durante a segunda etapa.-----	58
Tabela 5.4 – Valores da CL50 – 96h do afluente e efluente do sistema durante a segunda etapa da pesquisa. -----	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Principal	17
2.2 Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Origem e características dos efluentes de refinarias de petróleo	18
3.2 Tratamentos aplicados aos efluentes petroquímicos	19
3.2.1 <i>Tratamento biológico de efluentes petroquímicos</i>	21
3.3 Reatores com biomassa imobilizada	24
3.3.1 <i>Filtro biológico anaeróbio</i>	25
3.3.2 <i>Filtros biológicos aerados submersos</i>	26
3.3.3 <i>Sistema combinado anaeróbio – aeróbio</i>	27
3.4 <i>Matéria orgânica (DQO)</i>	27
3.5 <i>Nitrogênio e suas formas</i>	28
3.5.1 <i>Remoção biológica de nitrogênio amoniacal</i>	29
3.5.2 <i>Nitrificação autotrófica</i>	30
3.5.3 <i>Fatores que afetam a nitrificação</i>	31
3.5.4 <i>Desnitrificação anaeróbia heterotrófica</i>	33
3.5.5 <i>Fatores que afetam a desnitrificação</i>	34
3.5.6 <i>Novos bioprocessos para remover nitrogênio</i>	34
3.6 Ecotoxicidade do efluente de refinarias de petróleo	35
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 Água residuária utilizada na pesquisa	38
4.1.1 <i>Descrições do sistema de tratamento de efluentes da refinaria estudada</i>	38
4.2 Aparato experimental	39
4.2.1 <i>Filtros anaeróbio-aeróbio</i>	40
4.2.2 <i>Meio suporte</i>	40
4.3 Inoculação dos reatores	41
4.4 Partida do sistema	42
4.5 Operação do sistema	42

4.6 Variáveis monitoradas-----	43
4.7 Análise estatística-----	44
4.8 Eficiência de remoção de nitrogênio -----	44
4.9 Recirculação-----	45
4.10 Identificação das bactérias no FAE-----	46
4.11 Toxicidade do efluente ao microrganismo marinho-----	47
4.11.1 Procedimento-----	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	50
5.1 Etapa I - Nitrificação-----	50
5.1.1 Caracterização do afluente ao sistema na primeira etapa da pesquisa-----	50
5.1.2 Temperatura, oxigênio, alcalinidade e pH-----	50
5.1.3 Remoção de matéria orgânica (DQO) e produção de biogás-----	53
5.1.4 Remoção de amônia ($N-NH_4^+$)-----	54
5.1.5 Nitrito e nitrato-----	56
5.1.6 Remoção de nitrogênio total-----	57
5.2 Etapa II - Desnitrificação -----	58
5.2.1 Caracterização do afluente ao sistema na segunda etapa da pesquisa-----	58
5.2.2 Temperatura, oxigênio, alcalinidade e pH-----	59
5.2.3 Remoção de matéria orgânica (DQO) e produção de biogás-----	60
5.2.4 Remoção de nitrogênio amoniacal -----	62
5.2.5 Nitrito e nitrato-----	64
5.2.6 Remoção de nitrogênio total -----	65
5.3 Identificação bacteriana-----	67
5.4 Ecotoxicidade -----	69
5.5 Avaliação global do sistema -----	71
6. CONCLUSÕES-----	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	76

1. INTRODUÇÃO

A água é amplamente usada nos processos industriais, que exploram esse recurso natural para seus fins produtivos e a contamina com os mais diversos compostos. Após não ser mais servível, são chamadas de efluentes ou águas residuárias e por fim, descartadas em corpos receptores seja solo ou corpos d'água. Ao se falar em lançamento de efluentes em corpos hídricos, há a preocupação dos impactos que tal despejo pode causar à fauna e à flora dos ambientes aquáticos, por terem reflexo direto ou indireto no bem estar do homem. Não importa a origem do efluente seja sanitário ou industrial, todos devem ser tratados e seus contaminantes reduzidos aos limites permitidos pela legislação ambiental vigente e só então, serem descartados. O ideal é a redução da geração dessas águas contaminadas tanto para minimizar a exploração do recurso natural, no caso a água, quanto para diminuir os custos com a remediação.

Entre os efluentes responsáveis pela poluição marinha, os oriundos da atividade petrolífera são preocupantes, principalmente pelo fato de a maioria das refinarias de petróleo encontrar-se em regiões costeiras. Por exemplo, no Brasil, das onze refinarias da Petrobras, quatro estão em regiões costeiras (PETROBRAS, 2011) e isso tem direcionado os pesquisadores a procurar soluções para o tratamento desses efluentes antes do descarte.

Com o refino do petróleo, as indústrias petrolíferas consomem grandes volumes de água e geram grandes quantidades de efluentes com alto potencial poluidor, oriundo de frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e, também, compostos organoclorados provenientes das águas de resfriamento utilizadas no processo industrial (STEPNOWSKI et al., 2002). A fração aromática é a mais tóxica e recalcitrante, composta principalmente por hidrocarbonetos poliaromáticos (REDDY; QUINN, 1999). Segundo Alva-Argáez, Kokossis e Smith (2007), essas águas residuárias são geralmente alcalinas e possuem concentrações elevadas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de demanda química de oxigênio (DQO), porém, há pesquisas com efluentes petroquímicos em que essa afirmação não é verdadeira, cita-se como exemplo Santaella et al. (2009). Em adição à toxicidade desse efluente, tem-se a presença de amônia, livre ou ionizada, que, juntamente com o nitrato, formam as principais fontes de nitrogênio no meio aquático causando inúmeros problemas, por exemplo, a produção de nitrato (nitrificação), que retira oxigênio dissolvido do meio, provocando depleção que pode levar organismos aeróbios à morte. O excesso de nitrogênio também pode

causar o *bloom* de algas e de macrófitas (CUTROFELLO; DURANT, 2007) além da eutrofização dos corpos hídricos. Segundo Källqvist e Stvenson (2003), apesar de ser fonte de nitrogênio para muitas algas, a amônia no ambiente marinho, em concentrações tão pequenas quanto $71\mu\text{M}$, é tóxica para algumas espécies de algas verdes.

Como alternativa aos tratamentos físico-químicos de efluentes petroquímicos têm-se os tratamentos biológicos, incluindo-se os que visam remover nitrogênio dos efluentes que utilizam comumente bactérias nitrificantes e desnitrificantes. A remoção de nitrogênio via nitrito envolve uma etapa aeróbia e outra anaeróbia. Na primeira, em ambiente anóxico, têm-se a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitratos (nitrificação) e na segunda, em ambiente anaeróbio, ocorre redução dos nitratos a gás nitrogênio (desnitrificação). Diversas configurações de reatores sugeriram com essa concepção, entre elas, os filtros anaeróbios e aeróbios. O primeiro, com o objetivo de diminuir a carga orgânica do efluente e promover a desnitrificação, o segundo com o objetivo de promover a nitrificação. Normalmente usa-se reator aeróbio como pós-tratamento do efluente do anaeróbio, essa combinação traz vantagens ao processo de nitrificação que ocorre pela ação de bactérias autótrofas aeróbias que exigem concentrações mínimas de matéria orgânica. Combinando-se as vantagens e desvantagens de cada filtro, pode-se gerar um efluente final com menos DQO e nitrogênio e que se enquadre no exigido pelas legislações ambientais.

O tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas pode ser realizado com mais eficiência através de sistemas de tratamento combinado aeróbio e anaeróbio (WANG; ZHENG, 1999; O'NEILL *et al.*, 2000). Neste contexto, esta pesquisa foi concebida para oferecer mais uma alternativa biológica ao tratamento físico-químico aplicado em efluentes de refinarias e, além disso, combinar as vantagens do processo anaeróbio com o aeróbio para promover a remoção de matéria orgânica, amônia e nitrogênio desses efluentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Principal

O objetivo desta pesquisa foi avaliar, em escala laboratorial, o desempenho de um sistema de tratamento biológico composto por um filtro anaeróbio e um aeróbio, combinados em série, para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluentes petroquímicos.

2.2 Específicos

1. Avaliar o desempenho de cada filtro através do monitoramento temporal da remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal.
2. Identificar a população microbiana, no filtro aeróbio, no início e no fim da pesquisa.
3. Avaliar a ecotoxicidade do afluente e do efluente do sistema ao microcrustáceo *Mysidopsis Juniae*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Origem e características dos efluentes de refinarias de petróleo

O petróleo em seu estado natural possui pouca aplicação, porém, quando refinado, fornece subprodutos de grande valor comercial (Tabela 3.1). A separação e a transformação do óleo cru em derivados consome grandes volumes de água (DOLD, 1989) e gera efluentes contendo diversos poluentes como enxofre, nitrogênio, hidrocarbonetos, compostos orgânicos aromáticos e metais pesados, além de níquel, vanádio, zinco, cobalto, molibdênio, ferro, cromo e chumbo (WAKE, 2005). A Figura 3.1 mostra a composição típica do petróleo.

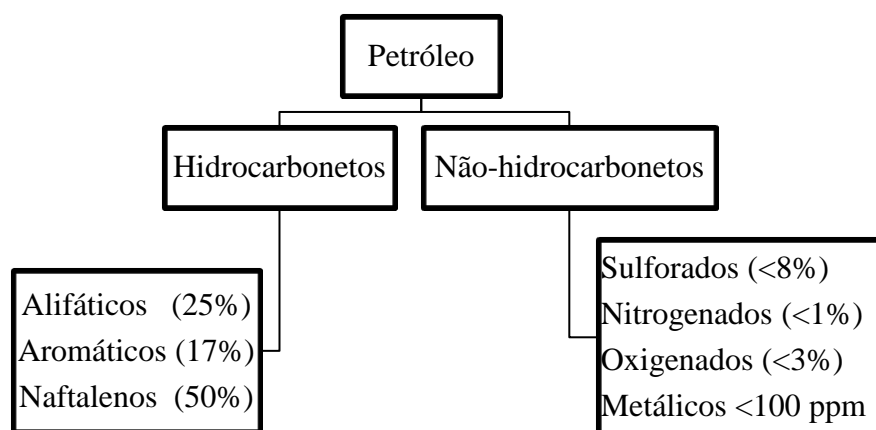


Figura 3.1 – Composição média do petróleo. (Fonte: MESQUITA, 2006)

Tabela 3.1 – Alguns subprodutos obtidos nas refinarias de petróleo.

Subproduto do refino	Faixa de hidrocarbonetos	Do petróleo cru (%)
Gasolina	C ₅ -C ₁₀	27
Querosene	C ₁₁ -C ₁₈	15
Diesel	C ₁₄ -C ₁₈	11
Óleo lubrificante	C ₂₀ -C ₄₀	20
Resíduo	>C ₄₀	17

Fonte: Dickneider (2002)

No processo de refino do petróleo bruto, separam-se os diferentes tipos de hidrocarbonetos em diversas frações para que possam ser utilizadas como fonte de energia (BARROS; FRANCO; MANO, 2004; RODRIGUES, 2008). Durante o refino do petróleo são utilizados, em média, 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru (ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007), que geram, aproximadamente, 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo

processado (FICA-PIRAS, 2000). Produtos como gasolina, querosene, lubrificantes, nafta, diesel etc., são extraídos do petróleo cru após a aplicação de solventes com diferentes graus de solubilidade e estes estão entre os principais poluentes dos efluentes de refinarias de petróleo (ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007; DUPUIT et al., 2007;). Os efluentes gerados pelas refinarias podem ser divididos em quatro tipos: águas poluídas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários (MARIANO, 2001; ZAROONI; ELSHORBAGY, 2006; RODRIGUES, 2008). Apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos (STRINGFELLOW; ALVAREZ-COHEN, 1999; STEPNOWSKI et al., 2002; ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007) que podem ser tóxicos para diversos organismos e potencialmente cancerígenos (BARRON et al., 1999; ALAJBEG et al., 2000; MARIANO, 2001).

As características das águas residuárias de refinarias de petróleo variam de acordo com o tipo do processo empregado, com as condições de operação, linhas de produção e composição do petróleo, dificultando a caracterização desse tipo de efluente e, por conseqüência, o tratamento a ser aplicado (DOLD, 1989; SARATHY, 2000; MARIANO, 2001; MILHOME, 2006; RODRIGUES, 2008). Por isso, diversos efluentes gerados nas refinarias, por diferentes processos, combinam-se em um único, antes do tratamento (DOLD, 1989).

3.2 Tratamentos aplicados aos efluentes petroquímicos

Geralmente, o tratamento dos efluentes das indústrias petrolíferas é composto de processos físico e físico-químico, tais como o separador de fases (óleo-água) mecanizado seguido de coagulação-floculação. Com menos freqüência, utiliza-se o tratamento biológico com lodos ativados e o tratamento eletroquímico (STEPNOWSKI et al., 2002; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004). O tratamento físico-químico atinge bons níveis de eficiência (DEMIRCI; ERDOGAN; ÖZCIMDER, 1998; SARATHY, 2000), mas tem custo elevado.

As refinarias empregam sistemas de tratamento dos efluentes gerados para que possam ser enquadrados na legislação ambiental vigente e, segundo Mariano (2001), os principais métodos de tratamento de efluentes de refinarias de petróleo são: floculação química das águas oleosas, separadores gravitacionais, flotação a ar, quebra de emulsão e tratamento biológico. Esses tratamentos podem ser divididos em níveis primários, com o objetivo de

separar o óleo da água; secundário, para remover sólidos suspensos e matéria orgânica, e terciário, como etapa de polimento dos efluentes (SARATHY, 2000; MARIANO, 2001).

O nível primário ocorre em duas etapas. Na primeira, etapa física, o efluente flui lentamente através de um separador de água e óleo permitindo que o óleo fique livre no sobrenadante para ser removido, enquanto os sólidos, depositados no fundo do separador, são retirados por um funil coletor. Na segunda etapa, físico-química, objetiva-se remover óleos emulsionados no efluente com uso de flutuadores de ar induzido, fazendo com que tanto o óleo quanto os sólidos em suspensão sobrenadem devido ao borbulhamento de ar e, assim, possam ser removidos da superfície do efluente.

Após o tratamento primário, o efluente segue para o tratamento secundário que pode ser físico-químico ou biológico. No físico-químico, são usados coagulantes químicos como o sulfato de alumínio para adsorver as impurezas e facilitar a remoção dos materiais em suspensão no efluente, inclusive materiais insolúveis finamente particulados (MARIANO, 2001). No entanto, segundo Sarathy (2000), os processos físico-químicos são de custo elevado tanto em termos de capital como em despesas operacionais e por isso, os processos biológicos são mais usados após o tratamento primário. No tratamento biológico, são utilizados microrganismos para removerem poluentes orgânicos e óleos dissolvidos (MARIANO, 2001). A Figura 3.2 mostra um fluxograma típico de tratamento de efluentes petroquímicos.

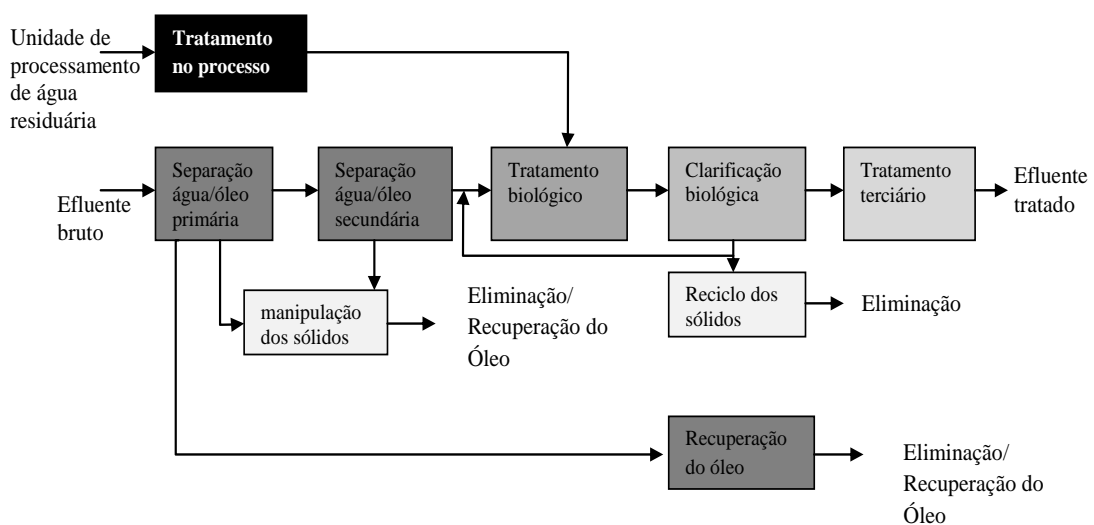


Figura 3.2 – Fluxograma de tratamento de efluentes petroquímicos. (Fonte:SIEMENS, 2010)

3.2.1 Tratamento biológico de efluentes petroquímicos

A aplicação de tratamento biológico para efluentes petroquímicos é uma opção eficiente e de menor custo ao se comparar com o tratamento químico. Há publicações sobre a utilização de reatores aeróbios, com biomassa fixa ou dispersa, para tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. Como exemplo, cita-se o trabalho dos pesquisadores Dickenson e Giboney que, em 1970, publicaram uma pesquisa sobre o uso do sistema de lodos ativados na estabilização de efluentes de refinarias de petróleo. A aplicação de tal sistema para tratamento desse tipo de efluente apresenta resultado satisfatório para remoção de material orgânico suspenso ou dissolvido (DOLD, 1989).

Diversos pesquisadores (PLAZA et al., 2008; POTUMARTHI; MUGERAYA, 2008; SANTAELLA et al., 2009) procuram desenvolver novas biotecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, para isso, pesquisam microrganismos, especialmente fungos e bactérias, para inocular reatores aeróbios ou anaeróbios das mais diferentes configurações, com o objetivo de alcançar resultados satisfatórios de forma ecológica e economicamente viável.

Guyot et al. (1990) avaliaram a digestão anaeróbia, em reatores UASB, de um efluente petroquímico. O afluente bruto apresentava DQO (9500 mgO₂/L), DBO₅(5500 mgO₂/L), SST (2200 mg/L), pH 4,5, ácido tereftálico (2671 mg/L), ácido benzóico (354 mg/L), ácido acético (500 mg/L). Sob tempo de detenção hidráulica (TDH) de 3 e 2 dias, obtiveram-se as melhores eficiências de remoção de DQO (46,4%) e isto, segundo os autores, deve-se ao fato de que, para TDH menor, existe melhor distribuição e mistura de efluente com o lodo devido ao incremento na produção de biogás que favorece a transferência de massa. Os autores concluíram que o reator UASB não é eficiente para remoção de DQO e a baixa produção de biogás o torna inviável para produção de energia.

Huddleston et al. (2000) avaliaram o uso de *wetlands* para tratamento terciário de efluentes de refinarias de petróleo. Para isso construíram duas *wetlands* iguais, de plástico, com 48 cm de diâmetro e 41 cm de altura, o TDH era de 48 horas, o experimento ocorreu em 15 semanas e os parâmetros analisados foram DBO₅, amônia e toxicidade tanto do afluente quanto do efluente das *wetlands* ao microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e ao peixe *Pimephales promelas*. Na *wetland* 1 houve diminuição da DBO₅ de 14 para 2 mgO₂/L e a amônia de 4,16 para 0,25 mg N-NH₃/L. Quanto à toxicidade, houve incremento de 3% (afluente) para 53% (efluente) no número de sobreviventes de *P. promelas* e 60% (afluente) para 90% (efluente) para *C. dubia*. Na *wetland* 2 a DBO₅ diminuiu de 13 para 2 mgO₂/L,

quanto a amônia houve remoção de 4,53 para 0,23 mg N-NH₃/L, além disso, houve incremento de 1% (afluente) para 62% (efluente) no número de sobreviventes de *P. promelas* e 60% (afluente) para 80% (efluente) para *C. dubia*. Os autores concluem que esse sistema, em escala real, para o tratamento terciário pode melhorar a remoção de DBO e amônia em efluentes petroquímicos além de reduzir o efeito tóxico do efluente aos organismos aquáticos.

Mendonça et al. (2006) avaliaram o uso de um reator anaeróbio para tratar efluente oriundo de tanques de armazenamento de derivados de petróleo. Para isso, utilizaram um reator UASB, em escala de bancada, com volume útil de 172 mL que foi operado por 119 dias, em temperatura ambiente, em quatro etapas, com duração de 30 dias cada, com tempos de detenção hidráulica (TDH) variando de 35 a 6 horas. O afluente ao reator apresentava grande variação na DQO (120 – 3.540 mg O₂/L), DBO (20 – 550 mg O₂/L) e óleos e graxas (13 – 93.323 mg/L). A maior eficiência de remoção (93%) de DQO ocorreu quando o reator foi operado com TDH de 10,6 horas e, apesar da presença de óleos e graxas no afluente, a eficiência na remoção de DQO atingiu 89% ao fim da pesquisa. Os resultados levaram os autores a indicarem o reator UASB como uma alternativa viável para o biotratamento dos efluentes de tanques de armazenamento de derivados de petróleo.

Sousa et al. (2006) inocularam três reatores com cultura mista de fungos pertencentes ao gênero *Candida* (*C. tropicalis* e *C. rugosa*), isolados do próprio efluente da refinaria que apresentava DQO (281 mgO₂/L), fenóis totais (0,26 mg/L), óleos e graxas (51 mg/L), amônia (7,2 mg N-NH₃/L) e pH 7. Foram usados, como meio suporte, manta de poliamida no reator 1, tiras de garrafa PET no reator 2 e espuma de poliuretano no reator reator 3. A pesquisa foi dividida em duas etapas sendo a primeira com 30 dias de duração com TDH de 12 horas e a segunda com 50 dias de duração e TDH de 8 horas. Na primeira etapa da pesquisa, observou-se remoção de DQO de 82; 67 e 77%, respectivamente para os reatores 1, 2 e 3, com remoção de amônia acima de 95% nos três reatores. Na segunda, com TDH de 8 h, as remoções de DQO foram de 75, 61 e 71% para os reatores 1, 2 e 3. Quanto à amônia, nos primeiros 20 dias a remoção chegou próxima aos 100% nos três reatores. Quanto aos fenóis totais, os autores observaram que houve remoção de 95% no reator 1 e 88% nos reatores 2 e 3, quando o TDH foi de 12 horas. Com TDH de 8 h, a eficiência na remoção de fenóis diminuiu para 74% (Reator 1), 55% (Reator 2) e 61% (Reator 3). Ao final da pesquisa, os autores afirmam que as duas leveduras do gênero *Candida* são capazes de tratar satisfatoriamente o efluente da refinaria e que os três meios suportes testados são indicados para tratamento biológico empregando leveduras.

Barrington et al. (2007) pesquisaram a biodegradação de pentilamina e anilina de um efluente petroquímico oriundo de uma refinaria de petróleo na China. Coletaram efluente e amostras de lodo do sistema de lodos ativados da própria refinaria que trata o efluente rico em pentilamina (163 mg/L) e anilina (105 mg/L). O efluente apresentava pH 7,8 e DQO de 483 mg O₂/L. O lodo coletado foi usado para inocular um reator em escala de laboratório que foi alimentado com o efluente da refinaria e operado por um mês a 30°C e aerado com taxa de 3 mgO₂/L. A partir desse reator, vários processos de isolamento de linhagens de bactérias foram realizados e uma linhagem pertencente ao gênero *Pseudomonas* apresentou maior afinidade com os compostos pentilamina e anilina, sendo nomeada de PN1001. A partir da linhagem isolada, os autores realizaram testes em batelada para estabelecer a condição de degradação máxima dos contaminantes de interesse. Para isso variaram-se: pH, tempo de reação, concentração da população e taxa de aeração e chegaram aos valores de pH 7,0, TDH de 24 h, temperatura de 30°C e OD igual a 6 mgO₂/L. Sob tais condições obtiveram 93% e 89% de remoção para pentilamina e anilina, respectivamente. A partir desses resultados, o lodo coletado na refinaria foi inoculado com a linhagem isolada PN1001 e o reator operado sob as condições ótimas. Houve remoção de 93% e 88% de pentilamina e anilina, respectivamente. Além disso, o lodo inoculado com essa linhagem removeu até 86% da concentração inicial de DQO.

Shokrollahzadeh et al. (2008) monitoraram um sistema de lodos ativados usado no tratamento do efluente de uma refinaria de petróleo no Irã que apresentava um efluente bruto com DQO de 20.000 mgO₂/L. Realizaram-se amostragens mensais, de fevereiro a agosto de 2006, de DQO, hidrocarbonetos totais, dicloreto etileno e cloreto de vinila, tanto no afluente quanto no efluente do tratamento biológico. O sistema apresentou remoção máxima de 89% e mínima de 59% de DQO, remoções mínima de 41% e máxima de 80% de hidrocarbonetos totais. Segundo os autores, uma parte do material não biodegradável pertence, possivelmente, à cadeia longa de *n*-alcanos que necessitam de condições mais restritas para serem biodegradadas, pois a degradação aeróbia desses compostos depende do tamanho da cadeia de carbono que, quanto menor, mais fácil de ser degradada. A remoção de dicloro etileno esteve sempre acima de 95%, enquanto a de dicloro de vinila variou entre 45 e 92%.

Santaella et al. (2009) utilizaram três biorreatores aeróbios de leito fixo (espuma de poliuretano) e fluxo ascendente inoculados com o fungo *Aspergillus niger*, operados sob TDH's de 4(R4), 8(R8) e 12(R12) horas para tratamento do efluente da mesma refinaria pesquisada por Freitas Neto et al. (2007). A água residuária foi coletada logo após o separador água-óleo e apresentava: DQO (53 mgO₂/L), pH 7, amônia (7 mgN-NH₃/L), nitrito (13 mgN-

NO_2/L), nitrato (1,4 mg N- NO_3/L), fenóis (0,28 mg/L). O pH do afluente aos reatores foi ajustado para 4 com adição de HCl para manter condições favoráveis ao metabolismo do fungo. As maiores remoções de DQO (71% em R4, 67% em R8 e 73% em R12) e de fenóis (28, 83 e 88%) ocorreram na primeira semana de operação, enquanto foram adicionados 0,5 g de glicose /L, assim como obtido por Félix et al. (2006) e Freitas Neto et al. (2007), indicando que a glicose favorece o metabolismo fúngico na remoção de matéria orgânica. Após esse período, quando os reatores alcançaram o estado estável (a partir do 69º dia), as remoções de DQO nos três reatores foram de 39%, 40% e 43% e não apresentaram diferenças significativas indicando que, a aplicação de TDH de 4h não compromete a eficiência de remoção de DQO; a mesma observação é válida para remoção de fenóis. Os autores concluíram que *Aspergillus niger* é capaz de biorremediar águas residuárias com baixas concentrações de DQO e de fenóis totais e que não há influência significativa na eficiência de remoção quando se aumenta o TDH de 4 para 12 horas. Porém, a presença de oxigênio e o valor de pH parecem influenciar o comportamento dos compostos nitrogenados, comprometendo a eficiência de remoção desses.

3.3 Reatores com biomassa imobilizada

A imobilização de microrganismos pode ser feita por fixação da biomassa em superfícies de meios suportes favorecendo a formação de biofilmes – uma agregação microbiana que pode ser usada em processos anaeróbios ou aeróbios de tratamento de efluentes sanitários ou industriais.

Também com os biofiltros, é possível desvincular o tempo de residência celular (θ_c) do TDH e essa imobilização celular permite empregar fluxos maiores sem que ocorram grandes perdas de biomassa, por arraste, além de favorecer maior concentração de microrganismos no interior do reator. A escolha do material suporte influencia o desempenho dos biofiltros, pois a formação do biofilme pode ser comprometida pela má aderência dos microrganismos ao meio suporte, que ocorre a partir da excreção de biopolímeros pelos microrganismos permitindo firmarem-se na superfície do meio suporte. Portanto, a escolha desse suporte torna-se um requisito importante à aplicação de reatores com biomassa, fúngica ou bacteriana, imobilizada para tratamento de efluentes.

Segundo Giustina (2009), menor produção de sólidos, maior tempo de residência do lodo (θ_c), desnitrificação no biofilme e processo estável são vantagens de sistemas com

formação de biofilme; como desvantagens têm-se o custo do material suporte, entupimentos e necessidade de retrolavagem em biofiltros aerados submersos.

3.3.1 Filtro Biológico Anaeróbio

Entre os reatores anaeróbios com crescimento bacteriano aderido, os mais conhecidos são os filtros anaeróbios nos quais o meio suporte encontra-se imobilizado e submerso e o fluxo pode ser ascendente ou descendente. Os filtros anaeróbios tornaram-se populares no Brasil a partir dos anos 80 quando a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) recomendou o uso desses para o tratamento de efluentes de tanques sépticos (ANDRADE NETO et al., 2002; JORDÃO et al., 2005).

A publicação inicial de maior notoriedade no meio especializado sobre a utilização de filtros anaeróbios no tratamento de efluentes surgiu em 1969, quando Young e McCarty publicaram uma pesquisa em que operaram um biofiltro anaeróbio para tratar um efluente sintético. Desde esta data surgiram diversas pesquisas envolvendo os filtros anaeróbios no tratamento de efluentes industriais e domésticos (CARVALHO, 1994; CHERNICHARO, 1997).

Os filtros anaeróbios apresentam as mesmas vantagens dos reatores anaeróbios com meio disperso. Além disso, são resistentes às variações de pH durante a partida, cargas hidráulicas e orgânicas, não necessitam de recirculação e conseguem maior retenção de sólidos, o que não diminui a eficiência e são mais adequados quando operados com fluxo ascendente (YOUNG; McCARTY, 1969; VEIGA et al., 1994; ANDRADE NETO et al., 2002). Nos filtros, além da biomassa aderida à superfície do material de enchimento, ainda há a biomassa dispersa nos vazios seja sob forma granular ou floculenta contribuindo para processo de digestão anaeróbia (PASSIG, 1997), no entanto, essa pequena parcela dispersa pode ser arrastada com o efluente quando fluxos hidráulicos maiores forem aplicados, por isso a importância de um decantador de tal forma que essa biomassa retorne ao reator contribuindo para a retenção celular.

Aos filtros podem ser aplicados baixos TDH's e o θ_c pode ser elevado – características importantes em tratamento biológico de águas residuárias – geralmente o θ_c desses reatores é superior a 20 dias (CHERNICHARO, 1997), porém, Couto (1993) não recomenda TDH menor que 8 horas sob pena de não reter biomassa devido à velocidade de escoamento. A desvantagem no uso de biofiltros é o acúmulo de biomassa na base dos reatores de fluxo ascendente, causando entupimento ou caminhos preferenciais tornando-os, portanto, mais

indicados para tratamento de efluentes com baixas concentrações de sólidos suspensos. Segundo Couto (1993), os filtros anaeróbios são utilizados para tratar efluentes sanitários com cargas de DQO entre 100 e 800 mgO₂/L assim como efluentes industriais com cargas de DQO de até 85.000 mgO₂/L e a maioria dos filtros anaeróbios em escala real tem aplicação no tratamento de efluentes industriais.

Mendonza e Sánchez (1997) utilizaram um filtro anaeróbio, em escala de bancada, para tratamento de efluente de cultivo de cogumelos em polpa de café, e demonstraram que mesmo aplicando carga orgânica volumétrica de 42,868 gDQO/L.d, o filtro anaeróbio foi capaz de remover 87% da DQO afluente.

Yang et al. (2004) pesquisaram a performance de um filtro anaeróbio durante a digestão anaeróbia de celulose. Utilizaram feltro de carbono como meio suporte. Após 99 dias operando em regime semi contínuo e sob condições mesofílicas (35°C), a degradação da celulose atingiu o nível mais elevado, 67,6% com TDH de 9 dias. Os autores sugerem que a utilização do filtro anaeróbio é eficaz para a digestão anaeróbia da celulose.

3.3.2 *Filtros Biológicos Aerados Submersos*

O princípio de funcionamento de um filtro biológico aerado submerso (FBAS) é o mesmo de um FBA, ou seja, caracteriza-se por ser um processo no qual cultura de microrganismos, fungos ou bactérias, está fixada sobre um leito fixo, fluxo ascendente ou descendente, porém, possuem um sistema difusor de oxigênio que propicia a manutenção dos microrganismos aeróbios (MENDONZA-ESPIONA; STHEPHENSON, 1999; DOMINGUES, 2005). Pode-se dizer que os FBAS são uma variação do sistema de lodos ativados com uma vantagem, não há a necessidade de recirculação da biomassa e a turbulência provocada pelas bolhas de ar proporciona maior contato entre a biota e o substrato (AISSE et al., 2001). Nos FBAS são removidos sólidos suspensos, nutrientes e matéria orgânica (MENDONZA-ESPIONA; STHEPHENSON, 1999).

Este processo dispõe de uma etapa complementar de clarificação para reter os sólidos suspensos que escapam do tanque de aeração. Geralmente, os FBAS são empregados como pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios; essa combinação é vantajosa uma vez que a biomassa em excesso não estabilizada, removida desses filtros, pode ser recirculada para o sistema anaeróbio para estabilização (HIRAKAWA et al., 2002).

Jou e Huang (2003), pesquisaram o uso de um reator aeróbio de leito fixo, em escala piloto, para remoção de DQO (510 mgO₂/L) e de fenóis (30 mg/L) de um efluente

petroquímico. O reator era horizontal e dividido em quatro câmaras, cada uma preenchida com espuma de poliuretano para formação do biofilme. Os autores obtiveram 85 a 90% de remoção de DQO operando o biofiltro com TDH de 8 horas e praticamente todo o fenol foi removido. Diversos fatores podem ter contribuído para esses resultados, mas, segundo os autores, a espuma de poliuretano favoreceu a concentração de microrganismos acima de 8000 mg SSV/L e a forma como o leito foi empacotado favoreceu a distribuição de água, de ar e a transferência de massa. Os autores concluíram que o biofiltro piloto apresentou melhor desempenho comparado ao sistema tradicional de lodos ativados, com altas taxas de remoção, estabilidade e pouca produção de lodo.

3.3.3 Sistema combinado anaeróbio – aeróbio

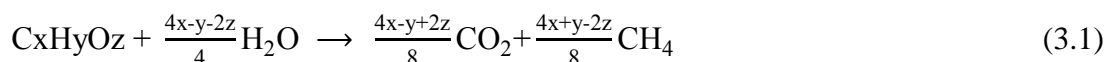
Os reatores anaeróbios apresentam muitas vantagens, porém seus efluentes geralmente precisam de pós-tratamento para complementar a remoção de materiais orgânicos e poluentes remanescentes. Utilizar um reator anaeróbio seguido de um reator aeróbio é vantajoso, por exemplo, para o processo de nitrificação, pois, grande parte da matéria orgânica é retirada na etapa anaeróbia e, portanto, oferece maior disponibilidade de oxigênio dissolvido para os microrganismos autótrofos nitrificantes completarem o processo de nitrificação. A remoção completa de nitrogênio via nitrito exige uma etapa de desnitrificação, que pode ser prejudicada se não houver fonte de carbono para doar elétrons às bactérias heterótrofas desnitrificantes.

Em processos combinados, geralmente, adiciona-se uma fonte exógena de carbono para que, em condições anóxicas, o nitrato seja convertido em nitrogênio gasoso. As fontes externas de carbono, comumente citadas na literatura, são metanol e etanol; Diversas combinações de reatores anaeróbios – aeróbios são possíveis para remoção de matéria orgânica e de nutrientes, ainda há pesquisas que objetivam remover nutrientes em um mesmo reator, alternando as fases aeróbias e anaeróbias.

3.4 Matéria orgânica (DQO)

A matéria orgânica presente em águas residuárias consiste, tipicamente, de proteínas, carboidratos, gorduras e óleos e, geralmente, os testes de demanda química de oxigênio (DQO) ou de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são utilizados para quantificá-la indiretamente (METCALF; EDDY, 2003). Em sistemas anaeróbios, diversos microrganismos

estão envolvidos na degradação da matéria orgânica e, na ausência de oxigênio, transformam essa matéria em gases como metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂), segundo Young e McCarty (1969), para um composto orgânico na forma C_xH_yO_z é possível quantificar a produção de metano e gás carbônico através da equação 3.1.



Em sistemas aeróbios o material orgânico é oxidado a H₂O e CO₂ e, desse processo, os microrganismos obtêm energia para manter o metabolismo (SANTOS, 2004). Segundo van Haandel (1999) para um composto orgânico molecular na forma C_xH_yO_z pode-se determinar a DQO teórica usando-se a equação 3.2.

$$DQO_t = \frac{8(4x+y-2z)g C_xH_yO_z}{(12x+y+16z)g DQO} \quad (3.2)$$

Geralmente, os efluentes petroquímicos apresentam valores baixos de DQO, segundo Driessen e Yspeert (1999) valores de DQO inferiores a 2.500 mgO₂/L são considerados baixos. Reuniram-se na Tabela 3.2 alguns trabalhos que tiveram como foco o tratamento biológico de efluentes de refinarias de petróleo e que determinaram DQO.

Tabela 3.2 – Valores médios de DQO obtidos em pesquisas com efluente petroquímico

Referência	Sistema utilizado	DQO (mg O ₂ /L)	Remoção (%)
Jou; Huang	2003 Filtro aeróbio	510	85-90
Jianping et al.	2005 Bioreator <i>airlift</i>	250 - 500	80
Freitas Neto et al.	2007 Filtro aeróbio fúngico	262	58
Shokrollahzadeh et al.	2008 Lodos ativados	20.000	89
Santaella et al.	2009 Filtro aeróbio fúngico	84 - 153	43

3.5 Nitrogênio e suas formas

Nitrogênio é um nutriente fundamental para a formação de proteínas e ácidos nucleicos e se estiver presente em quantidade insuficiente no meio, os microrganismos não removerão toda a matéria orgânica, pois não serão capazes de sintetizar material celular após esgotar o

nitrogênio do meio (GRADY; LIM, 1980; GERARDI, 2006), por isso, torna-se um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na resolução 397/2008, o padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal total como 20 mg N/L, entretanto no estado do Ceará, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE), através da portaria N°154/2002, não permite que esse parâmetro exceda 5,0 mg N/L.

As formas mais comuns de nitrogênio em efluentes são amônia (NH_3), íon amônio (N-NH_4^+), nitrato (N-NO_3^-), nitrito (N-NO_2^-) e nitrogênio orgânico (N-Norg) (DOMINGUES, 2005; USEPA, 2009) e as concentrações desses compostos encontradas em efluentes de refinarias de petróleo são bastante variáveis. Freitas Neto et al. (2007) pesquisando o tratamento do mesmo tipo de efluente estudado neste trabalho, após 91 determinações, obtiveram valores médios iguais a 0,73 mg N- NO_3^- /L, 0,4 mg N- NO_2^- /L e 13,80 mg N- NH_3 /L e Santaella et al. (2009), obtiveram concentrações de compostos nitrogenados iguais a 3,43 mg N- NO_3^- /L; 6,52 mg N- NO_2^- /L e de 7,11 mg N- NH_3 /L.

O íon amônio (NH_4^+) e sua base conjugada (NH_3) podem causar impactos negativos no meio aquático. A amônia é uma toxina potente para muitos organismos aquáticos, desde pequenos invertebrados até peixes de grande porte, impedindo a regulação osmótica e os mecanismos de transporte de nutrientes (CUTROFELLO; DURANT, 2007; ROMANO; ZENG, 2007).

3.5.1 Remoção biológica de nitrogênio amoniacal

As formas reduzidas de nitrogênio podem se apresentar na forma de amônia livre (N-NH_3) ou ionizada (N-NH_4^+), e as proporções de cada composto dependem do pH e da temperatura do meio líquido (McCARTY, 1964). Para van Haandel e Lettinga (1994) nos efluentes com pH em torno de 7,0 praticamente todo o nitrogênio presente está na forma ionizada. A alternativa clássica de remoção de nitrogênio envolve processos de nitrificação e desnitrificação nos quais o íon amônio (NH_4^+) é oxidado a nitrato (NO_3^-) por ações de bactérias autótrofas nitrificantes, e o nitrato (NO_3^-) é reduzido a nitrogênio gasoso (N_2) sob ação de bactérias heterótrofas desnitrificantes.

Embora o nitrogênio amoniacal possa ser assimilado para formação de novas células, sua contribuição na remoção de nitrogênio é limitada, por isso, nitrificação e desnitrificação são os processos considerados preponderantes em tratamentos biológicos com remoção de nitrogênio (McCARTY, 1964). Segundo Shammas (1986), no processo de nitrificação é

necessário que o pH esteja entre $8,0 \pm 0,5$ além da presença de oxigênio dissolvido e dióxido de carbono (CO_2) para permitir o crescimento dos autótrofos. O CO_2 dissolvido na água na forma de ácido carbônico (H_2CO_3) é dissociado para a forma de alcalinidade a bicarbonato e consumido pelas bactérias nitrificantes (GERARDI, 2006). Matéria orgânica e ausência de oxigênio dissolvido são outros requisitos básicos para o processo de desnitrificação, além da presença de nitrato.

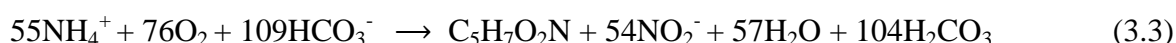
3.5.2 Nitrificação autotrófica

Nitrificação autotrófica é um processo aeróbio, que normalmente ocorre em duas etapas, nas quais bactérias estritamente autótrofas oxidam amônia a nitrato para produzir energia. O nitrogênio amoniacal é convertido a nitrito por bactérias oxidadoras de amônia e o nitrito é convertido a nitrato por bactérias oxidadoras de nitrito. Dois gêneros de bactérias autotróficas, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são, reconhecidamente, as principais responsáveis pela oxidação de íon amônio para nitrito (nitritação) e a conversão de nitrito a íon nitrato (nitratação), obtendo energia desse processo e tendo dióxido de carbono e carbonatos como principais fontes de carbono (USEPA, 2009).

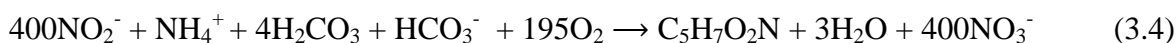
Apesar de *Nitrisomona* ser o gênero mais conhecido outras bactérias também realizam o processo de nitritação como as dos gêneros *Nitrosococcus*, *Nitrosospira* e *Nitrosolobus* e além das *Nitrobacter* as dos gêneros *Nitrococcus*, *Nitrospira* e *Nitrospina* estão envolvidas no processo de nitratação (METCALF; EDDY, 2003; AUN, 2007).

Bactérias nitrificantes requerem grandes quantidades de O_2 para completarem as reações, produzem pouca biomassa, consomem alcalinidade e dióxido de carbono, e produzem íons H^+ . Para representar, estequiometricamente, o crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* podem-se usar as equações 3.3 e 3.4, segundo Grady e Lim (1980).

Para as *Nitrosomonas*:



Para as *Nitrobacter*:



Durante a nitrificação a alcalinidade diminui cerca de 7,6 mg CaCO_3 para cada 1,0 mg de amônia oxidada a nitrato (RIJN et al., 2006) e para oxidar 1mg N-NH_4^+ são necessários

8,64 mg HCO_3^- (GRADY; LIM, 1980) uma pequena parcela desse carbonato será incorporada ao material celular mas a maioria será utilizada para neutralizar os íons H^+ liberados durante o processo de oxidação do íon amônio, que consome 3,22 mg O_2 para cada mg N-NH_4^+ oxidado a N-NO_2^- e 1,11 mg O_2 para cada mg de N-NO_2^- oxidado para N-NO_3^- , ou seja, no processo de nitrificação são necessários 4,33 mg $\text{O}_2/\text{mg N-NH}_4^+$ e quando não se considera crescimento celular, a oxidação total do íon amônio consome 4,57 mg $\text{O}_2/\text{mg N-NH}_4^+$ (GRADY; LIM, 1980).

3.5.3 Fatores que afetam a nitrificação

O processo de nitrificação depende de alguns fatores tais como a idade do lodo, pois as bactérias desnitrificantes crescem lentamente devido a pouca energia obtida durante oxidação da amônia e nitrito e isso, exige tempos maiores de retenção de sólidos (METCALF; EDDY, 2003). Em condições ótimas, o tempo de reprodução das nitrificantes é aproximadamente de 8 a 10 horas (GERARDI, 2006). A temperatura também é um fator importante, com incremento da temperatura as nitrificantes tornam-se mais ativas e reproduzem-se mais rapidamente, o ideal é manter a temperatura entre 25 e 35°C (NEUFELD; GREENFIELD; RIEDER, 1986; BITTON, 2005; GERARDI, 2006). Além disso, a nitrificação pode ser inibida se a demanda de oxigênio que é de 4,6 g O_2 para cada g N-NH_4^+ oxidada não for atendida, essa inibição ocorre se o oxigênio dissolvido estiver abaixo de 2,0 mg O_2/L (NOGUEIRA, 1998; GERARDI, 2006). A Tabela 3.3 resume a influência do oxigênio na nitrificação.

Tabela 3.3 – Influência da concentração de oxigênio dissolvido na nitrificação

OD (mg/L)	Efeito na nitrificação
< 0,5	Início da nitrificação, porém, insignificante
0,5 – 0,9	Taxa de nitrificação acelera
1,0 – 2,0	Taxa de nitrificação torna-se significativa
2,1 – 2,9	Nitrificação constante
3,0	Máxima taxa de nitrificação
> 3,0	Nitrificação pode melhorar se bactérias organotróficas removerem DBO mais rapidamente

Fonte: Gerardi (2006)

Para Domingues (2005) em reatores com biofilme, a transferência do oxigênio é tão importante quanto à concentração de OD disponível e a velocidade com que esta transferência ocorre é limitante para o processo. A presença de matéria orgânica no efluente não é diretamente tóxica às nitrificantes, a aparente inibição deve-se à depleção de O₂ causada pelas bactérias heterotróficas (BARNES; BLISS, 1983). A nitrificação também pode ser interrompida se a alcalinidade for muito consumida, já que nesse processo, segundo Villaverde et al. (1997), para cada g N-NH₄⁺ oxidada 7,14 g de alcalinidade (CaCO₃) são consumidos e ainda, se não houver alcalinidade suficiente os valores de pH podem decrescer até níveis tóxicos e inibirem o processo de nitrificação se o pH ficar abaixo de 6,0. A Tabela 3.4 resume a influência do pH na nitrificação.

Tabela 3.4- Valores de pH que influenciam o processo de nitrificação

pH	Efeito na nitrificação
4,0 – 4,9	Baixa atividade das nitrificantes; nitrificação ocorre por ações de bactérias organotróficas
5,0 – 6,7	Ativação lenta das nitrificantes
6,8 – 7,2	Média desejável para nitrificação em lodos ativados
7,3 – 8,0	Taxa de nitrificação constante
8,1 – 8,5	Média ótima para nitrificação

Fonte: Gerardi, 2006

Segundo Gerardi (2006), duas reações bioquímicas são responsáveis pelo consumo de alcalinidade durante a nitrificação (Equação 3.5 e 3.6); a primeira é o consumo de alcalinidade a bicarbonato como fonte de carbono para síntese celular e a segunda é a produção de ácido nitroso (HNO₂) formado quando o íon H⁺, gerado durante a nitrificação, combina-se com o nitrito.



A diminuição do pH pode ser atenuada com a aeração do efluente pois há a remoção de CO₂ (BITTON, 2005). Victória (2006) afirma que alguns processos objetivam interromper a etapa de nitrificação para causar o acúmulo de nitrito o que torna o processo nitrificante mais curto e isso é possível controlando o pH.

3.5.4 Desnitificação anaeróbia heterotrófica

A desnitificação faz parte do metabolismo bioenergético microbiano no qual, em vez do oxigênio, as formas oxidadas de nitrogênio servem como receptores finais de elétrons para a cadeia respiratória (DEL POZO, 2003). O processo desnitificante é catalisado por enzimas nitrato redutase (Nar), nitrito redutase (Nir), óxido nítrico redutase (Nor) e óxido nitroso redutase (N₂Or). Esse processo converte as formas oxidadas de nitrogênio (N-NO₃⁻, N-NO₂⁻) em nitrogênio gasoso (N₂) através da oxidação da matéria orgânica oriunda de fontes de carbono orgânico presente no próprio efluente em termos de DBO, exige baixas concentrações de OD disponível no meio para que os microorganismos utilizem o oxigênio do nitrato e do nitrito para respirar, ao invés do oxigênio dissolvido. A Figura 3.3 ilustra o processo de desnitificação bacteriana.

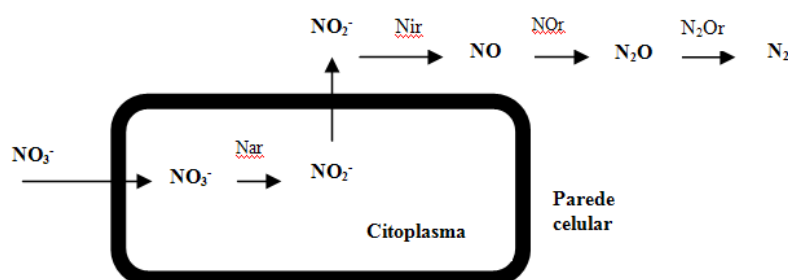


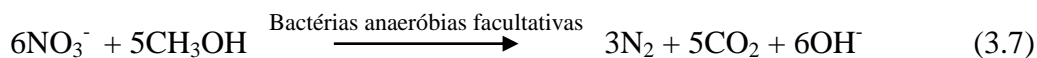
Figura 3.3- Redução biológica de nitrato a nitrogênio gasoso por bactérias.

(Fonte: Takaya, 2002)

Então, sob condições anóxicas, microrganismos heterotróficos utilizam nitrato como acceptor final de elétrons, em substituição ao oxigênio. Bactérias desnitrificantes como as do gênero *Nitrobacter* oxidam nitrato (NO₃⁻) a óxido nitroso (N₂O) e este a nitrogênio gasoso (USEPA, 2009). Segundo Hasegawa (2008), desnitificar é mais fácil do que nitrificar, pois existem diversas bactérias que realizam esse processo como as facultativas heterotróficas dos gêneros *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Paraccocus* e *Thiocacillus*, sendo que os três primeiros contêm a maioria das espécies desnitrificantes (GERARDI, 2006).

No processo de desnitificação heterotrófica, expressa pela equação 3.7 (GERARDI, 2006), a matéria orgânica é oxidada sob condições anóxicas economizando oxigênio e, por haver produção de íons hidroxila (OH⁻) e íons de bicarbonato (HCO₃⁻), há consumo de H⁺ acarretando no aumento da capacidade tampão do meio, poupando alcalinidade (METCALF;

EDDY, 2003; GERARDI, 2006). Têm-se a produção de 3,6 mg de alcalinidade como CaCO_3 para cada mg de NO_3^- reduzido a N_2 (RIJN et al., 2006).



Na desnitrificação heterotrófica o substrato orgânico doa elétrons ao nitrato, ao nitrito ou ao sulfato. Nitrito e nitrato servem então como substitutos do oxigênio nessa cadeia com algumas mudanças no processo metabólico, ou seja, na síntese enzimática das bactérias (FERREIRA, 2000).

Segundo Tchobanoglous et al. (2003), para cada grama de NO_3^- removido em sistemas biológicos de tratamento são necessários em média 4g de matéria orgânica, em termos de DBO, e, após o tratamento secundário, pouca matéria orgânica está disponível para os microrganismos desnitrificantes. Portanto, é necessária a adição de fontes exógenas de carbono. Diversos compostos orgânicos são comumente adicionados para a desnitrificação tais como acetato, glicose e metanol, este último é absorvido mais rapidamente por células bacterianas e facilmente degradado (GERARDI, 2006).

3.5.5 Fatores que afetam a desnitrificação

Temperatura, pH e concentração de OD afetam a desnitrificação que ocorre em temperaturas entre 10 e 30°C podendo ser inibida se a temperatura ficar abaixo de 5°C (GERARDI, 2006). Para Metcalf e Eddy (2003), o pH ótimo está na faixa de 6,5 a 8,0 enquanto que para Christensen e Harremoes (1977) a faixa de pH ótimo é entre 7,0 e 8,5, porém, Gerardi (2006) afirma que pH acima de 8,0 já reduz o processo desnitrificante. Quando o pH é menor que 7,0 pode ocorrer redução na produção de N_2 e aumento na produção de N_2O (HENZE et al., 1997). Concentrações de oxigênio acima de 1,0 mgO_2/L inibem a desnitrificação pela maior facilidade de utilização do O_2 , pois essa reação é mais favorável (SURAMPALLI et al., 1997; FERREIRA, 2000).

3.5.6 Novos bioprocessos para remover nitrogênio

Novos processos visando à remoção biológica de nitrogênio com maior eficiência e menores custos estão se tornando atrativos perante os processos tradicionais. Alguns

processos utilizam desnitrificação aeróbia, oxidação anaeróbia do amônio e desnitrificação por bactérias nitrificantes litoautotróficas.

Alguns desses novos processos removem nitrogênio por desnitrificação via nitrito, pois este está presente tanto na etapa de nitrificação quanto na de desnitrificação e esse processo, segundo Hasegawa (2008), reduz a necessidade de oxigênio para a nitrificação e da demanda de matéria orgânica para desnitrificação.

No processo conhecido por *single reator system for high ammonium removal over nitrite* (SHARON) o amônio sofre nitrificação parcial em condições aeróbias sob ação de bactérias oxidadoras de amônia como as do gênero *Nitrosomonas*. Com tempos de detenção hidráulica pequenos e temperaturas elevadas, as bactérias que oxidam nitrito a nitrato são inibidas ou lavadas do reator (JETTEN et al., 2001). Como outro exemplo pode-se citar o processo *anaerobic ammonium oxidation* (ANAMMOX) que consiste na oxidação de nitrito usando o íon amônio como doador de elétrons; pode-se citar também o processo *completely autotrophic nitrogen removal over nitrite* (CANON) que combina processos de nitrificação parcial e ANAMMOX em um único reator. O processo conhecido por *DEnitrifying AMmonium OXidation* (DEAMOX) combina as reações do processo ANAMMOX com a desnitrificação autotrófica usando sulfeto como um doador de elétrons para a produção de nitrito a partir do nitrato gerado no interior de um biofilme anaeróbio.

3.6 Ecotoxicidade do efluente de refinarias de petróleo

Um efluente apesar de tratado e de atender aos padrões de lançamento em corpos hídricos, ainda pode apresentar alta toxicidade aos organismos terrestres ou marinhos. O contrário também pode ocorrer, ou seja, o efluente mesmo após o tratamento não é enquadrado nos padrões ambientais para despejo, porém, apresenta baixa toxicidade aos organismos (DEZOTTI et al., 2008). Portanto, torna-se necessário estudar os efeitos causados por substâncias tóxicas, naturais ou artificiais, nos organismos sejam terrestres ou aquáticos e esse estudo enquadra-se na área de ecotoxicologia.

A resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece que os efluentes lançados nos corpos de água não deverão 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. Os critérios de toxicidade devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no

efluente (BRASIL, 2005). Rand et al. (1995) dizem que o ramo da ecotoxicologia que estuda os efeitos de agentes tóxicos em organismos aquáticos chama-se toxicologia aquática, que avalia, através de bioensaios, as concentrações de agentes químicos e a duração de exposição requerida para produzir efeitos deletérios, tais como letalidade, distúrbios no crescimento e reprodução, inibição ou produção enzimática.

Os bioensaios, ou testes de toxicologia, segundo Dezotti et al. (2008), devem ser realizados com organismos que abranjam níveis tróficos diferentes, para isso as espécies mais utilizadas são peixes, micro crustáceos e algas que são sensíveis às variações de parâmetros ambientais e representam níveis tróficos distintos.

Análises ecotoxicológicas são empregadas no monitoramento de efluentes industriais com o intuito de minimizar o impacto ambiental causado pelo despejo de esgotos nos corpos d'água e ser mais um critério na análise da eficiência das estações de tratamento (HARTMAN, 2004). A abordagem do controle da toxicidade do efluente como um todo, envolve o uso de bioensaios como uma forma direta de determinar sua toxicidade, já que não é viável determinar a toxicidade específica de cada um dos compostos tóxicos potenciais em efluentes complexos (METCALF; EDDY, 2003).

Segundo Hartman (2004) quando se quer avaliar uma resposta rápida dos organismos aquáticos à presença de compostos tóxicos, em geral, em um intervalo de 0 a 96 horas, realiza-se o bioensaio de toxicidade aguda, observa-se a letalidade ou imobilidade dos organismos-teste e determina-se a Concentração Efetiva (CE_{50}) que provoca mortalidade ou imobilidade em 50% dos organismos-teste. Também é possível determinar, por ensaios de toxicidade crônica, a concentração do agente tóxico que não causa efeitos deletérios aos organismos-teste ou qual é a menor concentração que causa efeitos negativos sobre as funções biológicas tais como crescimento ou reprodução. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), têm padronizado e desenvolvido protocolos de testes de toxicidade (OLIVI, 2008). A CETESB protocolou o teste de efeito agudo para microcústáceo *M. Juniae*.

Sarathy (2000) analisou a eficiência de um sistema de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo no Canadá pelo monitoramento de parâmetros físico-químicos, e por ensaios ecotoxicológicos. O efluente coletado na refinaria apresentava pH 8,0; DQO entre 510 e 593 mgO_2/L ; DBO entre 234 e 316 mgO_2/L ; fenóis 20 mg/L e CE_{50} (% v/v) de 4,6%. O experimento foi realizado em dois reatores sob regime de batelada a 35°C, um reator (R1) de 6L foi operado por 52,5 horas e outro (R2) de 15L foi operado por 120 horas. Nas primeiras

24 horas de experimento o autor constatou remoção de 92 e 96% para DBO em R1 e R2, e para DQO remoção de 73 e 75% para R1 e R2, respectivamente. Quanto à diminuição da toxicidade aguda, observaram-se dois estágios bem definidos em R1 e R2, um durante e outro após a degradação de DBO e DQO. O afluente aos reatores R1 e R2 apresentou CE_{50} de 4,6% e 4,9%, e em 10 horas de experimento o efluente de R1 diminuiu a toxicidade aguda para 7,9% e nenhuma remoção a mais ocorreu até 28h de operação. No R2, nas primeiras 10 horas, houve diminuição para 16% de CE_{50} e permaneceu nesse nível até 48h, e entre 48 e 72 horas foi obtido CE_{50} de 27,8%.

Hartmann (2004) utilizou ensaios de toxicidade crônica, com três espécies de níveis tróficos diferentes (a alga *Selenastrum capricornutum*, o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, o peixe *Pimephales promelas*), por dez meses, para avaliar a toxicidade de um efluente petroquímico após a estação de tratamento de uma refinaria de petróleo localizada no estado do Rio Grande do Sul, Brasil. O efluente, coletado após o tratamento primário e biológico, apresentava valores médios para DQO de 76 mgO₂/L; DBO de 24 mgO₂/L; fenóis de 0,013 mg/L; nitrogênio amoniacal de 9,3 mgN-NH₃/L; nitrogênio total de 13,8 mg N/L; pH 7,3, e a maioria dos parâmetros físico-químicos era pertinente com o exigido pela legislação ambiental brasileira vigente na época da pesquisa. Os organismos-teste foram expostos a diferentes concentrações do efluente e, após análises estatísticas realizadas ao fim do experimento, determinou-se a maior concentração que não causou efeitos negativos no crescimento populacional da alga, na reprodução do micro crustáceo e no crescimento corporal do peixe. Os valores de DQO e nitrogênio apresentam correlação com a toxicidade para *P. promelas* e este, dentre as três espécies, foi o organismo mais sensível ao efluente.

Arthaud et al. (2006) utilizaram o teste de toxicidade crônica de curta duração com o ouriço do mar *Lytechinus variegatus* para avaliar a redução de toxicidade do efluente de uma refinaria de petróleo, localizada no estado do Ceará. Utilizou-se um biorreator aeróbio de leito fixo, em escala de bancada, inoculado com o fungo *Aspergillus niger* para tratar o efluente da refinaria. Avaliou-se a toxicidade do efluente antes e após o biotratamento. Foram aplicados TDH's de 4 e 12 horas, e para cada TDH foram realizados bioensaios a fim de observar a redução da toxicidade após o tratamento. Operando o reator com TDH de 4 horas, os autores não observaram diferença significativa na diminuição da toxicidade, porém para TDH de 12 horas a toxicidade foi reduzida significativamente. Os autores não correlacionaram nenhum parâmetro físico-químico com a toxicidade, mas sugerem que a pouca remoção de DQO em reatores inoculados com fungos operados com baixos TDH's pode interferir na remoção da toxicidade.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Água residuária utilizada na pesquisa

Coletou-se mensalmente 400 litros da água residuária ao final da cadeia de processamento de uma refinaria de petróleo da Petrobrás, LUBNOR (Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste) localizada em Fortaleza-CE. A coleta era feita na Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), no poço de sucção localizado posteriormente ao separador água-óleo (SAO) e imediatamente antes do tratamento secundário.

4.1.1 *Descrições do sistema de tratamento de efluentes da refinaria estudada*

A Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) da refinaria é composta por sistemas coletores de águas oleosas; águas contaminadas; separador de água e óleo; tanque de equalização; flotação por ar induzido. A ETDI recebe a água residuária proveniente principalmente da drenagem de diques, fundos de tanques e de chuva sobre áreas contaminadas (onde há presença eventual de óleo), que passa pelo gradeamento, para remoção de materiais flutuantes e sólidos suspensos mais grosseiros e, em seguida, pelo desarenador, para remoção de sedimentos de dimensões menores. A partir daí, se não houver chuva, a água residuária é encaminhada para um poço de recalque e deste, para a entrada da caixa de chegada e para o separador de água e óleo (SAO) tipo *American Petroleum Institute* (API). Em condições de chuva ou emergência, caso ocorra o enchimento completo da bacia, haverá o transbordamento para o corpo receptor, através de um vertedor, munido de septo para retenção de óleo. Depois de amainadas as chuvas, a bacia de acúmulo é esvaziada, por meio de três bombas para o SAO API, até seu esgotamento total. A ETDI recebe também a mistura água-óleo proveniente das unidades de processo que é encaminhada por gravidade para a caixa de partição oleosa, e desta, para o SAO-API que é equipado com um raspador de óleo de superfície para empurrar o óleo superficial na direção do ponto de coleta e daí para o poço de recolhimento de óleo, também é equipado com um raspador de borra de fundo, que empurra a borra para o poço de recolhimento. Do SAO-API o efluente segue para um poço de recalque e posteriormente para o tanque de equalização, para o efluente ser homogeneizado e aerado para facilitar o processo de flotação. Do tanque de equalização o efluente passa por um medidor de vazão tipo Parshall onde é adicionado polieletrólito e deste a água residuária é enviada para um flotor por ar induzido, que é mais eficiente na separação de óleo/água do que o separador

API. A espuma gerada na operação de flotação é removida por escumadeiras, e encaminhada por gravidade para a caixa de entrada do SAO, reingressando, deste modo, no processo para retirada do óleo residual. Após a separação e remoção do óleo no flotor a água residuária tratada é encaminhada para uma caixa final que recebe também a drenagem de água da rede pluvial da refinaria, e desta caixa o efluente é enviado para o corpo receptor, no caso o oceano.

4.2 Aparato experimental

O sistema de tratamento em escala de laboratório empregado nesta pesquisa está apresentado na Figura 4.1 e foi montado no Laboratório de Efluentes e Qualidade de Águas (EQUAL) do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

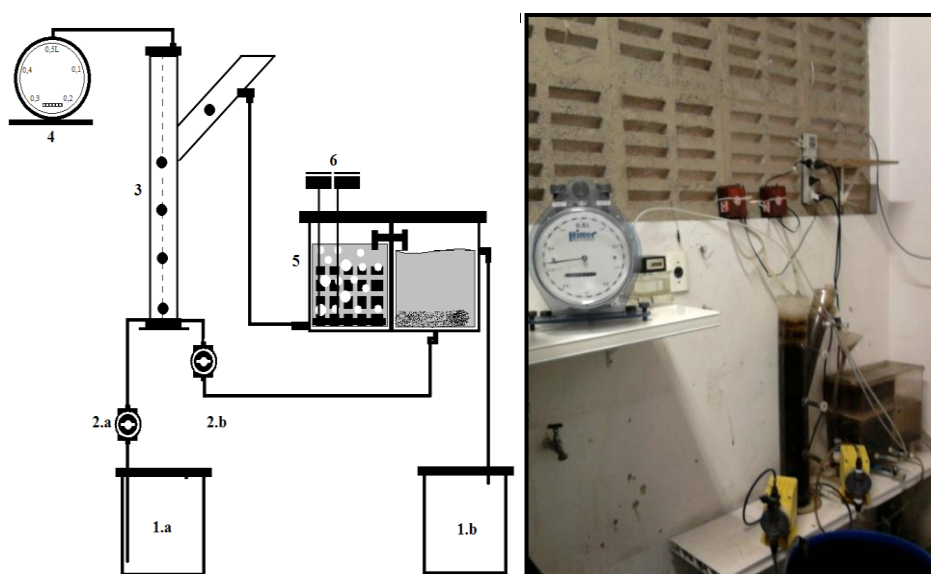


Figura 4.1 – Desenho esquemático (à esq.) e fotografia (à dir.) dos filtros anaeróbio- aeróbio utilizados na pesquisa

Legenda

- | | |
|--|----------------------------|
| 1- Reservatório afluyente (a) e efluente (b) | 4- Gasômetro |
| 2- Bomba de alimentação (a) e recirculação (b) | 5- Filtro aeróbio |
| 3- Filtro anaeróbio | 6- Mini compressores de ar |

4.2.1 Filtros anaeróbio-aeróbio

Os experimentos foram realizados em dois reatores construídos em acrílico e ligados em série. Um filtro anaeróbio (FAN) cilíndrico de fluxo ascendente e leito fixo, altura linear de 1,2 m, diâmetro interno de 0,1 m e volume útil de 4,9L com separador de fases em forma de Y, servindo também como decantador. Na coluna principal instalaram-se três torneiras separadas entre si de 20 cm, que tinham a finalidade de coletar amostras de lodo, no topo tinha um orifício para captação do biogás e na base duas torneiras diametralmente opostas foram instaladas para alimentação e recirculação (Figura 4.1).

O filtro aeróbio (FAE) retangular de fluxo ascensional e leito fixo submerso com volume de 5,8 L para o tanque de aeração e 5,4 L para o tanque de decantação, que possuía uma saída no fundo para descarte e recirculação do efluente. O oxigênio era fornecido por mini compressores de ar e o oxigênio dissolvido no tanque de aeração era quantificado em oxímetro. Após a coleta, a água residuária que alimentou o sistema era armazenada em um reservatório de 60 litros, onde permanecia homogeneizada e sem esterelização. Utilizaram-se bombas de diafragma (LMI P133) para o recalque e recirculação do efluente do FAE para a base do FAN.

4.2.2 Meio suporte

Para meio suporte do biofilme usaram-se cubos de espuma de poliuretano com aproximadamente 2,0 cm de aresta que foram ensacados em redes de polietileno (Figura 4.2), para o FAN foram inseridos cinco sacos com 120 cubos cada, até a junção do “y”; enquanto que para o FAE foram inseridos quatro sacos no tanque de aeração, cada saco contendo 120 cubos que preencheram todo o tanque de aeração.



Figura 4.2 – Espuma de poliuretano usada como meio suporte para as bactérias nos filtros anaeróbio e aeróbio.

4.3 Inoculação dos reatores

O filtro anaeróbio foi preenchido com lodo de um reator UASB utilizado para tratamento do líquido da casca do coco verde, até cobrir todo o meio suporte. O Filtro aeróbio foi inoculado com lodo do sistema de lodos ativados de uma estação de tratamento de efluentes da Universidade Federal do Ceará localizada no Campus da Universidade. Esses filtros biológicos, inicialmente foram alimentados com uma mistura de água, sacarose (0,16 g/L) e solução de nutrientes para adaptação e proliferação da microbiota. Nas tabelas 4.1 e 4.2 está apresentada a composição das soluções de nutrientes.

Tabela 4.1 – Nutrientes utilizados na composição do afluente sintético ao sistema

Nutrientes		Concentração (g/L)
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	0,28
Fosfato de potássio	K ₂ HPO ₄	0,25
Sulfato de magnésio	MgSO ₄	0,1
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	0,01
Micronutrientes		1mL/L

Fonte: Adaptado de Araújo (2008)

Tabela 4.2 – Elementos - traço utilizados na composição do afluente sintético ao sistema

Elemento	mg/L
FeCl ₂ .4H ₂ O	2000
H ₃ BO ₃	50
ZnCl ₂	50
CuCl ₂ .2H ₂ O	38
MnCl ₂ .4H ₂ O	500
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50
AlCl ₃ .6H ₂ O	90
CoCl ₂ .6H ₂ O	2000

Fonte: Adaptado de Araújo (2008)

4.4 Partida do sistema

Após a inoculação, os filtros ficaram 24h em repouso para que a biomassa fosse retida nos cubos de poliuretano e preenchesse os vazios entre os meios suportes. Após 24 h iniciou-se a alimentação dos filtros com água, sacarose (0,16 g/L) e nutrientes (Tabelas 4.1 e 4.2) e aeração do filtro aeróbio. Houve recirculação do efluente dos filtros para que a biomassa dispersa retornasse ao leito dos reatores e se fixasse, isso ocorreu durante sete dias e após este período ligaram-se os dois biofiltros em série.

Estes reatores foram operados durante um ano antes de iniciar esta pesquisa. Nos primeiros seis meses de operação, os reatores foram alimentados com efluente sintético para manter a microbiota ativa. Posteriormente, durante seis meses, o efluente sintético foi gradualmente substituído pelo efluente da refinaria em taxas de 25% e 50% v/v e essas mudanças ocorreram na medida em que os reatores se adaptaram ao efluente petroquímico. Após essa etapa suspendeu-se a adição de sacarose e o sistema passou a ser alimentado continuamente com a água residuária da refinaria e nutrientes e iniciou-se o monitoramento das variáveis de interesse. Os filtros foram operados por 324 dias para obtenção dos dados desta pesquisa.

4.5 Operação do sistema

Os 324 dias de operação foram divididos em duas etapas (Tabela 4.3). A primeira etapa, teve o objetivo de alcançar e estabelecer a nitrificação e a segunda etapa, com o objetivo de estabelecer a desnitrificação, nesta etapa o efluente do filtro aeróbio foi recirculado para o filtro anaeróbio.

Tabela 4.3 – Condições operacionais dos biofiltros em cada etapa da pesquisa

Etapa →	Filtro anaeróbio		Filtro aeróbio	
	I	II	I	II
Tempo (dias)	129	195	129	195
TDH (h)	8		9	
Q _{afluente} (L/h)	0,6	0,6	0,6	0,6
Q _{recirculação} (L/h)	-	1,2	-	1,2

A primeira etapa iniciou-se após o período de partida do sistema, quando foi verificada visualmente boa aderência e crescimento da biomassa microbiana aos meios suportes em ambos os filtros. Esta etapa durou 129 dias, nos quais o sistema foi alimentado continuamente com a água residuária da refinaria com adição de nutrientes (1mL/L), com TDH de 8 h para o biofiltro anaeróbio e 9 h para o aeróbio, não houve recirculação.

Antes de iniciar a segunda etapa de operação, decidiu-se esvaziar o filtro anaeróbio para retirar dois pacotes de espuma de poliuretano e redistribuir os restantes (três) ao longo da coluna do biofiltro proporcionando-se maior espaço interno, pois, durante a primeira etapa notou-se que os gases estavam retidos no interior do biofiltro anaeróbio, fato relacionado ao preenchimento excessivo com meio suporte e muita retenção de biomassa, o que diminui os espaços vazios, impedindo o desprendimento do biogás. Também houve descarte de todo o lodo que estava disperso na coluna do filtro anaeróbio.

Após a intervenção no FAN a alimentação do sistema foi feita com a água residuária da refinaria adicionada de sacarose (0,16 g/L) e solução nutrientes (1 mL/L) e assim o sistema foi alimentado por 14 dias até observar-se formação de biogás. A partir de então se deu início à segunda etapa de operação recirculando parte do efluente do biofiltro aeróbio, rico em nitratos, para o interior do biofiltro anaeróbio para que ocorresse a desnitrificação. Esta etapa teve duração de 195 dias.

4.6 Variáveis monitoradas

O monitoramento do sistema incluiu as determinações físico-químicas de: vazão, temperatura, volume de biogás produzido no FAN, pH, DQO, amônia, nitrito, nitrato, nitrogênio total Kjeldhal, oxigênio dissolvido no FAE, alcalinidade total, ácidos graxos voláteis e toxicidade do afluente e efluente do sistema ao microcrustáceo *M.juniae*.

A determinação de nitrato seguiu os métodos descritos por Rodier (1975). A determinação da alcalinidade total e ácidos graxos voláteis seguiu os métodos descritos por Kapp (1984). O volume de biogás gerado pelo FAN foi monitorado por gasômetro Ritter® modelo TG05. A toxicidade seguiu os métodos descritos por Badaró-Pedroso, Reynier e Preospéri (2002).

Na Tabela 4.4 está apresentado o programa de monitoramento com as variáveis determinadas, métodos e frequência durante o monitoramento do sistema.

Tabela 4.4 –Variáveis, métodos e frequência durante o monitoramento do sistema

Variável	Unidade	Método	Frequência	Referência*
pH	-	Potenciométrico	3x semana	4500 H ⁺ B
O.D	mg/L	Eletrométrico	1x semana	4500 O G
Temperatura	°C	Termômetro	3x semana	2550
DQO	mgO ₂ /L	Espectrofotométrico	3x semana	5220B
NTK	mg N/L	Bloco digestor	1x semana	4500-Norg D
Amônia	mg N-NH ₄ ⁺ /L	Destilação	1x semana	4500-NH ₃ B
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ /L	Colorimétrico	1x semana	4500-NO ₂ ⁻ B

* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005)

4.7 Análise estatística

O tratamento estatístico dos dados coletados durante a pesquisa foi feito através do software SPSS, versão 13.0. Os parâmetros estatísticos obtidos foram: média, variância, desvio padrão. Usou-se o método t-Student para dados emparelhados para comparar as médias entre afluente - efluente do FAN, efluente do FAN- efluente do FAE, afluente - efluente do FAE todos com nível de significância (p) de 0,05.

4.8 Eficiência de remoção de nitrogênio

A eficiência de remoção de nitrogênio foi calculada conforme equação 4.1

$$E(\%) = \left(1 - \frac{[Nt]_s}{[Nt]_e}\right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Onde:

[Nt]_e é a concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato, nitrito, orgânico na entrada do sistema.

[Nt]_s é a concentração de nitrogênio nas formas amoniacal, nitrato, nitrito, orgânico na saída do sistema.

Segundo Bernet (2000) e Teixeira et al. (2008), a eficiência de remoção de nitrogênio total é obtida em função da razão de recirculação (R) entre os filtros. Através de um balanço de

massa de compostos nitrogenados é possível relacionar a taxa de recirculação com a eficiência máxima teórica de remoção de nitrogênio, no entanto, algumas considerações devem ser feitas:

1. Que o sistema esteja operando em estado estacionário,
2. Que ocorra 100% de nitrificação na fase aeróbia e de desnitrificação na fase anaeróbia,
3. Que o nitrogênio incorporado na biomassa seja desprezível,
4. Que todo nitrogênio presente na alimentação esteja na forma amoniacal.

Feitas as considerações e aplicando o balanço de massa nitrogenada nos filtros, tem-se a equação 4.2:

$$E(\%) = \left(\frac{R}{1+R} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

Assim, é possível calcular a eficiência máxima teórica de remoção de nitrogênio, para o sistema proposto, em função da razão (R) de recirculação (Gráfico 4.1).

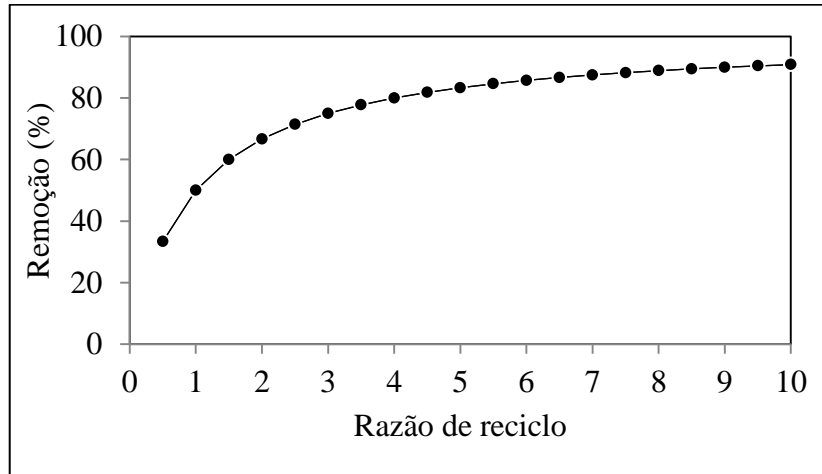


Gráfico 4.1 – Remoção de nitrogênio em função da razão de reciclo entre os filtros

4.9 Recirculação

A razão de recirculação (R) foi escolhida, conforme Bernet (2000) e Teixeira et al. (2008), para que o sistema alcançasse remoção máxima teórica de 67% de nitrogênio e, para isso, o reciclo foi direto entre os filtros a uma razão R=2,0. Porém, durante certo período da

segunda etapa, a recirculação foi direcionada ao reservatório afluyente ao sistema e reduziu-se a razão de reciclo para 1,0 correspondendo a uma remoção máxima teórica de 50% de nitrogênio.

4.10 Identificação das bactérias no FAE

Iniciou-se o ensaio microbiológico no dia 15 de janeiro de 2010, antes do início da alimentação do sistema com a água residuária da refinaria de petróleo. O ensaio perdurou por 30 dias assim como o realizado no dia 03 de janeiro de 2011, marcando o fim da pesquisa. Para identificação das bactérias foram coletados aproximadamente 800 mL de lodo do tanque de aeração do filtro aeróbio utilizando garrafa âmbar previamente esterilizada. Em seguida, a amostra foi enviada para o Laboratório de Microbiologia Ambiental e do Pescado (LMAP) do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR- UFC) onde foi homogeneizada e diluída (10^0 até 10^{-6} v/v).

Após a etapa de diluição uma alíquota de 1,0 mL foi adicionada em duas séries de tubos, cada uma contendo 9,0 mL de meio de cultura mineral Bushneel Hass com 1% de uma fonte de carbono, uma série com glicerol e a outra com querosene. Posteriormente, os tubos foram incubados a 37°C por 48 horas e então foi feita a contagem do número mais provável (NMP) das bactérias que utilizam glicerol (NMPg) e querosene (NMPq) como fonte de carbono. Após esta etapa, uma alíquota (aproximadamente 10 µL) do conteúdo dos tubos que apresentaram turvação foi estriada em placas de Petri contendo agar padrão para contagem (PCA) que foram incubadas a 35°C por 24 horas.

A seguir, por observação visual, as colônias morfologicamente diferentes foram transferidas para tubos de ensaio contendo agar triptona soja (TSA) e novamente incubadas a 35°C por 24 horas. Decorrido esse período, foi realizada a caracterização morfológica por microscopia, utilizando o método de Gram.

As cepas que apresentaram característica Gram negativa foram utilizadas para determinação do tipo de metabolismo pelo teste de oxidação e fermentação (O/F) de glicose. As cepas com características não pertencentes à família das Enterobacteriaceae foram submetidas ao processo de identificação utilizando-se o conjunto padrão API 20NE e, as pertencentes à família das Enterobacteriaceae ao conjunto padrão API 20E, ambos fabricados pela empresa BioMérieux. A Figura 4.3 ilustra cada etapa do experimento.

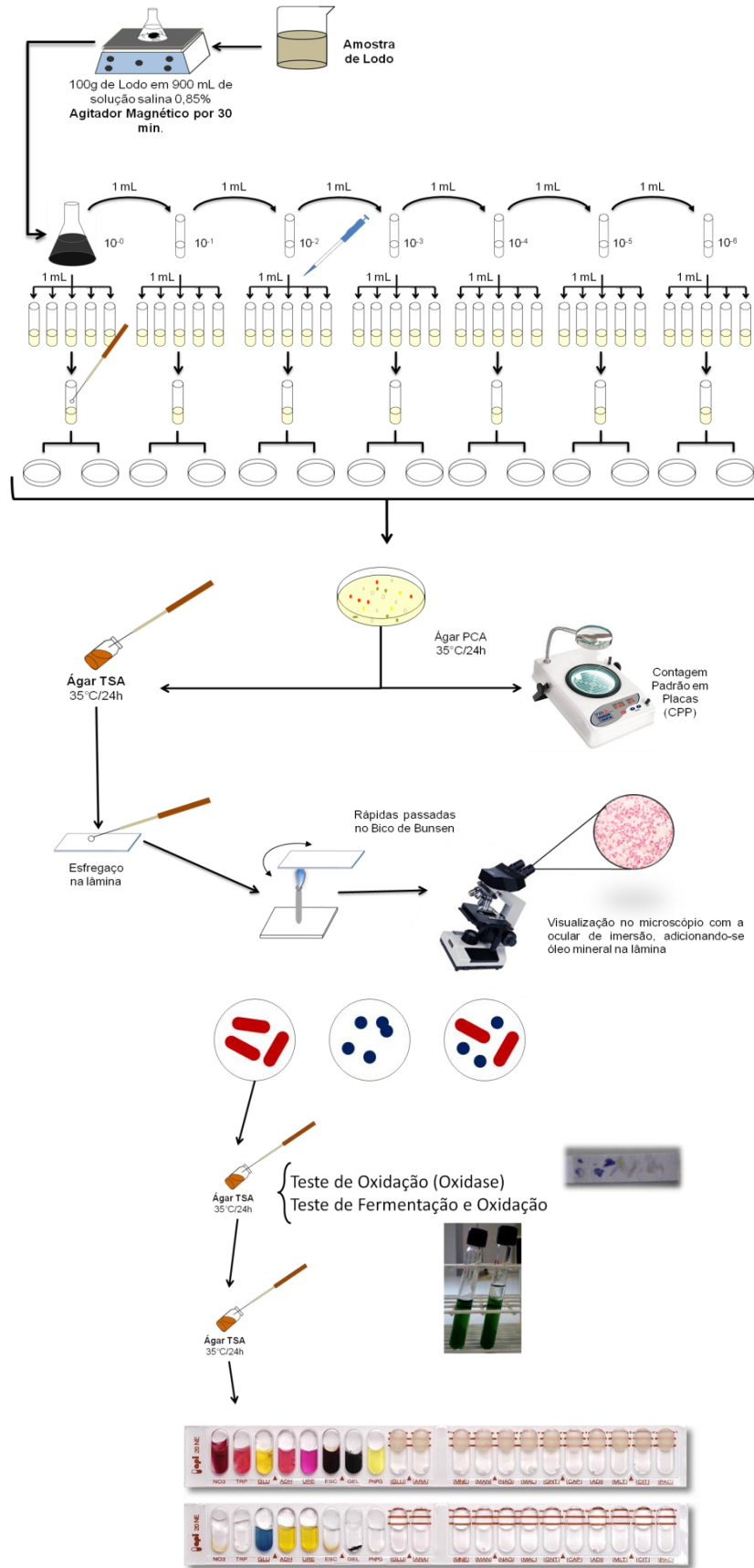


Figura 4.3 – Esquema do procedimento de identificação bioquímica das bactérias presentes no filtro aeróbio

4.11 Toxicidade do efluente ao organismo marinho

Para os bioensaios de toxicidade aguda, usou-se, como organismo teste, o misidáceo da espécie *Mysidopsis juniae* (Figura 4.4) fornecido pelo Laboratório de Ecotoxicologia Marinha (ECOTOX) do Labomar-UFC. Os testes consistiram na exposição de juvenis de *M. juniae* a diferentes concentrações tanto do afluente quanto do efluente do sistema e, ao final do experimento, determinou-se qual a concentração que causou efeito letal (CL₅₀) a 50% dos organismos após 96 horas de exposição.

As concentrações-teste expressas em v/v foram, 0,25%; 0,50%; 0,75%; 1,0% e 2,0%. Essa faixa de concentração foi escolhida após cinco ensaios preliminares com diferentes concentrações tanto do afluente quanto do efluente, e estes mostraram que concentrações acima de 2,0 % v/v invalidavam o ensaio, pois havia morte de todos os organismos-teste nas primeiras 24 h de exposição.



Figura 4.4- Organismo teste *Mysidopsis juniae*. (BADARÓ-PEDROSO,1993)

4.11.1 Procedimento

As concentrações desejadas do afluente ou efluente do sistema foram obtidas a partir de diluições em água do mar filtradas. Para isso, usou-se balão volumétrico e filtrou-se a água do mar em membrana de 0,8 μ m em uma bomba de vácuo TECNAL modelo TE- 058. A salinidade foi corrigida para 35% através de adição de água destilada e verificada com refratômetro.

Trinta e seis béqueres de 400 ml foram numerados de 1 a 36 aleatoriamente, os números dos frascos correspondentes aos controles e as concentrações foram anotados em uma ficha. A seguir, os béqueres foram divididos em dois lotes de 18 béqueres para realizar os testes com afluente e efluente do sistema.

Cada lote era composto por cinco concentrações distintas (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5) além de béquer controle (C_0) – contendo apenas água do mar e os misidáceos (Figura 4.7). Cada béquer foi preenchido com 300 mL da solução teste (afluente ou efluente do sistema) e dez misidáceos. Medidas de salinidade, pH e OD foram feitas em sub-amostras do controle e em cada concentração teste no início e fim do experimento. 300 náupilos de *Artemia* sp. foram adicionados a cada béquer para alimentar os micro crustáceos.

Por fim, todos os frascos foram incubados a 25 °C em fotoperíodo de 12:12 horas claro/escuro por 96 horas. A cada 24 horas contou-se o número de indivíduos mortos e vivos em cada frasco-teste e ao final de 96 horas somou-se o total de mortos em todas as concentrações. Para o cálculo da CL_{50} utilizou-se o método Trimmed Spearman-Kaber (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1977). A Figura 4.6 representa o procedimento para o ensaio ecotoxicológico.

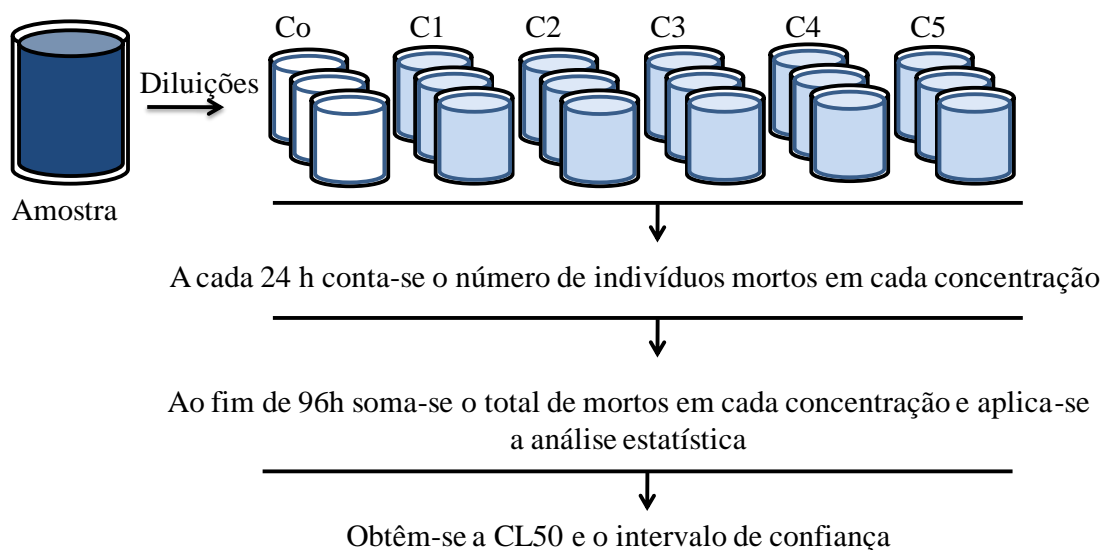


Figura 4.5 – Desenho esquemático do ensaio toxicológico para obtenção da CL_{50}

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, para cada etapa de operação, discutem-se os resultados obtidos no experimento usando um filtro anaeróbio de leito fixo seguido de um filtro aeróbio de leito fixo.

5.1 Etapa I - Nitrificação

5.1.1 Caracterização do afluente ao sistema na primeira etapa da pesquisa

Na tabela 5.1 estão os dados referentes à caracterização da água residuária usada que alimentou o sistema durante primeira de operação.

Tabela 5.1- Características físico-químicas do afluente ao sistema durante a primeira etapa

Variável	Unidade	Média ± d.p
Ph	Sem unidade	7,60 ± 0,47
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	201,0 ± 111,0
DQO	mg O ₂ /L	335,0 ± 167,0
NTK	mg N-NTK/L	21,30 ± 4,90
Amônia	mgN-NH ₄ ⁺ /L	14,70 ± 5,3
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ /L	0,18 ± 0,20
Nitrato	mg N-NO ₃ ⁻ /L	0,25 ± 0,13
N orgânico	mg N-N _{org} /L	6,50 ± 4,0

5.1.2 Temperatura, oxigênio, alcalinidade e pH

A temperatura média em ambos os filtros foi de 31°C favorecendo o processo anaeróbio e também o metabolismo das bactérias nitrificantes como as *Nitrosomonas* que a essa temperatura, estão em máxima atividade e reproduzem-se rapidamente (GERARDI, 2006). A concentração de oxigênio dissolvido no filtro aeróbio manteve-se acima de 4,5 mg O₂/L, esta concentração garante oxigênio suficiente para a ação das nitrificantes (TCHOBANOGLOUS et al. ,2003).

Para o processo anaeróbio ocorrer de forma satisfatória a relação AVT/AB deve ser menor que 0,3 (RIPLEY et al., 1986), entretanto, Behling et al. (1997) admitem valores entre

0,4 e 0,8 e além disso, a alcalinidade deve estar entre 1000 e 5000 mg CaCO₃/L (TCHOBANOGLOUS; BURTON,1979; METCALF; EDDY, 2003). Durante os primeiros 61 dias de operação do sistema o valor médio da alcalinidade (Gráfico 5.1) foi de 157,0 ± 48,0 mgCaCO₃/L para o afluente ao sistema, 171,0 ± 42,0 mgCaCO₃/L para o FAN e 19,0 ± 7,0 mgCaCO₃/L para o FAE, apesar da alcalinidade do FAN estar abaixo do mínimo recomendado por Metcalf e Eddy (2003) a relação AVT/AB manteve-se menor que 0,3 indicando boa capacidade tampão do filtro anaeróbio. Assim, o pH médio do filtro anaeróbio manteve média de 7,5 ± 0,1 que favorece o crescimento das bactérias e a produção de metano (McCARTY, 1964; LETTINGA, 1999).

Até o 61º dia de operação o FAE teve pH médio de 5,0 ± 0,8 (Gráfico 5.2) indicando pouca alcalinidade neste reator. Esse valor de pH influenciou negativamente a oxidação da amônia uma vez que as bactérias nitrificantes trabalham em faixa de pH entre 7,0 e 8,0 (Van HAANDEL; MARAIS, 1998), além disso, valores de pH menores que 6,0 inibem o processo nitrificante (SHAMMAS,1986; BITTON, 2005).

A partir do dia 61, houve necessidade de alcalinização do afluente ao sistema devido ao valor baixo de pH que comprometeu o processo de nitrificação. Para isso, usou-se bicarbonato de sódio por ser solúvel em água, não reagente com CO₂ e seu excesso na dosagem não afetar o processo anaeróbio (McCARTY, 1964; PAULO et al., 2002; ISIK; SPONZA, 2005).

A alcalinização foi necessária, pois, o bicarbonato fornecido pelo FAN deve ser suficiente para suprir as necessidades por carbono inorgânico das bactérias autotróficas e ainda, neutralizar os íons H⁺ liberados durante o processo de nitrificação biológica no filtro aeróbio. Para assegurar alcalinidade adequada no FAE, pelo menos 50,0 mg CaCO₃/L devem estar presentes no meio aquoso após a completa nitrificação (GERARDI, 2006).

Segundo Gujer (1984) alcalinidade menor de 100,0 mgCaCO₃/L pode ser limitante para o processo de nitrificação, porém, Biesterfeld et al. (2003) observaram que, em biofilmes nitrificantes, alcalinidade menor que 45,0 mgCaCO₃/L afeta as taxas de produção de nitritos e de nitratos.

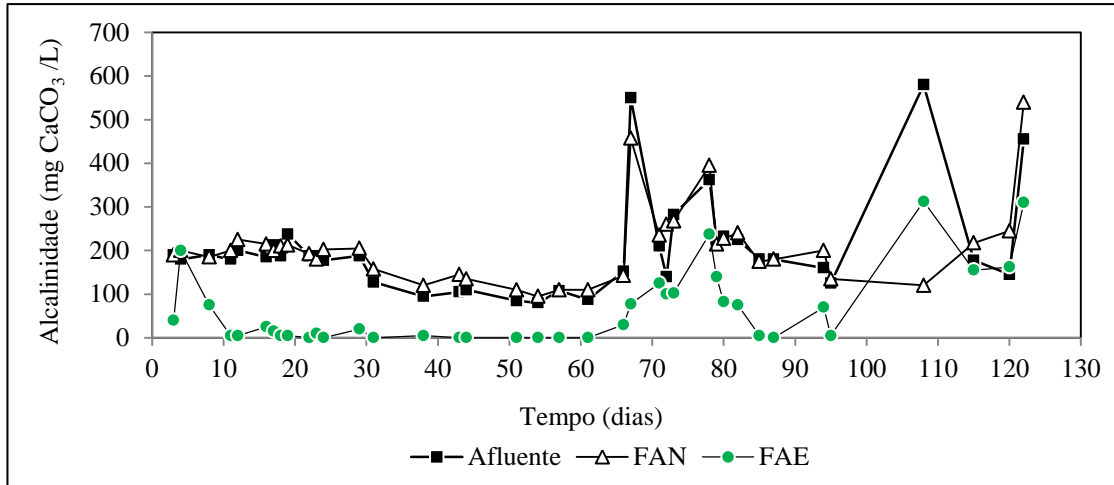


Gráfico 5.1- Alcalinidade afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa

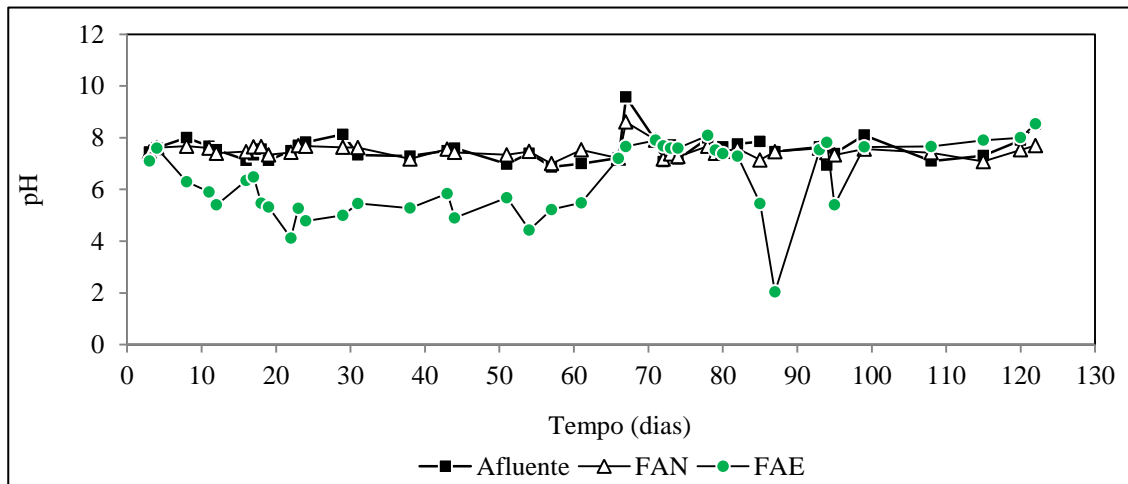


Gráfico 5.2 – pH afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa

Após a adição do bicarbonato de sódio no afluente ao sistema, o pH médio do FAN manteve-se em $7,5 \pm 0,4$ e a alcalinidade nesse reator aumentou para $271,0 \pm 110,0$ mgCaCO_3/L , enquanto que o pH médio no FAE aumentou para $7,6 \pm 0,2$ e a alcalinidade neste reator aumentou para $107,0 \pm 67,0$ mgCaCO_3/L , desta vez a oxidação da amônia sofreu influência positiva, como será discutido no item 5.1.4.

No 82º dia interrompeu-se a alcalinização do afluente ao sistema e a alcalinidade fornecida pelo FAN, que passou a ser de $180,0$ mgCaCO_3/L , não foi suficiente para manter a alcalinidade no FAE que caiu para $2,5$ mgCaCO_3/L . O resultado foi a brusca redução do pH neste reator aeróbio para $2,0$ no 87º dia de operação e, novamente, a nitrificação foi prejudicada exigindo, portanto, correção da alcalinidade. Esses resultados sugerem que o efluente do FAN deve ter alcalinidade em quantidade suficiente para manter o filtro aeróbio

com concentração de CaCO_3 acima de 107,0 mg/L, pois caso contrário, abaixo deste valor o processo de nitrificação fica comprometido e a eficiência de oxidação de amônia diminui, confirmando o sugerido por Gujer (1984) e Biesterfeld et al. (2003).

5.1.3 Remoção de matéria orgânica (DQO) e produção de biogás

Os valores de DQO afluente estão compatíveis com os de outras pesquisas realizadas com a água residuária da mesma refinaria de petróleo (FÉLIX, 2005; SOUSA et al., 2006; FREITAS NETO et al., 2007; SANTAELLA et al., 2009) e de outras refinarias (DIMOGLO et al., 2004; DUPUIT et al., 2007).

Até o 65º dia de operação, a média de DQO afluente foi de $249,0 \pm 107,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$, no FAN foram removidos, em média, 58% dessa DQO porém, essa eficiência caiu para 17% entre os dias 67 e 93 (Gráfico 5.3); nesse período o separador água-óleo da refinaria não estava funcionando o que forneceu um afluente muito escuro e visivelmente muito oleoso que contribuiu para uma DQO afluente de $522,0 \pm 67,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ e o efluente do FAN tinha DQO média de $428,0 \pm 48,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Pouca remoção de DQO pode estar atrelada ao teor de óleo que, possivelmente, prejudicou a transferência de massa nesse reator.

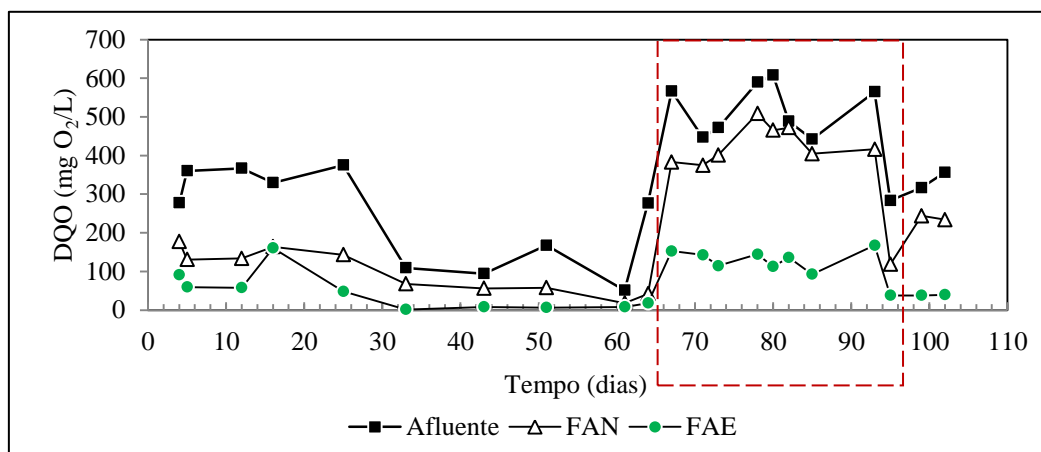


Gráfico 5.3 –DQO afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.

No FAE, nos primeiros 65 dias de operação, houve remoção de 61% da DQO residual fornecida pelo FAN, gerando um efluente com média de $46,0 \pm 6,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Durante os dias 67 e 93 os problemas na remoção de DQO sofridos pelo reator anaeróbico não foram constatados no reator aeróbico que apresentou, em média, eficiência de remoção de 69% da DQO remanescente no efluente do FAN.

A hipótese para explicar a boa eficiência do FAE é que tanto a aeração quanto a presença de bactérias produtoras de biosurfactantes no reator aeróbio, confirmada em exames microbiológicos, tenham ajudado na transferência de massa e oxidação da matéria orgânica contribuindo para a remoção de DQO.

Durante a primeira etapa de operação não havia gasômetro e, portanto, não foi possível quantificar o fluxo de biogás produzido no FAN, sabe-se que pelo processo de digestão anaeróbia a matéria orgânica é convertida a metano, dióxido de carbono, gás sulfídrico e água (LETTINGA, 1999).

Como o FAN foi confeccionado em acrílico pode-se apenas observar visualmente que, na coluna principal houve formação de bolhas e que estas não se desprendiam devido ao excesso de meio suporte e biomassa. Além disso, devido à natureza oleosa do afluente, houve retenção de gás na superfície líquida no espaço vazio do FAN. Contudo, notou-se descolamento da coluna líquida proporcional à coluna d'água no selo hídrico confirmando a produção de biogás e indicando que a digestão anaeróbia estava estabelecida.

A relação C/N foi determinada em função da DQO e nitrogênio total (Nt). Neste sistema o FAN forneceu ao FAE um efluente com uma relação C/N de 11, para Metcalf e Eddy (2003) a relação C/N deve ser superior a cinco em reatores nos quais se deseja oxidar matéria orgânica e alcançar a nitrificação.

5.1.4 Remoção de amônia ($N-NH_4^+$)

A concentração média afluente ao sistema foi $14,7 \pm 5,3$ mgN- NH_4^+ /L e durante toda a primeira etapa de operação, observou-se aumento nas concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente do FAN (Gráfico 5.4), com produção média de 12%. Esse aumento deveu-se, possivelmente, ao nitrogênio orgânico presente no afluente, $6,5 \pm 4,0$ mg N-Norg/L, que sofreu amonificação durante a degradação de proteínas, aminoácidos ou uréia e isso é esperado em processos anaeróbios (McCARTY, 1964; KAYHANIAN, 1999; LETTINGA, 1999; PEREIRA-RAMIREZ et al., 2003).

A amônia pode causar inibição do processo anaeróbio devido à sua toxicidade, mas se o reator for operado com pH entre 6,8 e 7,0 essa toxicidade pode ser minimizada, pois na faixa neutra predomina-se a forma ionizada da amônia (NH_4^+) que é menos tóxica que a forma de amônia livre (NH_3) (McCARTY, 1964; LETTINGA, 1999). Como já mencionado, o pH médio no FAN foi de 7,5 o que pode ter minimizado a toxicidade por amônia, além disso, a concentração máxima afluente ao sistema foi $22,1$ mgN- NH_4^+ /L (Gráfico 5.4) e

concentrações de nitrogênio amoniacal entre 50 e 200 mg/L traz efeitos benéficos ao tratamento anaeróbio (McCARTY, 1964; LIU; SUNG, 2002).

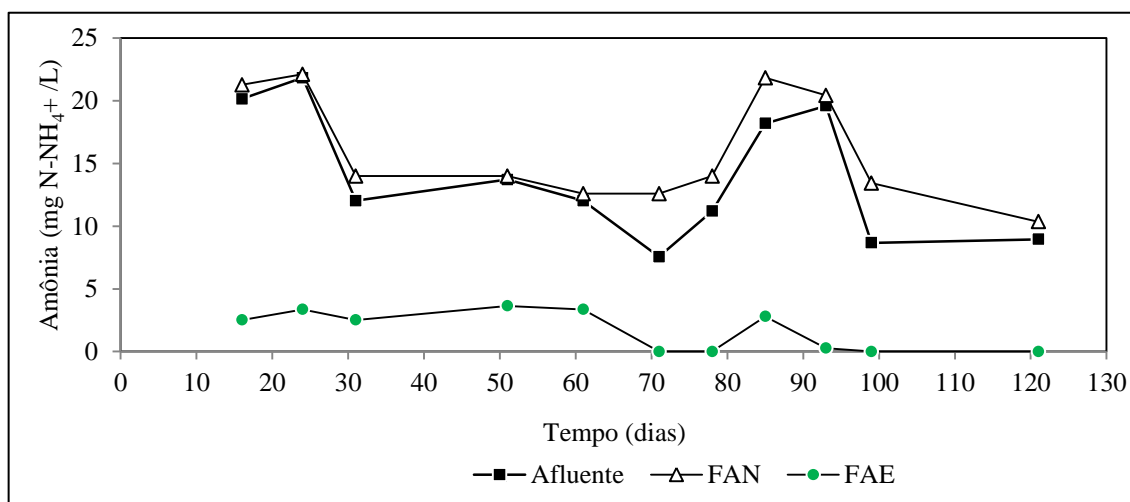


Gráfico 5.4- Concentrações de amônia afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa

Até o 61º dia de operação do sistema, o FAE apresentou remoção média de nitrogênio amoniacal de 80% gerando um efluente com média de $3,2 \pm 0,5$ mgN-NH₄⁺/L. Apesar da ótima porcentagem de remoção, alguns fatores podem ter contribuído para a oxidação incompleta de nitrogênio amoniacal durante este período, tais como pH em torno de 5,0, abaixo do recomendado por Shammass (1986) e pouca alcalinidade no afluente oriundo do FAN.

Como já discutido, a partir do 61º dia de operação, o afluente ao sistema foi alcalinizado com bicarbonato de sódio e, para isso, levou-se em consideração que 1,0 mg N-NH₄⁺ oxidado consome 8,64 mg HCO₃⁻ (GRADY,1980). Após a adição de bicarbonato de sódio, a alcalinidade afluente ao FAE foi de $271,0 \pm 110,0$ mgCaCO₃/L o que manteve o pH no FAE em torno de 7,5 e com isso, as bactérias nitrificantes conseguiram oxidar toda a amônia proveniente do FAN, confirmando o exposto por Abreu et al. (1994) que recomendam uma faixa de pH entre 6,5 a 9,0 para bactérias nitrificantes. Após a alcalinização do afluente, pelo método utilizado, não foi possível detectar concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente do FAE nos dias subsequentes (71 e 78).

No 82º dia de operação, como teste, cessou-se a alcalinização do afluente ao sistema e no 85º dia detectou-se 2,8 mgN-NH₄⁺/L no efluente do FAE, além de redução no pH para 2,0 levando-se a adicionar 27 mg/L de bicarbonato de sódio no afluente ao sistema para que

houvesse alcalinidade suficiente no FAE tanto para neutralizar o efluente, quanto para fornecer bicarbonato às nitrificantes.

O pH no afluente e no efluente do FAE manteve-se em 7,5 e o 7,6, respectivamente e, novamente, nos dias subseqüentes não se detectaram concentrações de amônia no efluente do FAE. Nota-se, portanto, que o controle do pH e adição de HCO_3^- para corrigir a alcalinidade, neutralizar os ácidos gerados tanto no processo anaeróbio quanto pela nitrificação biológica e fornecer carbono inorgânico às bactérias nitrificantes são alguns critérios operacionais que garantem a oxidação do nitrogênio amoniacal no processo aeróbio.

5.1.5 Nitrito e nitrato

A concentração média de nitrito no afluente ao sistema foi de $0,18 \pm 0,2 \text{ mgN-NO}_2^-/\text{L}$ e se manteve constante tanto no efluente do FAN quanto no efluente do FAE. Pelo Gráfico 5.5 percebe-se que praticamente todo o nitrato presente no efluente do FAE é proveniente do processo de nitrificação, pois, a concentração média de nitrato afluente ao sistema foi de $0,25 \pm 0,13 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$, no efluente do FAN foi de $0,04 \pm 0,02 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{L}$ e essa redução, provavelmente, deva-se ao processo de desnitrificação ou assimilação do nitrato.

No efluente do FAE a concentração média de nitrato foi de $11,4 \pm 6,8 \text{ mgN-NO}_2^-/\text{L}$, ou seja, todo o nitrato surgido no efluente do FAE foi gerado pelo processo de oxidação do nitrogênio amoniacal oriundo do FAN. As maiores concentrações de nitrato no efluente do FAE correspondem ao período de total remoção de amônia.

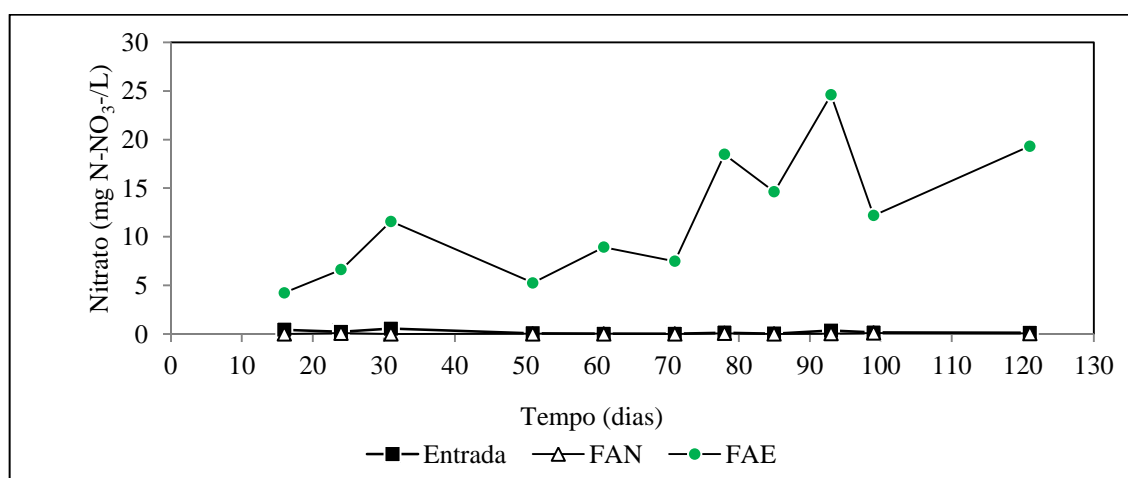


Gráfico 5.5 – Concentrações de nitrato afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.

5.1.6 Remoção de nitrogênio total

Os Gráficos 5.6 e 5.7 mostram as concentrações afluentes e efluentes de N-NTK e N-org, respectivamente. A concentração média de N-NTK no afluente ao sistema foi de $21,3 \pm 4,9$ mg N-NTK/L e $6,5 \pm 4,0$ mg N-org/L indicando que a maior parte do nitrogênio afluente encontrava-se na forma amoniacal com média de $14,7 \pm 5,3$ mg N-NH_4^+ /L. O Gráfico 5.7 mostra que o consumo de nitrogênio orgânico é maior no FAE com remoções de 100% (exceto nos dias 51 e 85), no FAN também ocorre consumo de N-org devido, possivelmente, à incorporação na biomassa e amonificação. No dia 85 houve produção de 25,2 mgN-Norg no FAE e isso foi resultado de excesso de lodo na amostra do efluente.

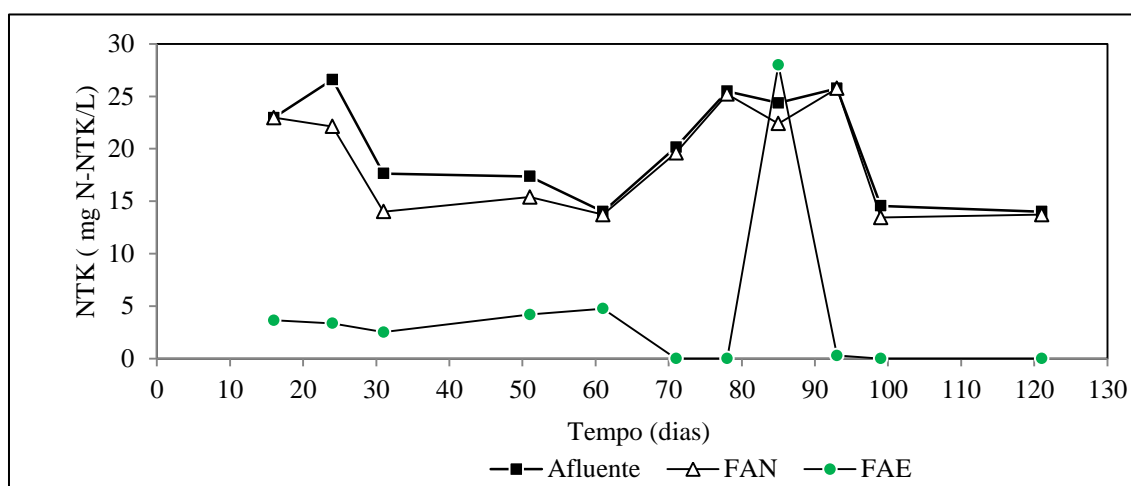


Gráfico 5.6 – Concentrações de N-NTK afluente e efluente dos filtros biológicos durante a primeira etapa da pesquisa.

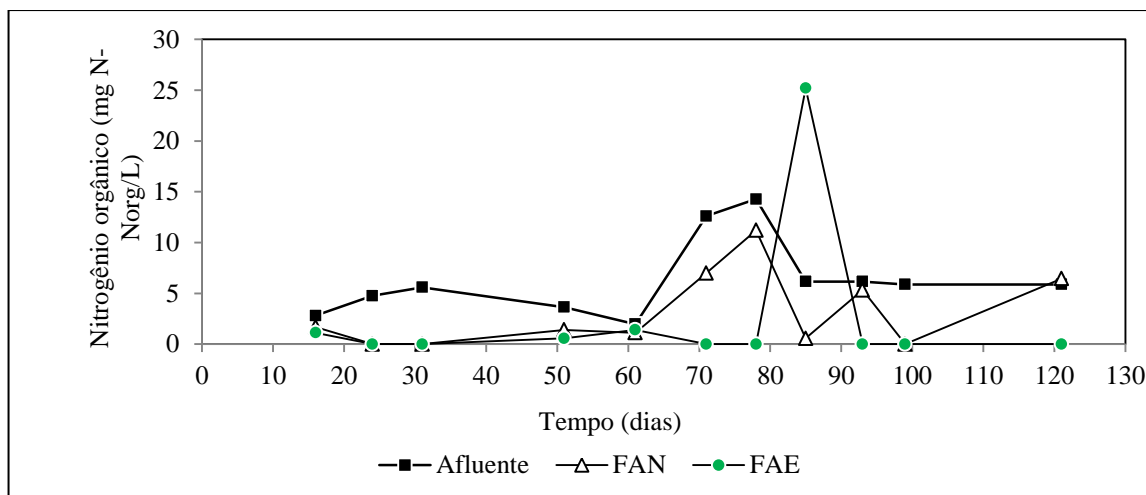


Gráfico 5.7 – Concentrações de Nitrogênio orgânico no afluente e efluente dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.

Comumente, os valores de nitrogênio total (Nt) são equivalentes aos valores de NTK, pois se desconsideram as parcelas de nitrito e de nitrato que, geralmente, são pequenas. No caso do sistema proposto, a parcela de nitrato gerada no FAE não pode ser desconsiderada uma vez que as concentrações no efluente desse filtro eram superiores a 5,0 mg N-NO₃⁻/L. O Gráfico 5.8 mostra as concentrações de nitrogênio total afluente e efluente dos filtros biológicos. A eficiência global do sistema na remoção de nitrogênio ao longo da primeira etapa de operação foi de 35%.

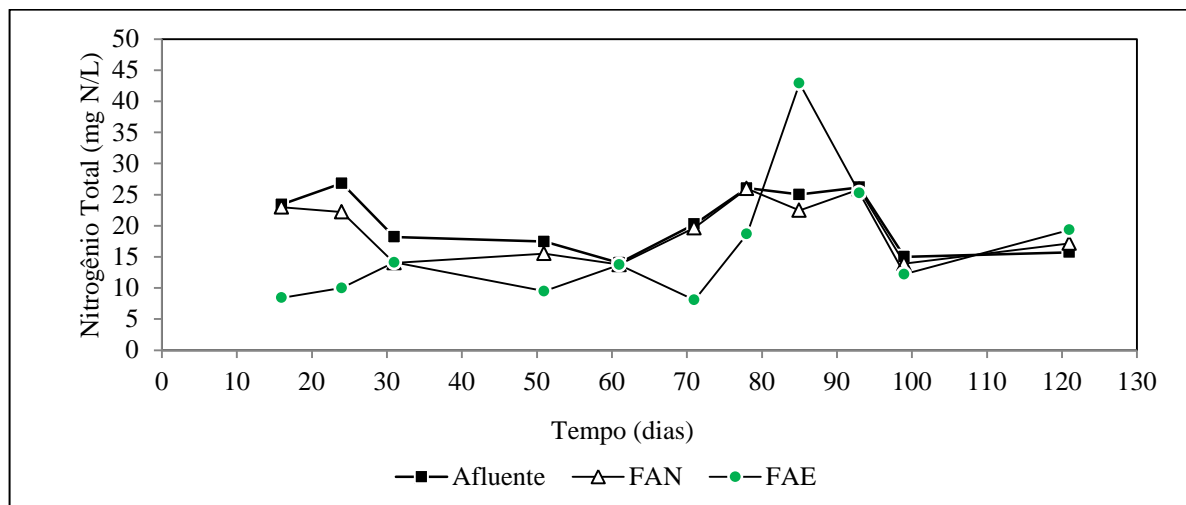


Gráfico 5.8 – Concentrações de Nitrogênio afluente e nos efluentes dos filtros durante a primeira etapa da pesquisa.

5.2 Etapa II -Desnitrificação

5.2.1 Caracterização do afluente ao sistema na segunda etapa da pesquisa

Na Tabela 5.2 estão os dados referentes à caracterização da água residuária que alimentou o sistema durante a segunda etapa da pesquisa.

Tabela 5.2- Características físico-químicas do afluente ao sistema durante a segunda etapa

Variável	Unidade	Média ± d.p
pH	Adimensional	7,6 ± 0,3
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	320 ± 145
DQO	mg O ₂ /L	409 ± 200
NTK	mg N-NTK/L	31,4 ± 4,0
Amônia	mgN-NH ₄ ⁺ /L	21,5 ± 12,0
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ /L	0,40 ± 0,30
Nitrato	mg N-NO ₃ ⁻ /L	0,95 ± 0,14
N orgânico	mg N-N _{org} /L	9,1 ± 4,0

5.2.2 Temperatura, oxigênio, alcalinidade e pH

A concentração de oxigênio dissolvido no filtro aeróbio manteve-se como na primeira etapa, acima de 4,5 mgO₂/L e a temperatura em ambos os filtros foi de 31°C. Durante o início da segunda etapa assumiu-se que ao promover a desnitrificação no FAN, ocorreria consumo de íons H⁺ gerados durante a digestão anaeróbia o que, segundo Metcalf e Eddy (2003), poupa alcalinidade, portanto, era esperado que o efluente do FAN fosse enriquecido com bicarbonato para suprir os requisitos da nitrificação autotrófica no FAE sem a necessidade de alcalinização do afluente, como ocorrido na primeira etapa.

Entre os dias 137 e 194, a alcalinidade média afluente foi de 143,6 ± 60,0 mgCaCO₃/L enquanto o efluente do FAN apresentou média de 109,0 ± 24,0 mgCaCO₃/L, redução de 24% na alcalinidade e, estatisticamente, essa redução foi significativa (p>0,05). Apesar de haver consumo de alcalinidade no FAN, a relação AVT/AB manteve-se menor que 0,3. Houve redução de 58% da alcalinidade no FAE que apresentou um efluente com 45,0 ± 26,0 mgCaCO₃/L o que, segundo Biesterfeld et al. (2003), afeta a nitrificação.

A primeira etapa mostrou que para que ocorra o processo de nitrificação no FAE, o efluente do FAN deve conter alcalinidade acima de 107,0 mgCaCO₃/L para manter o pH neutro, pois, para valores de pH menores que 5,7 há inibição da nitrificação (SHAMMAS, 1986). Por isso, a partir do dia 196 alcalinizou-se o afluente ao sistema, porém, diferente da situação ocorrida na primeira etapa, esse procedimento era esporádico e só ocorria quando o pH do FAE estava próximo a 6,0. Assim, entre os dias 196 e 324 a alcalinidade média foi 359,0 ± 190,0; 332,0 ± 122,0 e 55,0 ± 11,0 para o afluente e efluente do FAN e FAE, respectivamente. O Gráfico 5.9 mostra as concentrações de alcalinidade durante a segunda etapa.

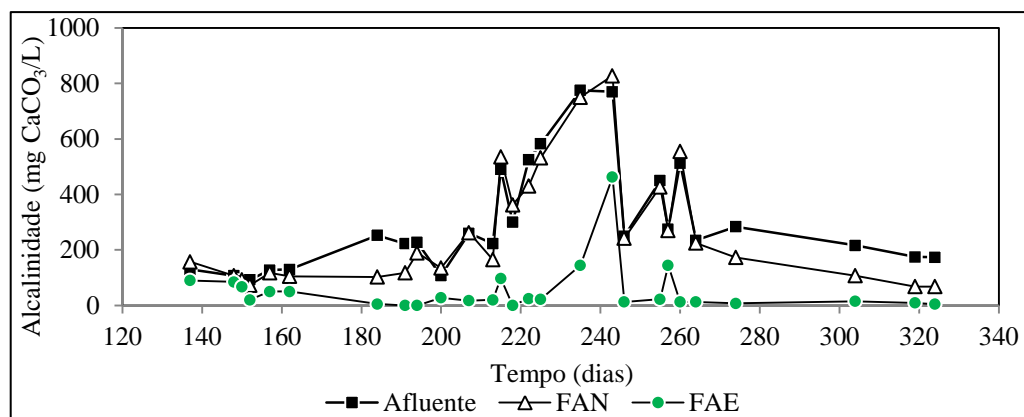


Gráfico 5.9- Variação da alcalinidade afluente e nos efluentes dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa.

Os valores médios de pH foram $7,6 \pm 0,3$; $7,5 \pm 0,4$ e $6,6 \pm 1,2$ para o afluente, FAN e FAE, respectivamente. Ao observar o Gráfico 5.10 nota-se que entre os dias 174 e 196 os valores de pH no FAE estiveram abaixo de 6,0 e essa queda no pH deveu-se à pouca alcalinidade no reator nesse período ($5,0 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$). Com isso, surgiu amônia no efluente do filtro aeróbio exigindo, portanto, alcalinização do afluente ao sistema.

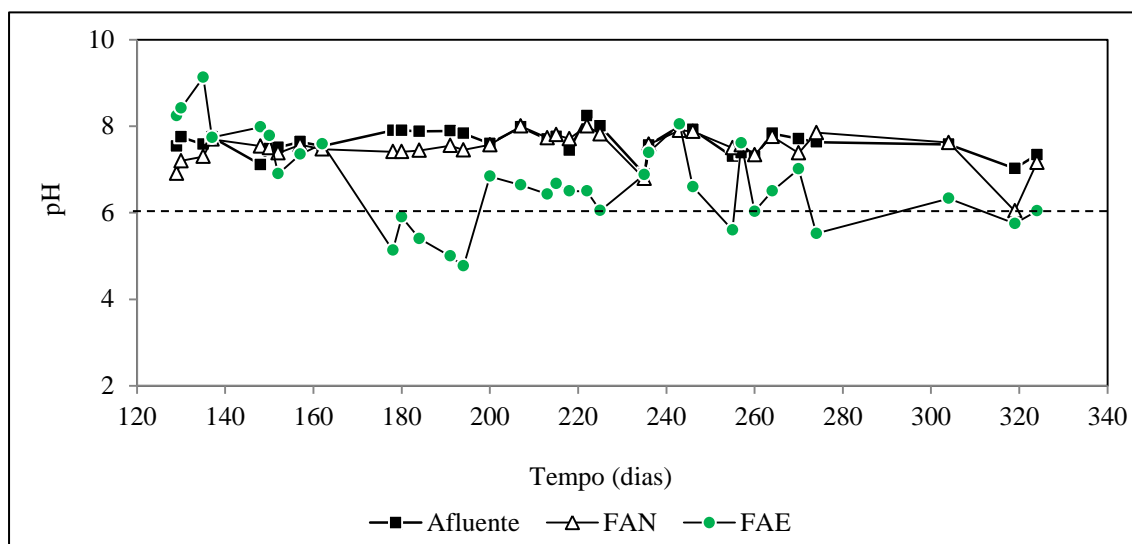


Gráfico 5.10 – Variação do pH afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa.

5.2.3 Remoção de matéria orgânica (DQO) e produção de biogás

Entre os dias 129 e 225 (Gráfico 5.11) a concentração média afluente de DQO foi de $219,0 \pm 158,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$, e a remoção média no FAN foi de 57% gerando um efluente com $97,0 \pm 20,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ e a DQO remanescente foi reduzida em 59% no FAE produzindo um efluente final com $34,0 \pm 8,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Entre os dias 225 e 278 houve problemas operacionais na refinaria, o que forneceu uma DQO afluente ao sistema com média de $736,0 \pm 36,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$, no entanto, essa sobrecarga não afetou o desempenho do FAN que apresentou remoção média de 67% conferindo um efluente com DQO média de $228,0 \pm 100,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ e esta concentração foi reduzida no FAE em 44% apresentando um efluente final com $124 \pm 70 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

A água residuária que alimentou o sistema entre os dias 304 e 324 foi coletada sob chuva o que diminuiu a DQO média afluente ($420,0 \pm 30,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$) e, neste período, houve redução de 77% no FAN e 30% no FAE gerando um efluente final com DQO média de $51,0 \pm 12,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Nota-se que as eficiências de remoção para o FAN aumentaram enquanto houve

diminuição na eficiência do FAE, provavelmente como consequência da diminuição da população heterotrófica nesse reator.

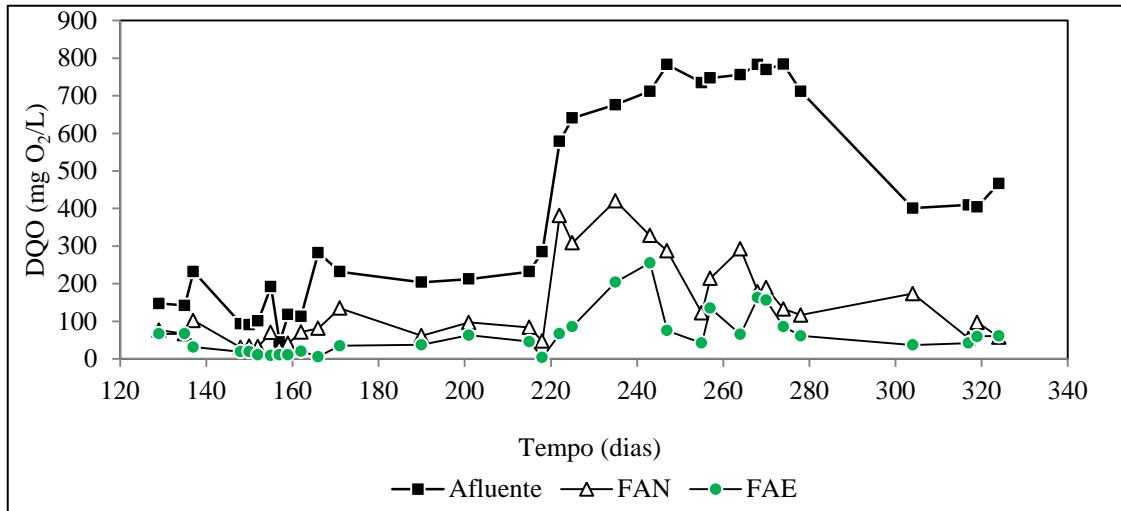


Gráfico 5.11 – Concentrações de DQO afluentes e efluentes dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa.

Nesta etapa, diferente da primeira, o FAN apresentou melhores eficiências de remoção de DQO e isso pode ser atribuído ao processo de desnitrificação que acentua a remoção de matéria orgânica no reator anaeróbio (DEL POZO, 2003).

O biogás passou a ser medido a partir do dia 275 e, observando-se o Gráfico 5.12, nota-se que a taxa de produção diária de biogás oscilou bastante com o máximo de 0,29 L/d entre os dias 275 e 310, nesse período a produção diária diminuiu visivelmente e a partir do dia 310, o gasômetro não registrou nenhum fluxo de biogás.

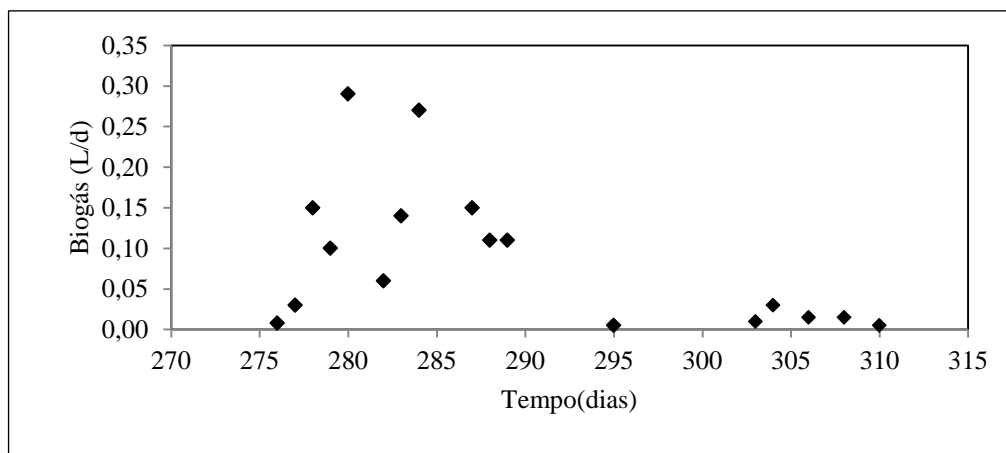


Gráfico 5.12 – Taxa de produção diária de biogás no FAN durante a segunda etapa da pesquisa.

Assim como observado na primeira etapa, houve retenção do biogás na coluna principal do reator, provavelmente, devido ao excesso de biomassa e meio suporte além da retenção de bolhas na superfície líquida devido ao óleo. Até o dia 324 o fluxo de biogás liberado ficou abaixo do limite de detecção do gasômetro (0,002L), neste dia o biogás foi coletado e caracterizado, o resultado foi a presença de 99,05% de gás nitrogênio, 0,95% de dióxido de carbono e não se detectou gás metano na amostra.

A desnitrificação requer um doador de elétrons que pode ser matéria orgânica (DQO) ou compostos reduzidos tais como sulfeto ou hidrogênio (VAN LOOSDRECHT; JETTEN, 1998; LETTINGA, 1999) e isso provoca competição por doadores de elétrons entre as bactérias metanogênicas e as desnitrificantes (RAMAKRISHNA; DESAI, 1997) e como a desnitrificação é termodinamicamente mais favorável que a metanogênese, a produção de metano tende a ser inibida (RAZO-FLORES et al., 2003).

5.2.4 Remoção de nitrogênio amoniacal

Observando-se o Gráfico 5.13, pode-se verificar a completa remoção de nitrogênio amoniacal no reator aeróbio durante a segunda etapa da pesquisa, exceto nos dias 170, 176, 190 e 324; o surgimento de amônia nesses dias deveu-se ao pH médio de 5,2 (Gráfico 5.10), queda ocasionada por falta de alcalinidade nesses dias no biofiltro (Gráfico 5.9).

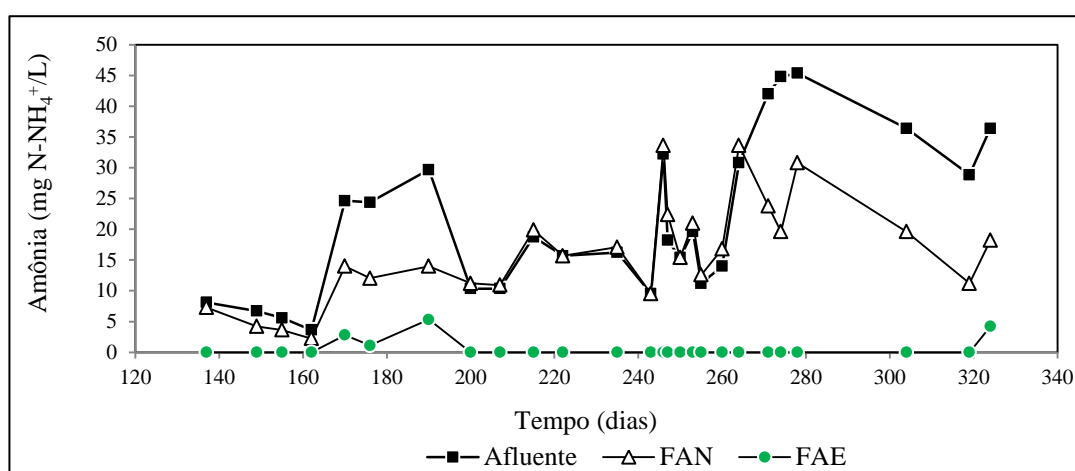


Gráfico 5.13- Concentrações de amônia afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa.

Nos dias em que a remoção de amônia no FAE foi de aproximadamente 100%, o pH médio foi $7,0 \pm 0,8$ confirmando o exposto por Abreu et al. (1994) e corroborando com os resultados obtidos na primeira etapa. Ao dar-se início à recirculação ($Q_r = 2Q_{af}$) de parte do

efluente do FAE para o interior do FAN houve remoção de amônia neste último. Observou-se esse fenômeno do dia 137 ao dia 190, período no qual a remoção média no FAN foi de 38%, gerando um efluente com $8,2 \pm 5,0$ mg N-NH₄⁺/L contra $14,7 \pm 1,0$ mg N-NH₄⁺/L do afluente.

O mesmo fenômeno foi observado por Teixeira et al. (2008) quando iniciaram a recirculação de parte do efluente de um reator aeróbio para um anaeróbio. Na ocasião os autores sugeriram que a vazão de recirculação ($Q_r = 1,8Q_{af}$) foi responsável pela concentração baixa de amônia no reator anaeróbio, além de não excluir a possibilidade de incorporação em biomassa e presença de ANAMMOX. Outra possibilidade, além das observadas por Teixeira et al. (2008), é a ocorrência de nitrificação aeróbia no reator anaeróbio, haja vista que a parcela recirculada do filtro aeróbio é rica em oxigênio dissolvido.

Nesta pesquisa, a concentração de OD no efluente do FAE foi 4,2 mg O₂/L, e no efluente do FAN foi 0,1 mg O₂/L, ou seja, ao promover a recirculação entre os reatores houve consumo de oxigênio no interior do FAN o que reforça a idéia de oxidação aeróbia da amônia nesse reator.

Outro fator a ser observado é que havendo nitrificação no FAN, há liberação de íons H⁺ e, portanto, consumo de alcalinidade nesse reator que passa a enviar ao FAE um efluente com pouco bicarbonato, o que favorece o decaimento do pH neste reator e isso pode explicar o surgimento de amônia no efluente do FAE entre os dias 170 e 190. Nesse período, a alcalinidade afluente ao FAE foi 110,0 mgCaCO₃/L e, como observado na primeira etapa, essa alcalinidade favorece o decaimento do pH nesse filtro e com isso, o aparecimento de amônia.

Decidiu-se, a partir do dia 190, conectar a recirculação do efluente do FAE para o reservatório do afluente ao sistema, com isso era esperada a diminuição de OD e a retomada da amonificação no FAN. Também houve alcalinização do afluente quando o pH do filtro aeróbio estava próximo a 6,0. A razão de reciclo foi de $R=1,0$ ($Q_r = Q_{af}$), pois, acima disso haveria esvaziamento do decantador do FAE.

A partir daí, entre os dias 200 e 264 houve produção média de 10% de nitrogênio amoniacal no filtro anaeróbio e não foram detectadas concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente do FAE. Ainda durante esse período, realizou-se, como teste, uma análise de amônia pelo método do fenato, que detecta pequenas concentrações de amônia, e constatou-se que a concentração de amônia no efluente do FAE era 0,20 mg N-NH₄⁺/L, ou seja, remoção de aproximadamente 100%.

Com a recirculação direcionada ao reservatório do afluente, a razão de reciclo fica limitada, então, para poder ter liberdade de variação nessa razão optou-se por re-conectar a

recirculação do FAE diretamente no FAN com $R=2,0$ e o resultado foi novamente redução de amônia no filtro anaeróbio em torno de 48% durante os dias 271 e 324 com surgimento de amônia no FAE no último dia.

5.2.5 Nitrito e nitrato

As concentrações de nitrito foram, em $\text{mg N-NO}_2^-/\text{L}$, $0,40 \pm 0,3$; $0,49 \pm 0,29$ e $0,21 \pm 0,2$ para o afluente, FAN e FAE respectivamente e assim como na primeira etapa, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os resultados. Entre os dias 137 e 190, a parcela de nitrato proveniente da recirculação foi somada à parcela de nitrato presente no afluente ao sistema, o resultado compõe o nitrato afluente ao FAN (Gráfico 5.14). Nesse período, houve remoção média de 90% de nitrato no FAN, e acredita-se que o OD presente no efluente recirculado ($4,2 \text{ mgO}_2/\text{L}$) tenha sido consumido rapidamente deixando grande parcela da coluna principal do FAN em anaerobiose promovendo a desnitrificação. Esse resultado corrobora com a hipótese de nitrificação no FAN devido à presença de OD, resultando em diminuição da amônia nesse reator.

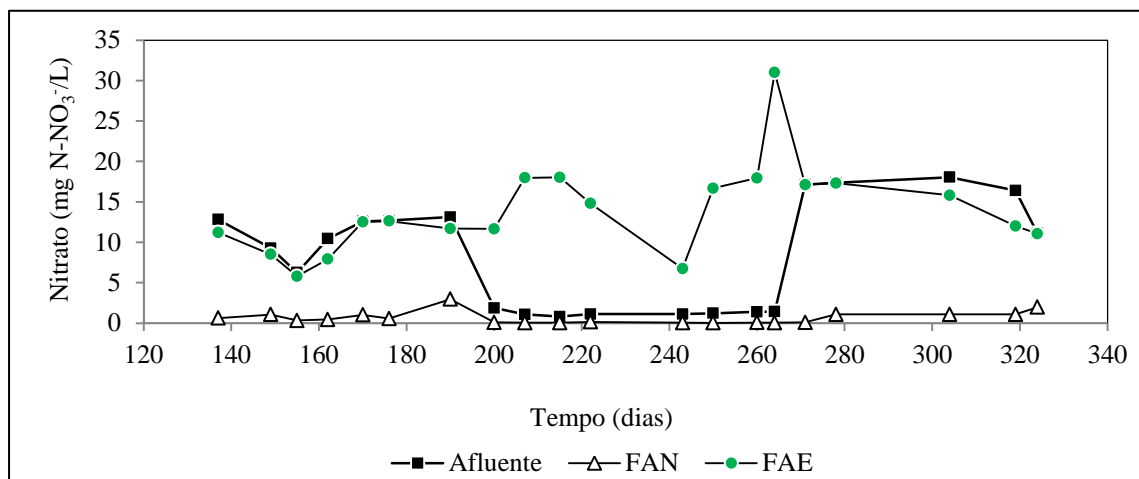


Gráfico 5.14 – Concentrações de nitrato afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa da pesquisa.

Entre os dias 200 e 264 o efluente do FAE era recirculado para o reservatório do afluente ao sistema, com isso a concentração de OD afluente ao sistema ficou próxima a zero e todo o nitrato proveniente do FAE foi diluído no reservatório (60L), explicando as baixas concentrações de nitrato afluente nesse período.

Mesmo com as baixas concentrações afluentes, a remoção média de nitrato no FAN foi de 94% e acredita-se que a recirculação entre os reatores não afeta negativamente a desnitrificação anaeróbia, além de auxiliar na remoção de amônia. Essa observação contribuiu para a decisão de re-conectar a recirculação diretamente entre os reatores, com isso, a eficiência média de remoção de nitrato no FAN entre os dias 271 e 324 foi de 92%.

5.2.6 Remoção de nitrogênio total

O Gráfico 5.15 mostra as concentrações de N-NTK afluente e efluente dos filtros biológicos. Entre os dias 134 e 190, com recirculação entre os reatores, a eficiência na remoção de N-NTK foi de 57% e 89% para o FAN e FAE, respectivamente, ao longo desse período atribuí-se a eficiência de remoção no FAN principalmente à diminuição de amônia nesse reator.

Entre os dias 200 e 264, com a recirculação direcionada ao reservatório do afluente, houve redução da eficiência de remoção de N-NTK no FAN para 20% e como houve amonificação nesse reator, atribuiu-se a remoção ao consumo de nitrogênio orgânico (Gráfico 5.16). A remoção média de N-NTK, no FAE, manteve-se em 89% atribuída, principalmente, ao consumo de nitrogênio amoniacal nesse reator.

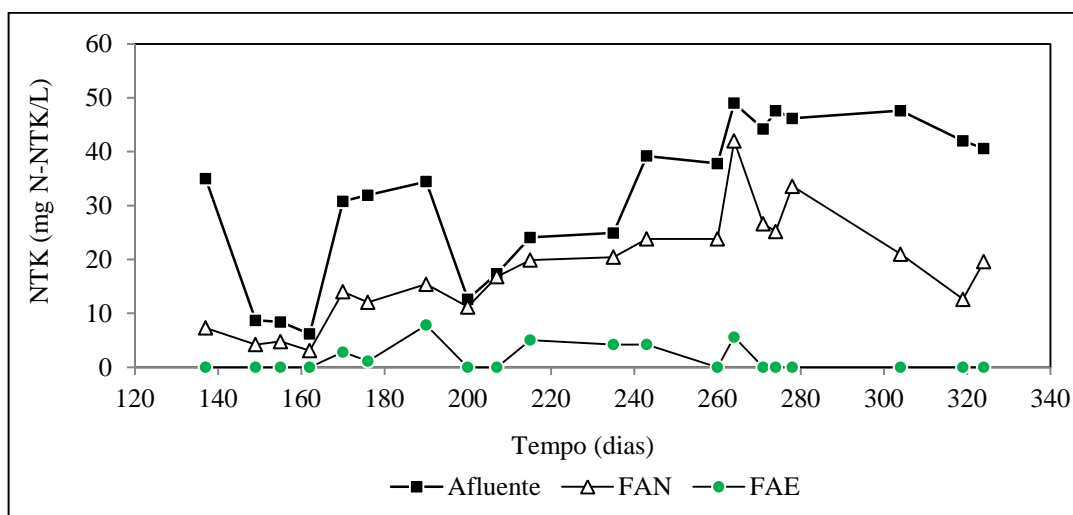


Gráfico 5.15 – Concentrações de N-NTK no afluente e nos efluentes dos reatores durante a segunda etapa da pesquisa.

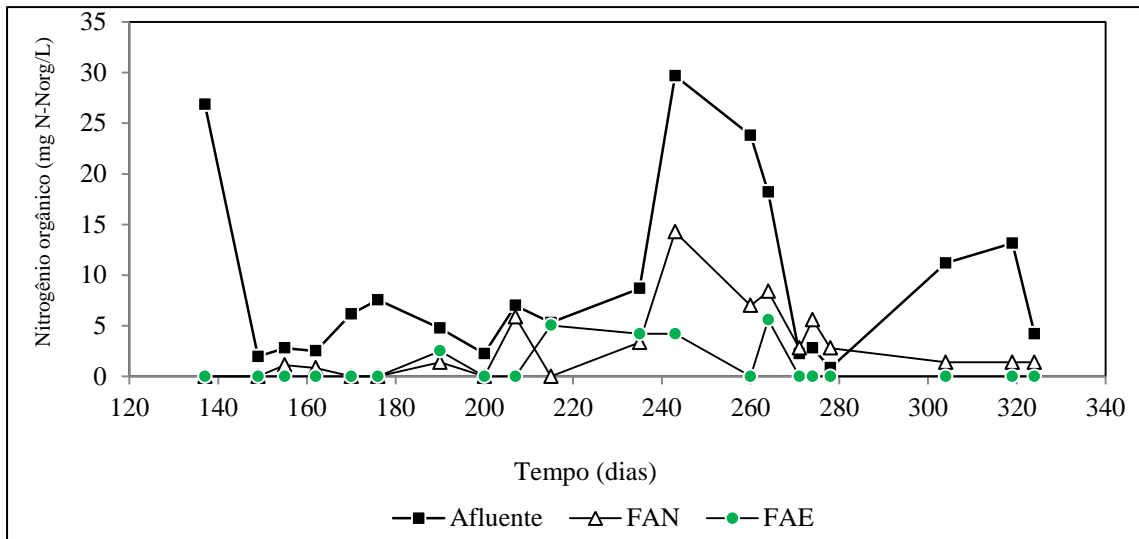


Gráfico 5.16 – Concentrações de N-Norg no afluente e nos efluentes dos reatores durante a segunda etapa da pesquisa.

Entre os dias 137 e 190 (Gráfico 5.17) a concentração média afluente de nitrogênio total (NTK+Nitrato+Nitrato) foi $33,7 \pm 15,0$ mg N/L, no FAN foram removidos 69,7% fornecendo um efluente com $10,2 \pm 5,0$ mg N/L ao FAE, porém, neste último houve acréscimo de 12% gerando um efluente final com $11,8 \pm 4,0$ mg N/L, contudo, a eficiência global do sistema na remoção de nitrogênio foi de 62,6% próxima da eficiência máxima teórica (67%) para uma taxa de recirculação 2,0.

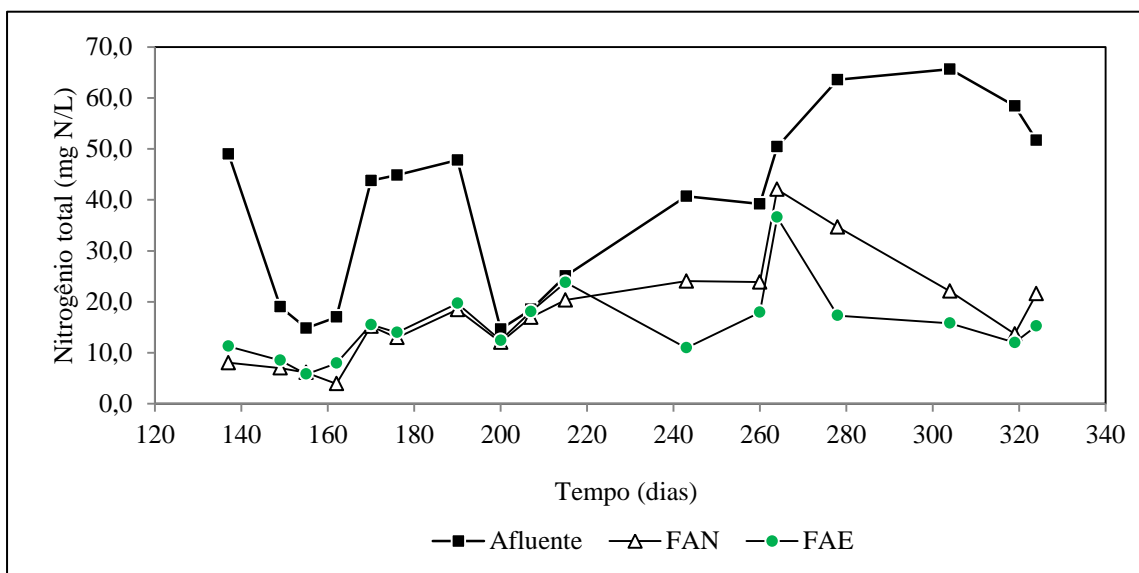


Gráfico 5.17 – Concentrações de Nitrogênio afluente e efluente dos filtros durante a segunda etapa de operação

Entre os dias 200 e 264, quando a recirculação foi direcionada ao reservatório do afluente, a concentração média de nitrogênio foi $31,4 \pm 11,0$ mg N/L e o FAN removeu 24% gerando um efluente com $23,2 \pm 8,0$ mg N/L ao FAE, neste a remoção média foi de 11%.

A pouca ou nenhuma remoção de nitrogênio no FAE era esperada, tendo em vista que nesse tipo de reator ocorre somente a transformação da forma de nitrogênio, salvo o nitrogênio na forma orgânica que pode ser incorporado à biomassa. Contudo, nesse período a remoção média de nitrogênio no sistema foi 42,5% próxima à eficiência máxima teórica (50%) para taxa de recirculação 1,0.

5.3 Identificação bacteriana

Só foi possível a identificação da comunidade microbiana no filtro aeróbio, que é o principal responsável pela redução da amônia no sistema, por isso, a importância de se conhecer as bactérias dominantes nesse filtro, tanto no início de operação quanto no final da pesquisa. Desta forma, foi possível saber se houve mudança na microbiota e quais bactérias persistiram no filtro após a alimentação do sistema com a água residuária da refinaria. O Gráfico 5.18 ilustra as bactérias isoladas no início da pesquisa.

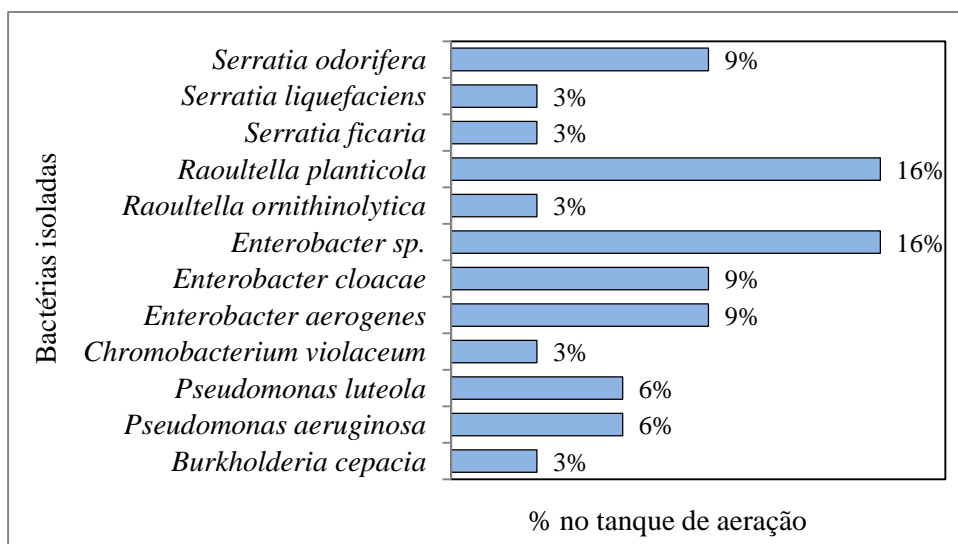


Gráfico 5.18 – Identificação das espécies bacterianas isoladas no tanque de aeração do FAE no início da pesquisa.

Algumas das bactérias presentes no FAE, *Chromobacterium violaceum*, *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Burkholderia cepacia*, *Serratia odorifera*, são descritas na literatura como produtoras de biossurfactantes, que auxiliam na interação dos microrganismos

com os compostos orgânicos (petróleo e seus derivados) hidrofóbicos (van HAMME et al., 2006) e também podem deixar a superfície celular mais hidrofóbica, aumentando a associação da célula com o substrato (AL-TAHHAN et al., 2000). A presença dessas bactérias pode ter influenciado na remoção de DQO no filtro aeróbio durante a primeira etapa da pesquisa, haja vista as melhores remoções apresentadas frente ao filtro anaeróbio.

Ao final da pesquisa, quando o sistema foi alimentado somente com o efluente da refinaria, observou-se mudança das bactérias dominantes no tanque de aeração do FAE. O Gráfico 5.19 ilustra as bactérias isoladas no final da pesquisa.

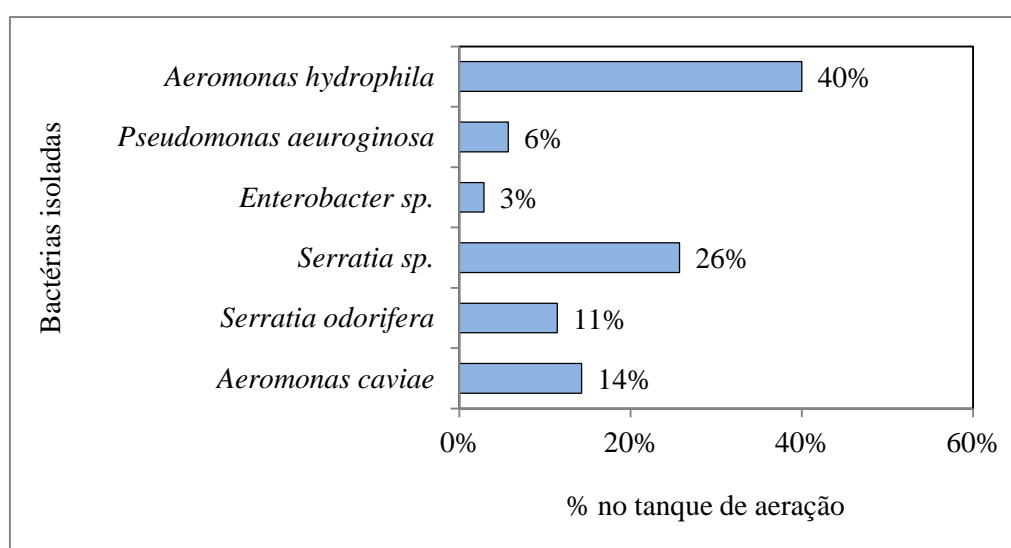


Gráfico 5.19 – Identificação das espécies bacterianas isoladas no tanque de aeração do FAE no final da pesquisa.

Houve diminuição na diversidade de espécies e os gêneros predominantes foram *Aeromonas* (54%), *Serratia* (37%) e *Pseudomonas* (6%) esses gêneros são produtores de surfactantes facilitando a biodegradação de hidrocarbonetos (NITSCHKE; PASTORE, 2002). As espécies comumente citadas na literatura como nitrificantes, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* não foram identificadas nesta pesquisa, isso se deve à limitação do método bioquímico escolhido, porém a produção de nitratos indica a presença de ambos.

Também se pode observar, através dos Gráficos 5.18 e 5.19, que o efluente petroquímico favoreceu o crescimento do gênero *Aeromonas*, *Serratia* e *Pseudomonas* sugerindo que esses foram os mais adaptados ao efluente da refinaria, apesar disso, não são descritos na literatura como nitrificantes, no entanto, pelos resultados apresentados não afetaram negativamente o desempenho do filtro aeróbio quanto à remoção de amônia e de DQO.

5.4 Ecotoxicidade

Na tabela 5.3 são apresentados os valores de CL_{50} – 96h e os intervalos de confiança (IC), obtidos para o afluente e para o efluente do sistema em três bioensaios realizados durante a segunda etapa da pesquisa.

Tabela 5.3 – Valores da CL_{50} – 96h do afluente e efluente do sistema durante a segunda etapa da pesquisa.

Data	CL_{50} (% v/v)	
	Afluente	Efluente
26/07/2010	0,82 IC (0,67-1,7)	0,68 IC (0,59-0,78)
08/10/2010	1,07 IC (0,86-1,32)	1,15 IC (0,65-2,06)
10/01/2011	0,62 IC (0,55-0,70)	0,68 IC (0,49-0,93)
Média	0,83	0,83

Observando o Gráfico 5.20 percebe-se que houve uma leve redução da toxicidade inicial do afluente nos dois últimos ensaios, porém, estatisticamente, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a toxicidade afluente e efluente do sistema que foi de 0,83% v/v.

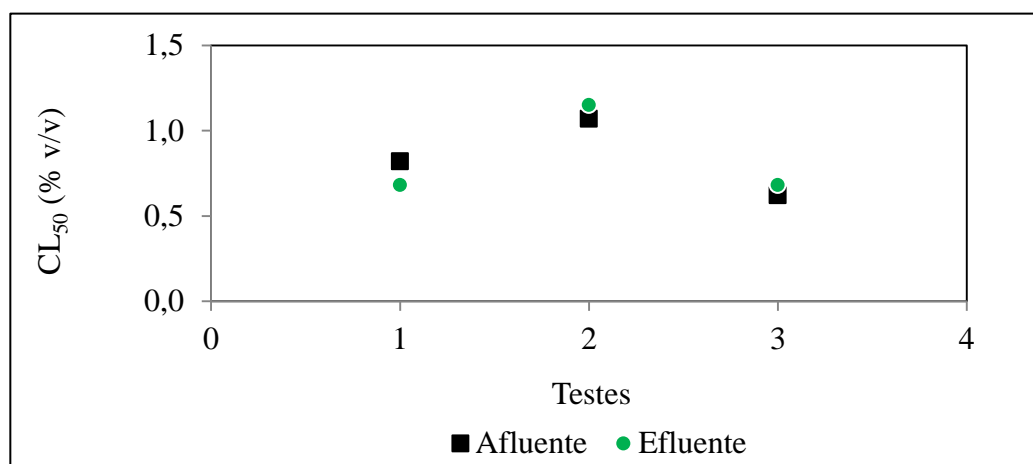


Gráfico 5.20– Concentração letal a 50% dos organismos-teste em 96 horas durante a segunda etapa da pesquisa

A não alteração da toxicidade durante a passagem da água residuária pelos reatores sugere que o sistema não foi eficiente para remover substâncias que causam toxicidade ao microcrustáceo marinho *Mysidopsis juniae*. Apesar de ter usado um reator diferente e outro

organismo-teste, Arthaud (2005) atribuiu a diminuição da toxicidade do mesmo tipo de água residuária utilizada nesta pesquisa à capacidade do fungo *Aspergillus niger* de degradar ou adsorver os contaminantes presentes na água residuária da refinaria de petróleo.

Não foi possível correlacionar a toxicidade com nenhuma substância específica presente no afluente ao sistema. No entanto, acredita-se que tanto o nitrogênio amoniacal quanto o nitrato não foram responsáveis pela elevada toxicidade ao microcrustáceo *M. juniae*, pois, a toxicidade do afluente manteve-se igual a do efluente, em 0,83% mesmo não se detectado amônia no efluente do sistema durante os ensaios. A mesma observação vale para as concentrações de nitrato.

Os seres vivos possuem uma faixa limite dos parâmetros ambientais para sua sobrevivência. Desta maneira, para a realização dos testes, faz-se necessário monitoramento da salinidade, pH e OD. Badaró-Pedroso et al. (2002), mostram que os valores limites para a sobrevivência do *M. juniae* são: pH entre 7,1 e 8,3; OD maior que 40% que o de saturação e salinidade de $33,5 \pm 1,5\%$.

Durante os testes foi observado que a salinidade manteve-se superior a 33 ‰ e que na medida em que a concentração de efluente aumentava, formava-se uma película oleosa sobre a superfície da solução dentro dos béqueres, dificultando as trocas gasosas água/ar, provocando depleção do OD dentro dos béqueres (para valores próximos de 1,0), o que também pode ter contribuído para mortalidade dos organismos testes, influenciando nos valores de CL50 encontrados. No entanto, este fato não exclui a possibilidade de toxicidade ocorrer principalmente pela ação de contaminantes de origem química, já observou-se mortalidade de organismos mesmo em concentrações de OD próximo a de saturação (7,0).

Talvez, a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), óleos e graxas e metais pesados tenham contribuído para a toxicidade aguda do afluente e efluente do sistema, pois, segundo Wake (2005), invertebrados marinhos, como os microcrustáceos, são mais sensíveis a efluente contendo esses compostos. Sponza e Oztekin (2010) acrescentam a amônia presente no efluente de refinaria de petróleo como responsável pelo efeito tóxico aos organismos teste.

Damato et al. (1998) pesquisaram a remoção biológica de HPAs em efluentes de uma refinaria de petróleo e a influência desses compostos na toxicidade aguda ao microcrustáceo *Daphnia similis*; os pesquisadores constataram que, com a remoção dos HPAs, o efluente do sistema de lodos ativados não apresentou toxicidade aguda aos organismos-teste.

Considerando que a faixa de concentração estudada é bastante baixa (<2%) e os valores de CL50 obtidos nos testes de toxicidade, o efluente estudado é altamente tóxico para o organismo teste, *M.juniae*.

5.5 Avaliação global do sistema

As eficiências finais de remoção de DQO foram de 80% e 83% para as etapas 1 e 2, respectivamente. As similaridades nas eficiências finais mostram que a recirculação, independentemente da razão, não influencia o desempenho global do sistema, porém, há influencia no desempenho individual dos filtros. O Gráfico 5.21 mostra as concentrações afluente e efluente do sistema.

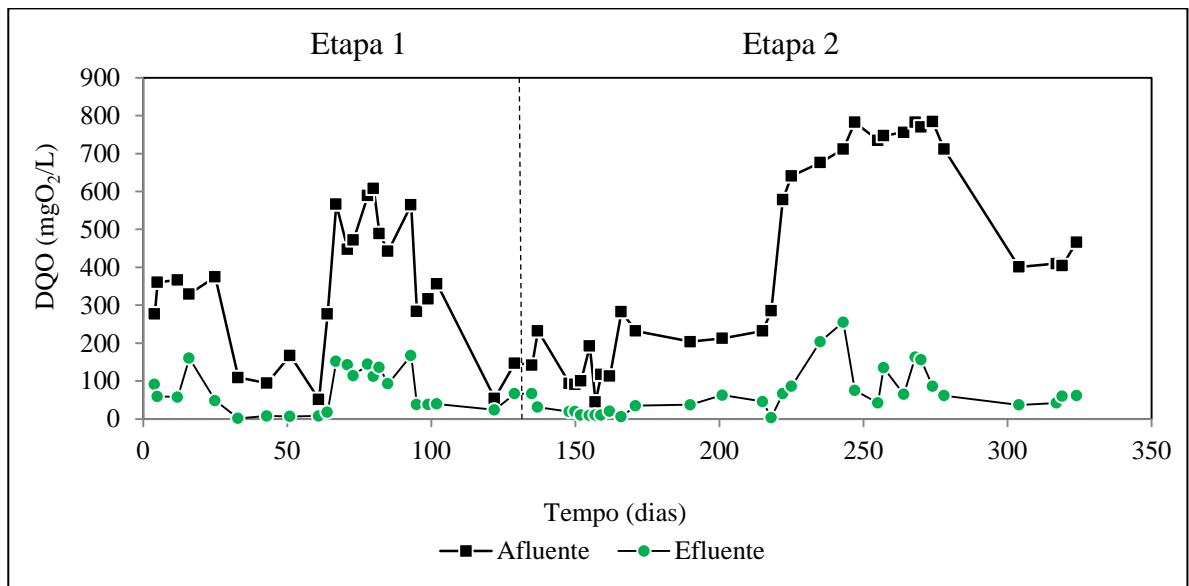


Gráfico 5.21 – Concentrações de DQO afluente e efluente do sistema ao fim da pesquisa.

Quanto à amônia (Gráfico 5.22), as eficiências finais de remoção foram 89% e 98% para as etapas 1 e 2, respectivamente. Na primeira etapa fica claro que o filtro aeróbio (FAE) é o único responsável pela remoção de amônia e se o pH for mantido na neutralidade pode-se promover remoção próxima a 100%, nesse filtro. Na segunda etapa, havendo recirculação direta entre os filtros alcança-se a remoção de amônia também no filtro anaeróbio (FAN) auxiliando o sistema na remoção desse composto.

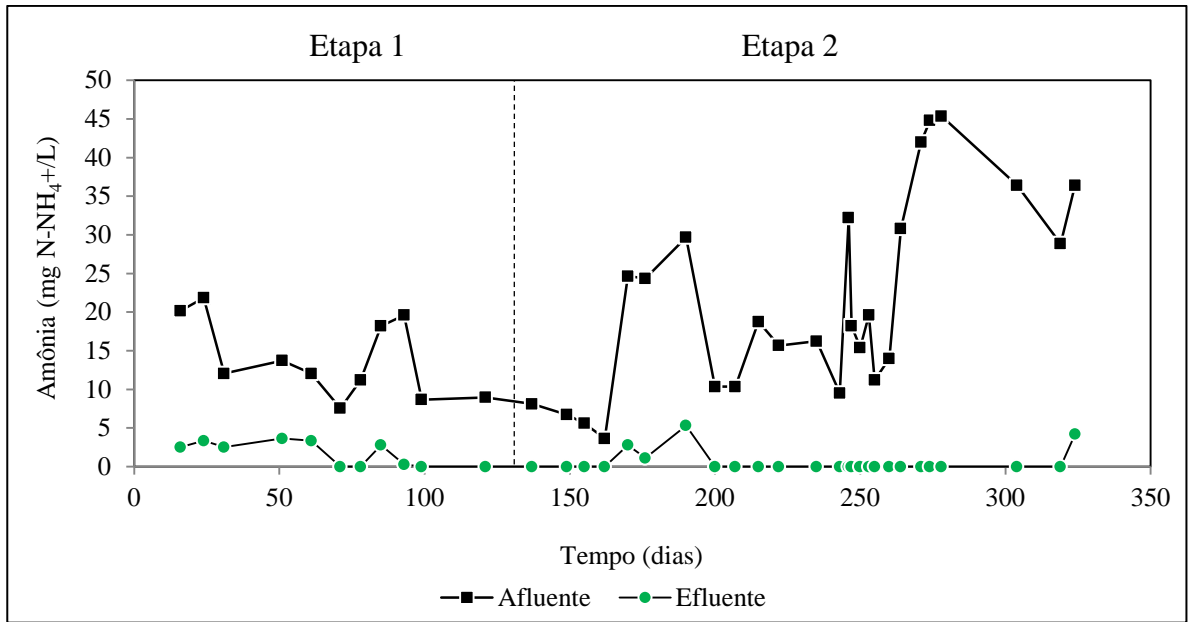


Gráfico 5.22 – Concentrações de amônia afluente e efluente do sistema ao fim da pesquisa.

A eficiência final de remoção de nitrogênio total (Gráfico 5.23) na primeira etapa foi de 35%. Na segunda etapa a forma de recirculação influenciou nos resultados finais; com recirculação direta entre os reatores, com $R=2,0$, o sistema foi capaz de remover 62,6% do nitrogênio afluente e com a recirculação indireta, com $R=1,0$, essa remoção caiu para 42,5%. A desnitrificação no FAN promoveu, independentemente da recirculação, remoção de 93% do nitrato afluente.

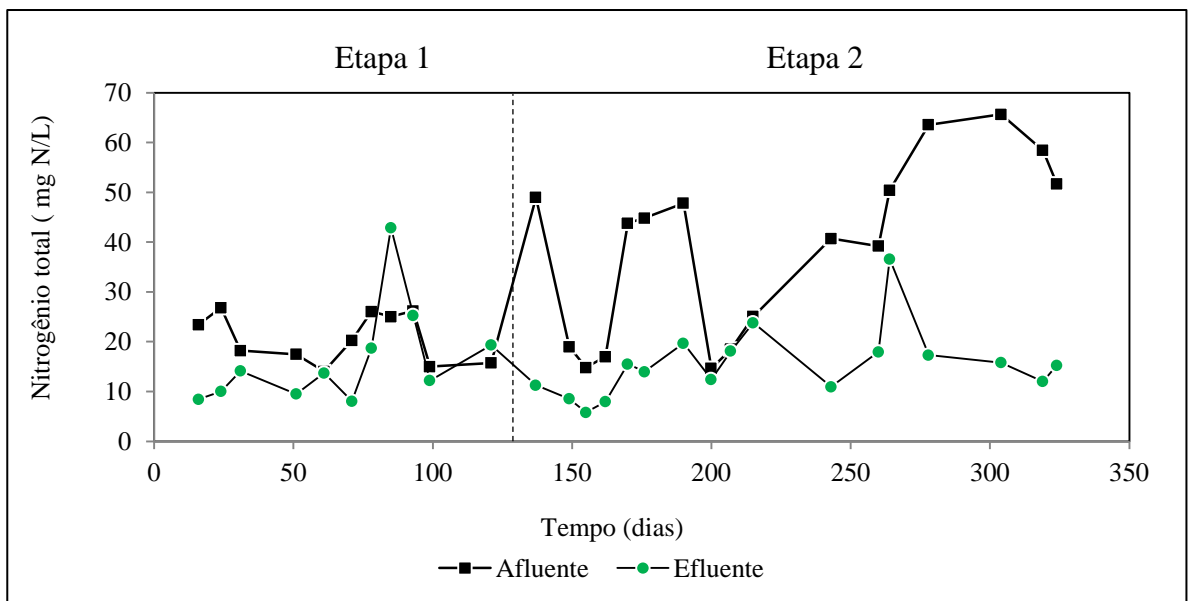


Gráfico 5.23– Concentrações de nitrogênio afluente e efluente do sistema ao fim da pesquisa.

Finalmente, de posse dos resultados e discutidos os pormenores de cada etapa da pesquisa, pode-se dizer que a combinação de um filtro anaeróbio em série com um aeróbio, pode ser utilizada no tratamento biológico de efluente petroquímico com vistas à remoção de DQO, amônia e nitrogênio. Porém, devem ser consideradas as peculiaridades de cada filtro e de cada água residuária, para melhorar o desempenho do sistema.

Apesar dos resultados animadores quanto à remoção de DQO, amônia e nitrogênio, o efluente do sistema ainda pode ser considerado tóxico pela resolução CONAMA 357/ 2005.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos ao fim da primeira etapa, conclui-se:

- O filtro anaeróbio apresentou baixas eficiências de remoção de DQO, média de 40%.
- Houve aumento da concentração de nitrogênio amoniacal no FAN, que foi 12% maior que a encontrada em seu afluente.
- No filtro aeróbio houve remoção de 80% de nitrogênio amoniacal, mesmo sem controlar pH e alcalinidade.
- Para promover a total oxidação da amônia no filtro aeróbio deve-se fornecer a este, alcalinidade superior a 107,0 mgCaCO₃/L.
- Quanto à remoção de amônia, o pH pode ser um parâmetro de monitoramento do filtro aeróbio, pois, com o pH abaixo de 6,0 há o surgimento de amônia nesse reator.
- Na primeira etapa, o sistema foi capaz de reduzir a DQO em 80%, nitrogênio amoniacal em 89% e nitrogênio total em 35%.

Com os resultados obtidos ao fim da segunda etapa, conclui-se:

- A recirculação direta entre os filtros promove a remoção de amônia no filtro anaeróbio, em 38%.
- O filtro anaeróbio, removeu em média 93% do nitrato afluente.
- Houve maior remoção de DQO no filtro anaeróbio quando se promoveu a desnitrificação, remoção média de 63%.
- O sistema foi eficiente em remover nitrogênio, apresentando remoção máxima de 63% com recirculação direta entre os reatores e 43% com recirculação direcionada ao reservatório de afluente ao sistema.
- O efluente do sistema causou toxicidade ao microcrustáceo *M. Juniae*. 0,83% v/v do efluente tratado causou letalidade a 50% dos organismos-teste em 96 h de exposição.
- As bactérias dos gêneros *Aeromonas*, *Serratia* e *Pseudomonas* foram as mais adaptadas ao efluente da refinaria de petróleo pesquisado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado na experiência e resultados obtidos durante a pesquisa, e ainda, como forma de contribuir para pesquisas futuras envolvendo o biotratamento de efluentes petroquímicos com ênfase na remoção de DQO e de nitrogênio, sugere-se:

- Manter a configuração do filtro aeróbio quanto ao tanque de aeração, porém, mudar a forma do decantador.
- Verificar qual a máxima razão de reciclo aplicável ao sistema, mantendo a recirculação direta entre os reatores e variando a razão de reciclo.
- Realizar análises de óleos e graxas tanto no afluente quanto nos efluentes dos filtros e correlacionar com as eficiências de remoção de DQO e de nitrogênio.
- Aumento da escala de bancada para escala piloto, porém, com instalação na própria refinaria.
- Avaliar a toxicidade do efluente petroquímico a organismos marinhos de outros níveis tróficos.
- Realizar análises de biologia molecular para identificação bacteriana tanto do filtro anaeróbio quanto do aeróbio.
- Incluir análises de hidrocarbonetos poliaromáticos e avaliar seus possíveis efeitos letais em ensaios de toxicidade.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, L.M. et al. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación denitrificación. In: 3º TALLER Y SEMINARIO LATINO-AMERICANO DE TRATAMIENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUALES. Montevideo, Uruguay,1994, p. 55 - 63.

AISSE, M.M. et al. Avaliação do sistema reator UASB e biofiltro aerado submerso para o tratamento de esgoto sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001, João Pessoa. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 2001. p. 8. II052.

ALAJBEG, I. et al. Comparison of the composition of some petroleum samples which may be applied for skin and mucous membrane treatment. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, n. 1, p. 75-84, 2000

AL-TAHHAN, R.A. et al. Rhamnolipid-induced removal lipolusaccharide from *Pseudomonas aeruginosa*: effect on cell surface properties and intercatons with hydrophobic substrates. **Applied and Environmental Microbiology**, v.66, p. 3262-3268, 2000.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, C. A.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 33-46. doi: 10.1016/j.cej.2006.10.001, 2007.

ANDRADE NETO, C. O.; HAANDEL, A. V.; MELO, H. N. O Uso do Filtro Anaeróbico para Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios no Brasil. In: X SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2002, Braga, Portugal. Anais do X Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Braga:APESB/APRH/ABES, 2002. CD-ROM. Braga, 2002.

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.21 ed.Washington American American Public Health Association,2005

ARAÚJO, A.M. **Tratamento anaeróbico do líquido da casca de coco verde**.2008. Dissertação (Mestrado em Saneamento),Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

ARTHAUD, I.D.B. **Redução de toxicidade do efluente de uma refinaria de petróleo, empregando reatores biológicos aeróbios, de leito fixo e fluxo contínuo ascendente, inoculados com *Aspergillus niger***. 2005. Dissertação (Mestrado em Saneamento) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

ARTHAUD, I.D.B. et al. Avaliação da redução de toxicidade de efluentes de indústria petroquímica após tratamento em reator de leito fixo e fluxo contínuo, inoculado com *Aspergillus niger*. In: GESTÃO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS NA CADEIA PRODUTIVA DO PETRÓLEO: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 199-210.

AUN, M.V. **Estudo da remoção de nitrogênio via nitrito e via nitrato em sistemas de lodo ativado alimentados por despejo com elevada concentração de fenol**. 2007. Tese de doutorado. Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BADARÓ-PEDROSO, C. **Toxicidade crônica de amostras do canal de São Sebastião e de substâncias puras a *Mysidopsis juniae*** (Crustácea – Mysidacea). 1993. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993.

BADARÓ-PEDROSO, C.; REYNIER, M.V.; PREOSPÉRI, V.A. Teste de toxicidade aguda com misidáceo – ênfase nas espécies *Mysidopsis juniae* e *Mysidium gracile* (Crustácea: Mysidacea). In: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E. C. P. M.; NIPPER, M. **Métodos em Ecotoxicologia marinha**. Aplicações no Brasil. 1ª ed. São Paulo: Artes gráficas e indústrias LTDA, 2002. cap. 11, p. 132-155.

BARNES, D.; BLISS, P.J. **Biological control of nitrogen in wastewater treatment**. Cambridge, Great Britain. 1983.

BARRINGTON, S.; KIM, J. W.; WANG, L. Biodegradation of pentyl amine and aniline from petrochemical wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 83, p. 191-197. doi: 10.1016/j.jenvman.2006.02.009, 2007.

BARRON, M.G. et al. Are aromatic hydrocarbons the primary determinant of petroleum toxicity to aquatic organisms. **Aquatic Toxicology**, v. 46, n. 3-4, p. 253-268, 1999.

BARROS, L. C.; FRANCO, M. J.; MANO, A. P. Tratamento de águas residuais em refinarias: Enquadramento Geral. Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, n. 1, p. 1-16, 2004.

BEHLING, E. et al. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. **Biores. Technol.** 61, 239–245,1997

BERNET, N. Combined anaerobic–aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 611-619. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00170-0, 2000.

BIESTERFELD, S. et al. Effect of alkalinity type and concentration on nitrifying biofilm activity. **Water Environment Research**. v.75, n.3, p.196–204,2003.

BITTON, G. **Role of microorganisms in biogeochemical cycles**. In: Wastewater Microbiology. Estados Unidos: Wiley-Liss, Inc.cap.3. p. 51-73. 2005

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 397 de 3 de abril de 2008. Brasília, DF.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Brasília, DF.

CARVALHO, E. H. **Filtros Biológicos Anaeróbios - Conceitos Básicos, Projeto e Desenvolvimento**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1994.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo,. Água do mar – Teste de toxicidade aguda com *Mysidopsis juniae* Silva, 1979 (Crustacea- Mysidacea). Norma Técnica L5.251. São Paulo, CETESB, p. 19, 1992.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Série: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 1997,v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária-UFGM, 246p.

CHRIESTENSEN, M.H.; HARREMOES P. **Biological denitrification of sewage: A literature review**. Prog. Water Technol.8:509-555,1977.

COUTO, L. C. **Avaliação do Desempenho de Filtros Anaeróbios com Diferentes Meios de Enchimento no Tratamento de Esgotos Sanitários**.1993.Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo,Campinas,1993.

CUTROFELLO, M.; DURANT, J. L. Fate of high loads of ammonia in a pond and wetland downstream from a hazardous waste disposal site. **Chemosphere** , v. 68, p. 1365-1376. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.026, 2007.

DAMATO, M., SOBRINHO, P. A., MORITA, D. M., Estudo da Influência do Nível de Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo na Remoção de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares e na toxicidade aguda para Daphni Símilis. In: XXVI CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITÁRIA Y AMBIENTAL, 1-5 de Noviembre de 1998.

DEL POZO, R. Organic matter removal in combined anaerobic–aerobic fixed-film bioreactors. **Water Research**, v. 37, n. 15, p. 3561-3568. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00273-2, 2003.

DEMIRCI, S.; ERDOGAN, B.; ÖZCIMDER, R. Wastewater Treatment at The Petroleum Refinery, Kirikkale, Turkey Using Some Coagulants And Turkish Clays as Coagulant Aids. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3495-3499, 1998.

DEZZOTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro.E-papers,2008.

DICKENSON, R.; GIBONEY, J. Stabilization of refinery waste water with the activated sludge process: determination of design parameters. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE. p.294-303, 1970.

DICKNEIDER, T. Dupont's Technology for Polyester Regeration. American Chemistry Society.2002

DIMOGLO, A.; AKBULUT, H. Y.; CIHAN, F.; KARPUZCU, M. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. **Clean Techn Environ Policy**, v. 6, p. 288-295. doi: 10.1007/s10098-004-0248-9, 2004.

DOLD, P. Current Practice for Treatment of Petroleum Refinery Wastewater and Tsxics Removal. **Water Poll. Res. J**, v. 24, n. 3, p. 363-390, 1989.

DOMINGUES, L. M. **Sistema combinado filtro anaeróbio - biofiltro aerado submerso: avaliação da partida e da nitrificação de esgoto sanitário**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas, SP, 2005.

DRIESSEN, W.; YSPEERT, P. Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in the agro-industry. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 221-228, 1999.

DUPUIT, E. et al. Decision support methodology using rule-based reasoning coupled to non-parametric measurement for industrial wastewater network management. **Environmental Modelling & Software**, v. 22, n. 8, p. 1153-1163, 2007.

FELIX, J. P. L. **Remoção de DQO e fenóis totais de água residuária de refinaria de petróleo aplicando reatores aeróbios inoculados com *Aspergillus niger***. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Porto Alegre, 2000.

FICA-PIRAS, P. **Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

FREITAS NETO, M. et al. Remoção de compostos nitrogenados de águas residuárias de refinarias de petróleo através de reatores biológicos com fungos. **Revista Tecnológica de Fortaleza**, v. 28, n. 1, p. 85-96, 2007.

GARBOSSA, L.H.P. **Avaliação de sistemas anaeróbio-aeróbio com biomassa imobilizada para remoção de matéria carbonácea e nitrogênio de esgoto sanitário e uso do biogás na desnitrificação**. 2006. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Carlos, 2006.

GERARDI, M. H. **Wastewater Bacteria**. John Wilwy & Sons, New Jersey, 2006.

GIUSTINA, S. V. **Remoção biológica de nitrogênio utilizando biofiltro aerado submerso multi-estágio**.2009.Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental),Universidade Federal do Rio Grande do Sul,Porto Alegre, 2009.

GRADY, C.P.L.; LIM, H. (1980). **Biological Wasterwater Treatment: Theory and Application**. Marcel Dekker, New York.

GUJER, W. Operation experience with plastic media tertiary trickling filters for nitrifications. **Water Science and Technology**. v.16, p.201-208.1984

GUYOT, J.; MACARIE, H.; NOYOLA, A. Anaerobic Digestion of a Petrochemical Wastewater Using the UASB Process. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, v. 24, p. 579-589, 1990.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V.. Trimmed Spearman-Karber method for stimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, p. 714-719, 1977.

HARTMAN, C. C. **Avaliação de um efluente industrial através de ensaios ecotoxicológicos e análises físicas e químicas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

HASEGAWA, F. A. **Remoção Combinada de DQO e Nitrogênio via nitrito de água residuária da suinocultura em um único reator SBR**.2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis,SC, 2008.

HENZE, M. et al. **Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes**. 2nd. Ed. German: Springer.1997

HIRAKAWA, C.; PIVELI, R.; SOBRINHO, P. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB – estudo em escala piloto com esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 82-94, 2002.

HUDDLESTON, G. M.; GILLESPIE, W. B.; RODGERS, J. H. Using Constructed Wetlands to Treat Biochemical Oxygen Demand and Ammonia Associated with a Refinery Effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, p. 188-193. doi: 10.1006/eesa.1999.1852, 2000.

ISIK, M.; SPONZA, D. T. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 633-643. doi: 10.1016/j.biortech.2004.06.004, 2005.

JETTEN M.S.M. et al.. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. **Current Opinion Biotechnology** 12:283–288.2001

JIANPING, W. et al;. The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas–liquid–solid three-phase flow airlift loop bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 40-44. doi: 10.1016/j.bej.2005.06.013, 2005.

JORDÃO, E. P. et al. Desempenho de filtros anaeróbios segundo diferentes meios suporte e alturas de percolação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Disponível em: <<http://www.saneamento.poli.ufrj.br>>. Acesso em: 21 mar.2011.

JOU, C. G.; HUANG, G. A. pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor. **Advances in Environmental Research**, n. 7, p. 463-469, 2003.

KÄLLQVIST, T.; STVENSON, A.. Assessment of ammonia toxicity in tests with the microalga, *Nephroselmis pyriformis*, Chlorophyta. **Water Research**,v 37,p. 477- 484. 2003

KAYHANIAN M. Ammonia inhibition in high solids biogasification: an overview and practical solution. **Environmental Technology**, 1999,20: 355–65.

KIELING, D. D. **Estudo da remoção biológica de nitrogênio a partir de lodo nitrificante cultivado em meio autotrófico sob condições anóxicas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina,Florianópolis,SC, 2004.

LETTINGA, G. Lecture notes.Biological Wastewater Treatment.Part I:Anaerobic Wastewater Treatment.Wageningen University.December,1999.

LIU, T., SUNG, S., 2002. Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens. **Water Sci. Technol.** 45, 113–120.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo.**2001. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MCCARTY, P. L. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. **Public Works**, n. 9, p. 92-126, 1964.

MENDONÇA, M.C.M. et al. Avaliação do uso de reator UASB para tratamento de efluentes oriundos de tanques de armazenamento de derivados de petróleo. In: **GESTÃO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS NA CADEIA PRODUTIVA DO PETRÓLEO: 1ª coletânea de trabalhos técnicos.** Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 87-96.

MILHOME, M.A.L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluentes de refinarias de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental), Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MENDONZA-ESPIONA, L.; STEPHENSON, T. A review of biological aerated filters for wastewater treatment. **Environmental Engineering Science**, v. 16, n. 3, 1999.

MENDONZA, R. B.; SÁNCHEZ V, J. E. Anaerobic filter treatment of wastewater from mushroom cultivation on coffee pulp. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 13, n. 1, p. 51-55. doi: 10.1007/BF02770807, 1997.

MESQUITA, D. P. **Monitorização e Análise de Imagem de um Reactor Descontínuo Sequencial de Lamas Activadas.**2006. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Universidade do Minho, Escola de Engenharia, 2006.

METCALF; EDDY Inc. **Wastewater engineering treatment, disposal, reuse.** 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1819p.2003.

NETTO, A. P. **Reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo, com recirculação da fase líquida, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário.**2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 2007.

NEUFELD, R.; GREENFIELD, J.; RIEDER, B. Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition. **Water Research**, v. 20, n. 5, p. 633-642, 1986.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G.M. Biosurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.25, n.5,772-776,2002.

NOGUEIRA, R. et al. Influence of dissolved oxygen on the nitrification kinetics in a circulating bed biofilm reactor. **Bioprocess Eng.** 1998;19:441-9.

OLIVI et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31,n.7,1820-1830,2008.

O'NEILL, F. J. et al. Bacterial growth on aniline: implications for the biotreatment of industrial wastewater. **Water Research**. v. 34, n. 18, p. 4397-4409.2000.

PASSIG, F.H. **Estudo comparativo sobre a degradação de compostos orgânicos em biofilmes formados em meio suporte e grânulos desenvolvidos em um filtro biológico.** Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos,1997.

PAULO, P. L.; JIANG, B.; ROEST, K. et al. Start-up of a thermophilic methanol-fed UASB reactor: change in sludge characteristics. **Water Science and Technology**, London, v.45, n.10, p.145-150, 2002.

PEREIRA-RAMIREZ, O.; ANTUNIES, R. M.; QUADRO, M. S.; KOETZ, P. R. Remoção da DQO e nitrificação em reator biológico aerado no pós-tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 9, n. 3, p. 279-286, 2003.

PLAZA, G. A.; JANGID, K.; LUKASIK, K.; ET AL. Reduction of Petroleum Hydrocarbons and Toxicity in Refinery Wastewater by Bioremediation. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 81, p. 329-333. doi: 10.1007/s00128-008-9411-z, 2008.

POTUMARTHI, R.; MUGERAYA, G.; JETTY, A. Biological Treatment of Toxic Petroleum Spent Caustic in Fluidized Bed Bioreactor Using Immobilized Cells of Thiobacillus RAI01. **Appl Biochem Biotechnol**, p. 532-546. doi: 10.1007/s12010-008-8229-9, 2008.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. May, p. 123-129. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.039, 2004.

RAMAKRISHNA, C.; DESAI, J. High rate anaerobic digestion of a petrochemical wastewater using biomass support particles. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 13, p. 329-334, 1997.

RAND, G. M.; WELLS, P. G.; McCARTY, L. S. Introduction to Aquatic toxicology. In: G. M. Rand; **Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, Environmental Fate And Risk Assessment**. 2^a ed., p.1115. Miami, Florida, USA: Florida International University, 1995.

RAZO-FLORES et al. Biodegradation of mixtures of phenolic compounds in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. **J. Environ. Eng.**, 129, 999, 2003.

REDDY, C. M.; QUINN, J. G. GC-MS Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater Samples After the North Cape Oil Spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 2, p. 126-135, 1999.

RIJN, J. V.; TAL, Y.; SCHREIER, H. J. Denitrification in recirculating systems : Theory and applications. **Aquacultural Engineering**, v. 34, p. 364-376. doi: 10.1016/j.aquaeng.2005.04.004, 2006.

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

RODRIGUES, J. B. **Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera**.2008.Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente),Universidade de Nova Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte da Caparica,2008.

ROMANO, N.; ZENG, C. Acute toxicity of ammonia and its effects on the haemolymph osmolality, ammonia-N, pH and ionic composition of early juvenile mud crabs, *Scylla serrata* (Forskål) **Comparative Biochemistry and Physiology - Part A: Molecular e Integrative Physiology**, Volume 148, Issue 2, Pages 278-285,2007.

SANTAELLA, S. T. et al. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 139-148, jan./mar.2009.

SANTOS P.I.A. **Remoção de DQO e de nitrogênio, e estudo dos consórcios microbianos em sistema com três reatores sobrepostos, em série, alimentado com esgoto sanitário**.2004.Tese de doutorado.Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo,São Carlos,2004.

SARATHY, B. P. **Removal of oxygen demand and acute toxicity during batch Biological treatment of a petroleum refinery effluent**.2000.Thesis.The University of British Columbia,August, 2000.

SEMACE. Portaria N°154, de 22 de Julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras.

SHAMMAS, N.K. Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. **Journal Water Pollution Control Federation**. v.9, p.52-62,1986.

SHOKROLLAHZADEH, S. et al. Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6127-6133. doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.034, 2008.

SIEMENS. Total Wastewater Management for the petroleum refining and petrochemical industries. Siemens Water Technologies Corp. 2010. Disponível em: http://www.water.siemens.com/SiteCollectionDocuments/Industries/Hydrocarbon_Processing/Brochures/HP-WWCB-BR-0210.02.pdf. Acesso em 21 de março de 2011.

SOUSA, O.L. et al. Tratamento biológico de águas residuárias de indústria petroquímica através de reatores aeróbios inoculados com *Candida* sp. In: **GESTÃO E TRATAMENTO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS NA CADEIA PRODUTIVA DO PETRÓLEO: 1ª coletânea de trabalhos técnicos**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 149-165.

SPONZA, D. T.; OZTEKIN, R. Removals of PAHs and acute toxicity via sonication in a petrochemical industry wastewater. **Chemical Engineering Journal**,v. 162, p. 142–150. 2010.

STEPNOWSKI, P. et al. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 2167-2172, 2002.

STRINGFELLOW, W. T.; ALVAREZ-COHEN, L. Evaluating the relationship between the sorption of paths to bacterial biomass and biodegradation. **Water Research**, v. 33, n. 11, 1999.

SURAMPALLI, R.Y. et al. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource Technology**, v.61, p.151-7.1997

TAKAYA, N. Dissimilatory Nitrate Reduction Metabolisms and Their Control in Fungi. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 94, n. 6, p. 506-510, 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L. Wastewater Engineering. McGraw-Hill International Editions.1979.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L., STENSEL, H.D., Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, fourth ed. Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill, New York, NY.2003.

TEIXEIRA, R.M. et al. Remoção de nitrogênio de efluente agroindustrial utilizando biorreatores. **Acta Sci. Technol.** v.30,n.2,p.209-213,maringá, 2008.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Nutrient Control Design Manual State of Technology Review Report, January, 2009.

Van HAANDEL, A. C. ; LETTINGA, G. **Anaerobic Sewage Treatment**. A Practical Guide for Regions with a Hot Climate. John Wiley and Sons Ltd, Chichester.1994

Van HAMME, J,D,; SINGH, A.; WARD,O.P. Physiological aspects Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology an biotechnology. **Biotechnology Advances**, v.24,p.604-620, 2006.

Van LOOSDRECHT, M.C.M.; JETTEN, M.S.M. Microbiological Conversions in Nitrogen Removal. **Water Science Techonology**, V.38, n.1, p.1-7, 1998.

VEIGA, M.C; MÉNDEZ,R.;LEMMMA,J.M.Anaerobic filter and DSFF reactors in anaerobic treatment of tuna processing wastewater. **Water Science and technology**. 30 (12), p.425-432.1994

VICTORIA, J. A. **Filtro biológico aerobio-anóxico para remoção de nitrogênio de efluentes de reatores UASB**.2006. Tese(Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento),Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos,2006.

VILLAVERDE, S. et al. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. **Wat. Res.**, 1997;31: 1180–6.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 62, p. 131-140, 2005.

WANG, L. e ZHENG, L. X. The research of CBDS system simulation on petrochemical wastewater treatment process. **Environmental Protection**. n. 260, n. 6, p. 32–39.1999.

YANG, Y. et al. Performance of a fixed-bed reactor packed with carbon felt during anaerobic digestion of cellulose. **Bioresource technology**, v. 94, n. 2, p. 197-201. doi: 10.1016/j.biortech.2003.11.025, 2004.

YOUNG, J.C; McCARTY, P.L (1969). The anaerobic filter for waste treatment. **Journal WPCF**. Vol 41, n45, pp. 160-173.

ZAROONI, M. A.; ELSHORBAGY, W. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 398-405. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.060, 2006.