

# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO PRÉ-OZONIZADA NO DESEMPENHO DE UM REATOR ANAERÓBIO

\*João Paulo da Silva Siqueira<sup>1</sup>  
Emmanuelle Leite Wanderley<sup>2</sup>  
Nélia Henriques Callado<sup>2</sup>

THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF PRE-OZONATED  
WATER PRODUCTION IN THE PERFORMANCE OF AN  
ANAEROBIC REACTOR

*Recibido el 4 de diciembre de 2014; Aceptado el 2 de octubre de 2015*

### Abstract

Water production is an undesirable by-product presented in oil extraction. This residue is distinguished by the generated volume, toxicity and high salinity. These characteristics make it difficult to biological treatment, necessitating pre-treatment and / or dilution with other residue in order to increase their biodegradability. Thus, this research studies an alternative treatment for oil water production in biological reactor on anaerobic condition preceded by pre-treatment by ozonation on a laboratory scale. The pre-ozonated water production (POWP) was mixed with a synthetic substrate simulating sewage (SS) in increasing proportions in five operational phases. The results showed an average of 75% removal of organic matter in terms of COD, for phase 1 (without addition of POWP). In subsequent phases, it was found that efficiency decreases with the increase of the percentage of POWP, with values of 73%, 64%, 47% and 23% for phases containing 2%, 5%, 8% and 10% POWP, respectively. The study of the temporal profile of organic matter showed that the batch reaction time could be reduced from 22 to 8 hours. These results showed that 5% is the largest POWP dilution percentage at SS for the system to operate with stability and COD removal efficiency over 60%. The inhibition of anaerobic process may be attributed to osmotic stress caused by high salinity, which in phases 4 and 5 were, respectively, 7.9 gCl $\cdot$ L<sup>-1</sup> and 11.7 gCl $\cdot$ L<sup>-1</sup>.

**Key-words:** Anaerobic treatment, biodegradability, water production and pre-ozonation.

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Alagoas, Brasil.

\*Autor correspondente: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Bloco 713, Avenida Humberto Monte S/N, Campus do Pici, Fortaleza-CE. CEP 60451-970, Brasil. Email: [jpsiqueira.ce@gmail.com](mailto:jpsiqueira.ce@gmail.com)

## Resumo

Água de produção (AP) é um resíduo presente nas extrações do petróleo que se destaca pelo volume gerado, toxicidade e elevada salinidade. Estas características dificultam o tratamento biológico, sendo necessário um pré-tratamento e/ou a sua diluição com outro resíduo a fim de aumentar a sua biodegradabilidade. Partindo desse pressuposto, este trabalho analisa uma alternativa de tratamento para AP em reator biológico sob condição anaeróbia precedida de tratamento por ozonização em escala de laboratório. A água de produção pré-ozonizada (APPOz) foi misturada a um substrato sintético (SS) em proporções crescentes, e tratada em reator em bateladas sequenciais com tempo de reação de 22 horas. Os resultados mostraram um valor médio de 75% de remoção de matéria orgânica em termos de DQO para a fase 1 (sem adição de APPOz). Nas fases subsequentes, verificou-se que a eficiência decrescia com o aumento do percentual de adição de APPOz, com valores de 73%, 64%, 47% e 23% para as fases contendo 2%, 5%, 8% e 10% de APPOz, respectivamente. O estudo do perfil temporal de remoção de DQO mostrou que o tempo de reação da batelada podia ser reduzido de 22 para 8 horas. Esses resultados permitiram concluir que 5% é o maior percentual de diluição de APPOz em SS, para que o sistema opere com estabilidade e eficiência de remoção de DQO superior 60%. A inibição do processo anaeróbio pode ser atribuída ao estresse osmótico causado pela alta salinidade, que nas fases 4 e 5 eram respectivamente de  $7.9 \text{ gCl} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $11.7 \text{ gCl} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

---

## Introdução

As atividades da cadeia produtiva do petróleo envolvem inúmeros processos, dentre eles, é possível citar a extração, o armazenamento, o transporte e o processamento para a produção de derivados. Durante a extração, um preocupante resíduo gerado é a água produzida, tanto pelo seu volume quanto pela composição (Ahmadun *et al.*, 2009).

A água de produção pode ser definida como a parcela de água que se separa do óleo durante o armazenamento, composta primariamente pela água de formação e água de injeção, quando processos de recuperação secundária do petróleo são empregados (Hayes e Arthur, 2004). Este resíduo possui elevada salinidade, contaminantes tóxicos, tais como metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ag, Ni, Zn); produtos químicos adicionados durante a injeção (inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, desemulsificantes, metanol, glicol, polieletrólitos), além de uma complexa mistura de compostos orgânicos (hidrocarbonetos) e inorgânicos, o que torna difícil a sua biodegradação. Além disso, a salinidade pode comprometer o crescimento vegetal e/ou inibir tanto osmoticamente seja por fitotoxicidade direta ou pela alteração do balanço nutricional destes organismos (Thomas, 2004).

A fim de evitar sobrecarga orgânica ou impactos tóxicos sobre o processo de tratamento biológico, resíduos complexos podem ser diluídos em outro resíduo e/ou submetidos a um pré-tratamento a fim de diminuir o peso molecular dos compostos e aumentar a sua biodegradabilidade (Priambodo e Karnaningroem, 2010).

A pré-ozonização pode ser uma alternativa atraente de pré-tratamento devido a seu alto potencial de oxidação, mesmo em baixas concentrações (Carballa *et al.*, 2007), possibilitando um tratamento biológico em sequência.

Delgenes *et al.* (2000) apontam que pré-tratamento com ozonização, antes do processo biológico, beneficia o processo de biodegradação, pois acelera a etapa de hidrólise, o que permite diminuir o tempo de estabilização, aumentando o grau de degradação. No entanto, deve-se levar em conta a concentração de ozônio que pode permanecer no efluente, pois este pode afetar o crescimento ou até mesmo levar os microrganismos à morte. O tempo de meia-vida do ozônio, em ambiente aquático, depende da temperatura, do pH e da qualidade da água. Esse valor está na faixa de segundos a minutos (Harrison, 2000).

Segundo Jeison *et al.* (2008), o tratamento anaeróbico de águas residuais salinas pode ser limitado pela presença de altas concentrações de sal que causam inibição de bactérias metanogênicas. No entanto, Kimata-Kino *et al.* (2011) citam que os microrganismos anaeróbios podem se adaptar a salinidades relativamente elevadas, se a salinidade for acrescida por pequenos incrementos, respeitando a adaptação dos microrganismos ao meio.

No tratamento biológico, os microrganismos adaptados podem metabolizar hidrocarbonetos aromáticos por meio de diversas vias de degradação. Nenhuma espécie microbiana, no entanto, é capaz de degradar sozinha todos os componentes do petróleo. A complexidade dos processos metabólicos necessários a essa degradação leva à formação de consórcios, com microrganismos de diferentes gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do óleo derramado. A grande motivação dos pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação é, sem dúvida, a busca de microrganismos versáteis capazes de degradar, de maneira eficiente, uma grande variedade de poluentes a baixo custo operacional (Tiburtius *et al.*, 2004).

Do ponto de vista operacional, diferentes configurações de reatores biológicos têm sido empregadas, entre elas o sistema em bateladas sequenciais (Cybis *et al.*, 2004). Este tipo de tecnologia é bastante utilizado em indústrias que trabalham com padrões de lançamento muito restritivo ou com águas residuárias de difícil degradação. A operação desse sistema permite melhor flexibilidade do que a operação em regime contínuo, pois favorece o ajuste do perfil de temperatura e do tempo final de reação (Gomes, 2008).

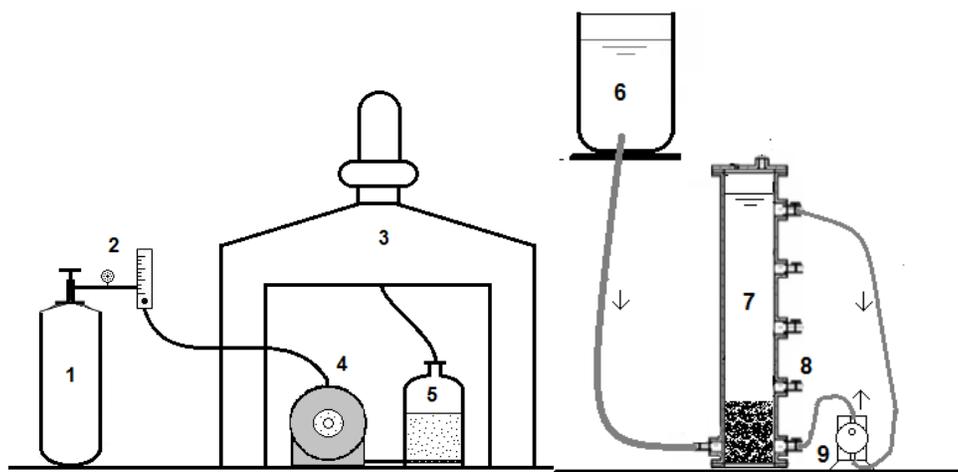
Entretanto, o autor aponta algumas desvantagens como ocorrência de zonas mortas, de um tempo elevado para sedimentação/clarificação, necessidade de um período maior para a partida e a possibilidade de inibição decorrente da sobrecarga, sendo esses entraves mitigados com estratégias na partida e atenção na operação.

No intuito de mitigar ocorrências indesejadas, pesquisas têm enxergado o uso de biomassas imobilizadas como forma de melhorar a eficiência de reatores anaeróbios, sobretudo sob condições de sobrecargas orgânicas e na presença de substâncias tóxicas (Zaiat, 2006).

Desta forma, este trabalho analisa uma alternativa de tratamento para água de produção de petróleo, diluída em esgoto sanitário sintético, em reator biológico operado em bateladas sequenciais, com biomassa anaeróbia imobilizada, precedida de tratamento por pré-ozonização.

### Metodologia

O estudo foi conduzido em escala de bancada em uma instalação experimental composta por duas unidades: um sistema oxidativo e um sistema biológico anaeróbio (Figura 1).



**Figura 1.** Instalação experimental.

*Legenda:* 1. Cilindro de oxigênio; 2. Rotômetro; 3. Capela de exaustão; 4. Ozonizador; 5. Tanque de contato; 6. Tanque de resíduo ozonizado; 7. Reator anaeróbio; 8 Ponto de descarte; 9. Bomba de recirculação.

### Sistema de ozonização

O sistema de ozonização funcionava dentro de uma capela de exaustão, e era constituído de cilindro de oxigênio puro de um ozonizador da marca Z-OZONE, modelo ZHT-15  $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ , e de um tanque de contato em vidro, com diâmetro de 15 cm e 25 cm de altura que resultava num volume total de 4.4 L.

O sistema de ozonização foi operado em sistema de batelada, utilizando-se 2 litros de água de produção de petróleo, com pressão de geração do ozônio de 3.5 kgf/cm<sup>2</sup> (calibração de fábrica), tempo de detenção de 15 minutos (Schneider, 2010) com vazão de oxigênio de 5 L.min<sup>-1</sup> para cada ciclo.

Para essas condições a produção de ozônio (P) pelo equipamento era de 12.47 gO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>, que resultava numa dose de ozônio na massa líquida de 1.6 gO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. A dose de ozônio aplicada foi calculada pela Equação 1.

$$D = \frac{P.T.100}{6.V} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: D = dose de ozônio (mgO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>)  
P = produção de ozônio (12.47 g.O<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>)  
T = tempo de contato (15 min)  
V = volume ozonizado (2 L)

Não se fez necessária a realização de análises para determinação da quantidade residual de ozônio, visto que a água de produção pré-ozonizada (APPOz) era deixada em repouso para decantação e liberação do ozônio residual.

### Sistema biológico

O reator em batelada sequencial com biomassa imobilizada anaeróbia (RBSBIan) era alimentado com APPOz diluída em substrato sintético simulando esgoto sanitário (SS) e operado com ciclos de 24 horas em quatro sequências distintas:

Ciclo: enchimento (0.25 h), reação (22 h), decantação (1.5 h), descarte (0.25h).

O RBSBIan, foi operados à temperatura ambiente, na faixa mesofílica, com valores máximo de 31 ± 1.48 °C e mínimo de 23 ± 0.8 °C. O sistema foi alimentado com 8.0 L de resíduo por batelada, com introdução da água de produção pré-ozonizada em quantidades gradualmente crescentes, caracterizando 5 fases operacionais:

- Fase 1:** Partida, alimentado somente com SS (43 dias);
- Fase 2:** Sistema alimentado com 02% de APPO e 98% de SS (38 dias);
- Fase 3:** Sistema alimentado com 05% de APPO e 95% de SS (45 dias);
- Fase 4:** Sistema alimentado com 08% de APPO e 92% de SS (36 dias);
- Fase 5:** Sistema alimentado com 10% de APPO e 90% de SS (43 dias).

### Lodo de inóculo

Para a partida do RBSBlan, foi utilizado 1.0 L de lodo proveniente de um reator anaeróbio de manta de lodo que trata esgoto sanitário em um bairro residencial no município de Barra de São Miguel, em Alagoas. Essa escolha foi tomada considerando o fato de, na referida cidade, não haver reator anaeróbio que conduzisse tratamentos de altas cargas orgânicas. Optou-se por utilizar o reator ascendente de manta de lodo tratando efluente doméstico já que o intuito foi utilizar um efluente que simula o esgoto doméstico, bem como avaliar o desempenho do reator frente ao incremento de APPOz. Antes de inocular o reator, o lodo foi caracterizado através dos parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais, fixos e voláteis. O lodo foi imobilizado em espuma de poliuretano, cortada em cubos de 1.0 cm de lado e colocado no reator, contida por uma tela presa por um *oring* de borracha. Com a operação do reator, as espumas de poliuretano foram comprimidas na parte superior da zona de reação, criando uma zona de reação com biomassa suspensa no fundo do reator (volume de 0.77 L) e outra com biomassa imobilizada.

### Águas residuárias

O reator foi alimentado com uma solução que continha água de produção de petróleo pré-ozonizada (APPOz) e substrato sintético complexo simulando esgoto sanitário (ES), preparado diariamente a temperatura ambiente.

A água de produção de petróleo (AP) foi coletada na Unidade de Processamento de Petróleo da bacia Sergipe/Alagoas- UNSEAL - localizada na cidade de Pilar, no estado de Alagoas, diretamente na saída da caixa separadora de água e óleo (SAO) em alíquotas de 50 L, as quais eram estocadas em congelador em volumes de 0.5 L, sendo utilizadas gradativamente.

O esgoto sintético era preparado diariamente segundo metodologia proposta de Torres (1992). Nesta metodologia, a DQO era oriunda de uma mistura de carboidratos, lipídeos e proteínas (extrato de carne), sendo as proteínas responsáveis por, aproximadamente, 50 % da DQO. Além destes, eram adicionadas 200 mg.L<sup>-1</sup> de bicarbonato de sódio como tampão. Para essa composição, os valores médios esperados para o substrato sintético eram de 600 mgDQO.L<sup>-1</sup>, 30 mgNTK.L<sup>-1</sup>, 18 mgP.L<sup>-1</sup>, 150 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, 55 mgHAc.L<sup>-1</sup>, 850 mgST.L<sup>-1</sup>, e pH entre 6.5 e 7.0. Os nutrientes presentes eram suficientes para o desenvolvimento dos microrganismos anaeróbios (relação DQO:N:P de 1000:5:1). Foi utilizado um resíduo sintético como alternativa para o esgoto doméstico para minimizar a possibilidade de contaminação por patogênicos e minimizar a oscilação da concentração de matéria orgânica e nutrientes do esgoto durante a pesquisa.

A proposta é levar a AP para as ETEs das cidades. Apesar da AP produzida apresentar grandes volumes, as cidades também geram grandes volumes de esgotos, e ambos são gerados diariamente. Logo, para viabilizar o processo, busca-se qual a maior proporção AP/Esgoto que se pode utilizar sem afetar o desempenho de uma ETE que utilize a tecnologia anaeróbia.

### Variáveis analisadas

O monitoramento do sistema de pré-ozonização e reator anaeróbico foi realizado através dos parâmetros potencial hidrogeniônico (pH), nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, alcalinidade, ácidos voláteis, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (TOC), cloretos e sólidos. As análises realizadas durante a pesquisa foram conduzidas preferencialmente, conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA, 2010).

### Teste de toxicidade

A toxicidade da APPOz foi testada expondo a estas náuplios recém nascidos do copépodo harpacticóide *Tisbe biminiensis*, em diluições de 2%, 5% e 10%, seguindo a metodologia desenvolvida por Lavorante *et al.* (2013), tendo sido verificados os efeitos letal e sub-letal.

### Avaliação da biomassa suspensa

O meio suporte com a biomassa imobilizada ficou retida na parte superior da zona de reação, criando-se uma zona para o desenvolvimento de biomassa suspensa no fundo do reator. Esse lodo suspenso foi avaliado, em cada fase operacional, pela concentração de sólidos totais ( $ST_L$ ), fixos ( $ST_{FL}$ ) e voláteis ( $STV_L$ ), considerando-se que a concentração de sólidos voláteis corresponde à massa biológica do lodo. A biomassa imobilizada nos cubos de poliuretano não foi mensurada devido a impossibilidade de retirada da mesma sem abrir o reator a cada fase.

### Análise da interferência da APPOz no desempenho do reator

A análise da interferência da adição da APPOz na biomassa suspensa do fundo do reator levou em conta o monitoramento do afluente e do efluente, assim como também a taxa específica de utilização do substrato (U) e a relação F/M ( $DQO_{af}/M_L$ ). Com o volume de lodo em suspensão e os valores de  $STV_L$ , estimaram-se a massa de lodo biológico e os demais parâmetros citados de acordo com as equações 2, 3 e 4.

$$M_L = V_L \times STV_L \quad \text{Equação (2)}$$

$$F/L = \frac{(DQO_{af} \cdot V_{esg})}{M_L} \quad \text{Equação (3)}$$

$$U = \frac{[(DQO_{af} - DQO_{ef}) \cdot V_{esg}]}{M_L} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:  $M_L$  = Massa de lodo em suspensão, mg

$V_L$  = Volume de lodo suspenso acumulado no fundo do reator, L

$STV_L$  = sólidos totais voláteis,  $mg \cdot L^{-1}$

F / M = Relação alimento/substrato,  $mgDQO_{af} \cdot mg^{-1}SV$  ( $DQO_{af}$ : DQO afluente)

U = Taxa específica de utilização do substrato,  $mgDQO_{rem} \cdot mg^{-1}SV$  ( $DQO_{rem}$ : DQO removida)

Com o intuito de avaliar a cinética da degradação da matéria orgânica durante o tempo de reação do ciclo do RBSBIan, foi realizado o perfil temporal de decaimento de DQO, ao longo de 12 horas, com amostras coletadas a cada hora. Os dados foram tratados utilizando o “Software Excel”, versão 2010, tendo sido determinado o coeficiente de correlação para as curvas ajustadas. Os valores dos perfis temporais de DQO foram mais bem ajustados a equações exponenciais de primeira ordem (Equação 5).

$$S = S_0 \cdot e^{-K \cdot t} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde: S = Valor da DQO no tempo t (mg.L<sup>-1</sup>)

S<sub>0</sub> = Valor inicial da DQO (mg.L<sup>-1</sup>)

t = tempo, h

K = constante de primeira ordem de decaimento de DQO (h<sup>-1</sup>)

As velocidades observadas ( $r_{obs}$ ) de utilização do substrato ao longo do tempo foram determinadas como apresentado na Equação 6.

$$r_{obs} \Big|_{t=ti} = - \frac{dS}{dt} \Big|_{t=ti} = K \cdot S_0 \quad \text{Equação (6)}$$

## Resultados e discussão

Caracterização da água de produção bruta (AP) e pré-ozonizada (APPOz) Na Tabela 1, estão apresentados os dados da caracterização da água de produção da bacia de Pilar/AL. Os valores de DQO da AP e APPOz foram de 5408.3 mg.L<sup>-1</sup> e 3562.87 mg.L<sup>-1</sup>. Comparando-se esses valores, verifica-se que houve uma remoção de DQO de 34.1 % para DQO bruta e de 43.6 % para DQO solúvel.

O valor médio da DBO aumentou de 239.9 mg.L<sup>-1</sup> para 302.6 mg.L<sup>-1</sup>. A redução da DQO e o aumento da DBO<sub>5</sub> sugerem que pode ter havido uma transformação parcial do material orgânico presente em produtos de oxidação intermediários mais degradáveis. Isto se reflete na relação DBO<sub>5</sub>/DQO que, para AP bruta, era muito baixa (0.068), passando para 0.153, o que mostra aumento da biodegradabilidade. No entanto, para Metcalf e Eddy (2003), relação DBO<sub>5</sub>/DQO menor que 0.3 indica que o resíduo é de difícil biodegradação. Por sua vez, a relação TOC/DBO é muito baixa, de 0.45 e 0.27, respectivamente para a AP e APPOz, mostrando baixo conteúdo de carbono.

**Tabela 1.** Caracterização da Água de Produção

Parâmetros	AP Bruta	DP	AP Ozonizada	DP
pH	5.83	0.2	4.98	0.1
Temperatura (°C)	44	1.8	--	--
Cloretos (g.L <sup>-1</sup> )	106.3	12.0	79.9	17.3
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	3.35	1.0	ND	--
ST (g.L <sup>-1</sup> )	117.07	72.3	80.96	13.4
SF (g.L <sup>-1</sup> )	72.84	68.6	41.48	15.8
SV (g.L <sup>-1</sup> )	44.23	22.4	39.4	19.7
Cor Aparente (uC)	193.2	67.8	26.2	8.5
Cor Verdadeira (uC)	5.65	2.9	0.5	0.1
Alcalinidade total (mg.L <sup>-1</sup> )	52.97	20.0	17.8	5.3
Ácidos Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )	76.44	20.3	44.5	12.9
N-NTK (mg.L <sup>-1</sup> )	113.4	22.4	99.6	22.5
N amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	83.9	30.8	73.5	27.6
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	--	ND	--
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	--	ND	--
DQO (bruta) (mg.L <sup>-1</sup> )	5408.3	1548.3	3562.87	1345.6
DQO (solúvel) (mg.L <sup>-1</sup> )	3512.4	1374.7	1978.6	1003.7
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	239.9	99.9	302.6	67.9
DBO <sub>5</sub> /DQO	0.068	0.029	0.153	0.034
TOC (mgC.L <sup>-1</sup> )*	99.7	20.4	82.9	36.5

ND: não detectado pelo método analítico em uso.

A concentração de cloretos chama atenção devido ao seu grande valor, mesmo tendo sido observado que a ozonização tenha resultado numa redução de 25 % (de 106.3 g.L<sup>-1</sup> para 79.9 g.L<sup>-1</sup>). O íon cloreto age como capturador do radical OH<sup>-</sup> gerado na ozonização, formando água e cloro gasoso, reduzindo a salinidade, consumindo alcalinidade e baixando o pH, que como pode ser observado, houve um decréscimo do pH, de 5.83 na AP para 4.98 na AP, acompanhada pelo consumo de alcalinidade, que caiu de 52.97 mg.L<sup>-1</sup> para 17.8 mg.L<sup>-1</sup>.

Essas características mostram que, na AP e na APPOz, existem carências nutricionais e presença de íons que podem causar efeitos letais à biomassa, sendo conveniente a diluição deste efluente antes de ele ser submetido ao tratamento biológico.

#### Tratamento biológico anaeróbio com biomassa imobilizada

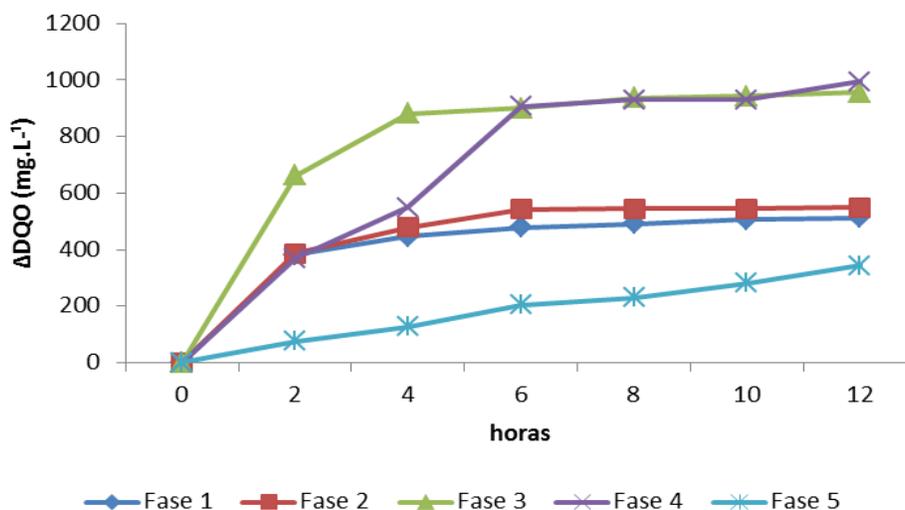
O tratamento do esgoto sanitário sintético em condição de anaerobiose ocorreu com a adição progressiva de APPOz, resultando em valores crescentes da DQO afluente, tanto bruta quanto solúvel, e da concentração de cloretos.

Sob estas condições, o desempenho do reator, em relação à eficiência de remoção de DQO, decresceu gradativamente para 73%, 64%, 47% e 23% para as fases contendo 2%, 5%, 8% e 10% de APPOz, respectivamente, embora a quantidade de DQO removida tenha aumentado gradativamente até a fase 4 (8% de APPOz), reduzindo-se drasticamente a cerca de 50% quando se adicionou 10% de APPOz, como apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores de DQO e concentração de cloretos

Fase	Cloretos (gCl.L <sup>-1</sup> )		DQOaf (mg.L <sup>-1</sup> )		DQOef (mg.L <sup>-1</sup> )		DQOr (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
1 (sem APPOz)	-	-	875.7	±79.67	131.3	±44.08	744.4	±89.0
2 (2% APPOz)	2.4	±0.144	1148.2	±232.0	246.4	±76.4	901.8	±226.8
3 (5% APPOz)	4.5	±0.537	1679.4	±409.1	572.9	±82.8	1106.5	±298.9
4 (8% APPOz)	7.9	±0.482	1980.5	±216.3	798.8	±223.1	1181.7	±353.6
5 (10% APPOz)	11.7	±0.582	2062.7	±209.3	1443.4	±300.9	619.3	±280.2

Os resultados do perfil temporal de decaimento de DQO ilustrados na Figura 2 mostram que, com exceção da fase 5, a remoção de DQO ocorre quase que na totalidade durante as primeiras 8 horas da fase de reação, permanecendo praticamente constante a partir daí, mesmo nas maiores porcentagens de adição de APPOz, indicando que o tempo de reação do ciclo da batelada do RBSBlan pode ser reduzido de 22 h para apenas 8 horas.



**Figura 2.** Perfil da concentração da DQO<sub>removida</sub> no período de 12 horas

O estudo cinético de decaimento de DQO nas oito primeiras horas de reação (Tabela 3) mostra que os valores de K (tanto o valor médio quanto o específico) até a fase 3 (5 % de APPOz) não apresentam alterações significativas, mas diminuem nas duas últimas fases com o aumento do percentual de APPOz para 8% e 10%, indicando decréscimo da utilização do substrato pela biomassa frente à adição da APPOz nas duas últimas etapas.

Diante do estudo cinético, é observado que, quanto maior o valor de K, maior será a remoção de matéria orgânica no tempo observado, caso a concentração inicial de matéria orgânica se mantenha constante. No entanto, na presente pesquisa, a DQO inicial aumenta de uma fase para a outra em sequência, o que influenciou diretamente na obtenção do valor da constante. Outro possível fator que contribuiu para valores diferentes de K entre as fases de operação pode ser atribuído a compostos presentes no resíduo de petróleo ozonizado adicionado ao sistema, como a salinidade e os compostos recalcitrantes e tóxicos, que resultaram no aumento do valor da DQO inicial observado a cada mudança de fase de operação do RBSBIan e que, segundo Moraes e Paula Jr (2004), influencia diretamente na quantificação da constante de velocidade.

Seguindo a constata de decaimento de matéria orgânica, a velocidade da reação média ( $r_{obs}$ ) e específica ( $r_{obs}'$ ), apresentaram valores crescentes nas 3 primeiras fases, caindo nas fases subsequentes. A velocidade de reação foi influenciada diretamente pela quantidade de substrato inicial até a fase 3, apresentando valores menores nas duas fases posteriores. Apesar da concentração de DQO maior, o declínio de  $r_{obs}$  e  $r_{obs}'$  foi influenciado pelo menor valor de K destas fases.

**Tabela 3.** Coeficiente cinético e velocidade de remoção de DQO em cada fase

Fases	K (h <sup>-1</sup> )	K' (L.MGSV <sup>-1</sup> .H <sup>-1</sup> )	R <sub>obs</sub> (MGDQO.L <sup>-1</sup> .H <sup>-1</sup> )	R <sub>obs'</sub> (MGDQO.MGSV <sup>-1</sup> .H <sup>-1</sup> )
1 (sem APPOz)	18.2 x 10 <sup>-2</sup>	13.9 x 10 <sup>-5</sup>	121.6	0.09
2 (2% APPOz)	19.0 x 10 <sup>-2</sup>	17.9 x 10 <sup>-5</sup>	148.7	0.14
3 (5% APPOz)	16.1 x 10 <sup>-2</sup>	13.9 x 10 <sup>-5</sup>	233.6	0.20
4 (8% APPOz)	10.5 x 10 <sup>-2</sup>	3.36 x 10 <sup>-5</sup>	197.6	0.06
5 (10% APPOz)	2.4 x 10 <sup>-2</sup>	1.01 x 10 <sup>-5</sup>	36.3	0.02

### Avaliação da Biomassa

Ao término de cada fase, foi realizada a coleta do lodo suspenso desenvolvido no fundo do reator (abaixo da camada com biomassa imobilizada), para avaliação da biomassa. Em nenhum momento houve a necessidade de descarga de lodo por motivo de crescimento deste.

O baixo crescimento do lodo pode ser atribuído ao alto custo energético necessário para a adaptação da biomassa à pressão osmótica ou à toxicidade causada pela adição da APPOz.

Provavelmente, as reações biológicas realizadas no RBSBlan precisaram suprir a necessidade de fornecer energia suficiente aos microrganismos para a sua sobrevivência no ambiente com teor de cloreto elevado.

Com a finalidade de melhor compreender o comportamento da biomassa frente aos aumentos da adição de APPOz, foram calculadas a massa biológica de lodo suspenso do fundo do reator, a relação F/M média e a taxa específica média de utilização do substrato (U), em cada fase operacional, cujos resultados estão mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Massa de lodo do fundo do reator, relação F/M e U.

Fase	Massa biológica de lodo (mg)	F/M (mgDQOaf.mg <sup>-1</sup> SV)	U (mgDQOr.mg <sup>-1</sup> SV)
1 (sem APPOz)	1006.73	0.109±0.010	0.081±0.004
2 (2% APPOz)	817.39	0.176±0.035	0.116±0.016
3 (5% APPOz)	894.35	0.235±0.057	0.138±0.030
4 (8% APPOz)	2404.44	0.103±0.011	0.031±0.017
5 (10% APPOz)	1830.27	0.141±0.014	0.026±0.023

Percebeu-se um decréscimo da massa biológica da fase 1 para a fase 2, que pode ser atribuído à adição da água de produção e à aclimação da referida água. Acredita-se que pode ter ocorrido uma seleção da biomassa ao primeiro choque de salinidade, levando ao arraste de lodo, da biomassa suspensa a qual estava sendo retida no meio suporte, que passou a funcionar como um filtro, impedindo o arraste do mesmo para o efluente do reator. Nas fases subsequentes, a biomassa suspensa aumenta devido à concentração de SV<sub>L</sub>, como consequência do aumento da oferta de substrato afluyente medida como DQO, com aumento significativo na fase 4, certamente devido à aclimação da biomassa.

A relação F/M aplicada aumentou de 0.109 mgDQO.mgSV<sup>-1</sup> na fase 1 (sem AP), para 0.235 mgDQO.mgSV<sup>-1</sup> na fase 3, e a U também aumentou, indicando que, pelo menos aparentemente, até essa fase não houve queda na atividade microbiana. No entanto, nas fases 4 e 5, a relação F/M aplicada diminuiu, devido ao aumento da massa biológica verificada na fase 4 (8% de APPOz), mas a taxa específica de utilização do substrato caiu para cerca de 80% do valor obtido na fase 3, o que permite inferir que, embora tenha havido aumento significativo da massa biológica na fase 4, esta possuía baixa atividade, o que resultou na queda da eficiência de remoção de matéria orgânica quando a adição de APPOz atingiu 8% e 10%.

### Interferência da salinidade

O aumento progressivo do percentual de adição de APPOz no esgoto sanitário sintético resultou no aumento gradativo da salinidade e da concentração de sólidos no afluente e no efluente do reator (Tabela 5).

**Tabela 5.** Valores médios de sólidos totais, fixos e voláteis

Fase	Afluente (mg.L <sup>-1</sup> )				Efluente (mg.L <sup>-1</sup> )			
	ST	SF	SV	SF/ST	ST	SF	SV	SF/ST
1 (sem APPOz)	532	102	430	0.19	358	126	231	0.35
2 (2% APPOz)	4522	3443	1079	0.76	4451	3506	945	0.79
3 (5% APPOz)	10132	8239	1893	0.81	9718	7928	1790	0.82
4 (8% APPOz)	15931	13885	2046	0.87	14530	12413	1853	0.85
5 (10% APPOz)	21624	18175	3449	0.84	21150	19297	2117	0.91

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

Os valores de SV (matéria orgânica) do afluente e do efluente aumentaram gradativamente com a adição em percentuais crescentes de APPOz e acompanharam os incrementos dos valores da DQO, indicando que houve pouco arraste de biomassa. Era esperada acentuada perda de biomassa pela destruição dos flocos devido ao alto teor de sais, mas, certamente, como havia o meio suporte (espumas de poliuretano) com biomassa imobilizada, que também estava funcionando como um filtro esta proporcionava a retenção da biomassa suspensa, esta proporcionou a maior remoção de DQO bruta.

A partir da fase 2, ao ser adicionada APPOz, a relação SF/ST aumentou para valores superiores a 0.75 para afluente e efluente, caracterizando a predominância de materiais inorgânicos, visto que os sais são medidos como sólidos fixos.

Woolard e Irvine (1995) citam que altas concentrações de sais tendem a perturbar as funções metabólicas normais e a reduzir a velocidade de degradação da matéria orgânica, podendo ainda romper membranas celulares e desnaturar enzimas que são letais à maioria dos microrganismos.

Em geral, a salinidade se dá devido à presença de cloretos e sulfatos associados a cátions de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>. Na AP, todos esses cátions estão presentes em elevadas concentrações, mas predominam os cloretos de sódio. Nas fases 4 (8% APPOz) e 5 (10% APPOz), as concentrações médias de cloretos eram de 7.9 gCl<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup> e 11.7 gCl<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>. A literatura (Mccarty, 1964; Kugelman e Mccarty, 1965; Soto, 1996) dá conta de inibição do processo anaeróbio em presença de cloretos com concentração a partir de 4.600 mgCl<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup> e de sódio a partir de 3.500 mgNa<sup>+</sup>.L<sup>-1</sup>. Desta forma,

a inibição verificada a partir da fase 4 (8% APPOz) pode estar associada à elevada concentração de cloreto de sódio.

#### Avaliação da Toxicidade

A toxicidade da APPOz foi testada em diluições de 2%, 5% e 10%, semelhantes às proporções de APPOz adicionadas à operação do RBSBlan com o intuito de fazer uma analogia do potencial da APPOz em causar toxicidade à biomassa anaeróbia. Os testes mostraram que as amostras de água de produção diluídas a 2% tiveram valores bem baixos de toxicidade, não apresentando efeito letal nem subletal. Nas diluições de 5% e 8% de APPOz, o percentual de sobrevivência dos náuplios, nas amostras de água de produção, são semelhantes ao controle, ou seja, água do mar limpa. No entanto, o efeito subletal, redução no desenvolvimento, foi significativo. Já para as diluições a 10 %, os testes apresentaram altos valores de toxicidade.

Dessa forma, esses resultados sugerem que a toxicidade, aliada à elevada presença de cloreto de sódio, foi o fator limitante para a eficiência do sistema anaeróbio. Sugerem ainda que os microrganismos presentes no reator, mesmo sendo submetidos a uma aclimação durante as fases operacionais, não se adaptaram à alta salinidade e à toxicidade da APPOz.

Estes resultados coincidem com o desempenho observado durante a operação do RBSBlan: a partir da adição de 8% de APPOz, começou a ocorrer a diminuição da eficiência de remoção de matéria orgânica.

#### **Conclusões**

A pré-ozonização da AP apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica medida como DQO de 34.1% com relação ao efluente bruto e de 43.6% com relação ao efluente filtrado. A relação  $DBO_5/DQO$  da AP é muito baixa, contudo, a pré-ozonização aumentou essa relação em 124%, com valor de 0.153. No entanto, a APPOz ainda é um resíduo de difícil degradação.

O RBSBlan, operado com APPOz diluída em esgoto sanitário sintético, apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO), com valores decrescentes, respectivamente, de 75%, 73%, 64%, 47% e 23% para as fases 1 (sem APPOz), 2 (com 2% APPOz;  $2.4 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ ), 3 (com 5% APPOz;  $4.5 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ ), 4 (com 8% APPOz;  $7.9 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ ) e 5 (com 10% APPOz;  $11.7 \text{ gCl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ ).

O estudo cinético revelou que a remoção de DQO ocorria quase que completamente nas primeiras 8 horas da fase de reação de cada batelada, em todas as fases operacionais, mostrando que o tempo da fase de reação pode ser reduzido de 22 h para 8 h. No entanto, a partir da adição de 8% de APPOz, os valores da constante cinética (K) e da velocidade de reação observada ( $r_{obs}$ ), apresentaram queda significativa destes parâmetros.

A biomassa em suspensão presente no reator apresentou baixa taxa de crescimento celular, não tendo sido necessário fazer descarte de lodo durante toda fase experimental.

A taxa de utilização do substrato (U) pela biomassa suspensa presente no RBSBlan caiu significativamente (80%), de 0.138 mgDQO<sub>rem</sub>.mg<sup>-1</sup>SV (Fase 3) para 0.026 mgDQO<sub>rem</sub>.mg<sup>-1</sup>SV (Fase 4), a partir da adição de 8% de APPOz.

Os testes toxicológicos mostraram que a APPOz diluída a 2% mostrou baixos valores de toxicidade. Nas diluições de 5 e 8% de APPOz o efeito subletal foi significativo. Já para as diluições a 10%, os testes apresentaram altos valores de toxicidade.

### Referências

- Ahmadun, F., Pendashteh, A., Abdullah, L.C., Biak, D.R.A., Madaeni, S.S., Abidin, Z.Z. (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 530-551.
- Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F., Lema, J.M. (2007) Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere*, **67**(7), 1444-1452.
- Cybis, L.F.A., Santos, A.V., Gehling, G.R. (2004) Eficiência de reator sequencial em batelada (RSB) na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto doméstico com DQO baixa. *Engenharia Sanitária Ambiental*, **9**(3), 260-264.
- Delgenes J.P., Penaud, V., Torrijos, M., Moletta R. (2000) Investigations on the changes in anaerobic biodegradability and biotoxicity of an industrial microbial biomass induced by a thermochemical pretreatment. *Water Sci. Technol*, **41**(3), 137-144.
- Gomes, L.A. (2008) *Desempenho de um reator anaeróbico em bateladas sequenciais no tratamento de lixiviado proveniente da degradação de resíduos sólidos urbanos*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília. 104p.
- Harrison, J.F. (2000). Ozone for Point-of Use, Point-of-Entry, and Small Water System Water Treatment Applications – *A Reference Manual*, *Water Quality Association*, 86pp.
- Hayes, T., Arthur, D. (2004) Overview of emerging produced water treatment technologies. XI Annual International Petroleum Environmental Conference. Albuquerque, Novo México.
- Jeison, D., Kremers, B., Van Lier, J.B. (2008) Application of membrane enhanced biomass retention to the anaerobic treatment of acidified wastewaters under extreme saline conditions. *Separation and Purification Technology*, **64**(2), 198-205.
- Kimata-Kino, N., Ikeda, S., Kurosawa, N., Toda, T. (2011) Saline adaptation of granules in mesophilic UASB reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **65**(1), 65-72.
- Kugelman, I.J., MC Carty, P.L., (1965). Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *Journal Water Pollution Control Federation*. **37**, 97-116.
- Lavorante, B.R.B.O., Oliveira, D.D, Costa, B.V.M., Souza-Santos, L.P. (2013) A new protocol for ecotoxicological seawater assessment using nauplii of *Tisbe biminiensis* (Copepoda:Harpacticoida). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **95**, 52-59.
- Mccarty, P.L. (1964) *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals*. Public works, part three – Toxic Materials and their Control. 91-94.
- Metcalf and Eddy (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4a ed., Ed. McGraw Hill, 1819 pp.

- Moraes, L.M., Paula Junior, D.R. (2004) Avaliação da biodegradabilidade anaeróbica de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. *Engenharia Agrícola*, **24**(2), 445-454.
- Priambodo, G., Karnaningroem, N. (2010) A review in increasing biodegradability of wastewater for biological process. *International Journal of Academic Research*, **2**(5), 139-142.
- Schneider, E.E. (2010) *Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme*. Dissertação de mestrado, Program de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro de engenharias e Ciências Exatas. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 93pp.
- Soto, M., Mendez, R., Lema, J. M. (1993) Sodium inhibition and sulphate reduction in the anaerobic treatment of mussel processing wastewaters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **58**(1), 1-7.
- Thomas, J.E. (2004) *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2a ed., Rio de Janeiro. Editora Interciência: Petrobrás, 271 pp.
- Tiburtius, E.R.L., Peralta-Zamora, P., Leal, E.S. (2004) Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, **27**(3), 441-446.
- Torres, P. (1992) *Desempenho de um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários*. Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo- USP. 185 pp.
- Woolard e Irvine (1995) Treatment of Hypersaline Wastewater In The Sequencing Batch Reactor. *Water Research*, **29**(4), 1159-1168.
- Zaiat, M. (2006) *Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias*. Texto de Livre Docência, Departamento de Hidráulica e Saneamento- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo- USP.