



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Gustavo Neves Duarte

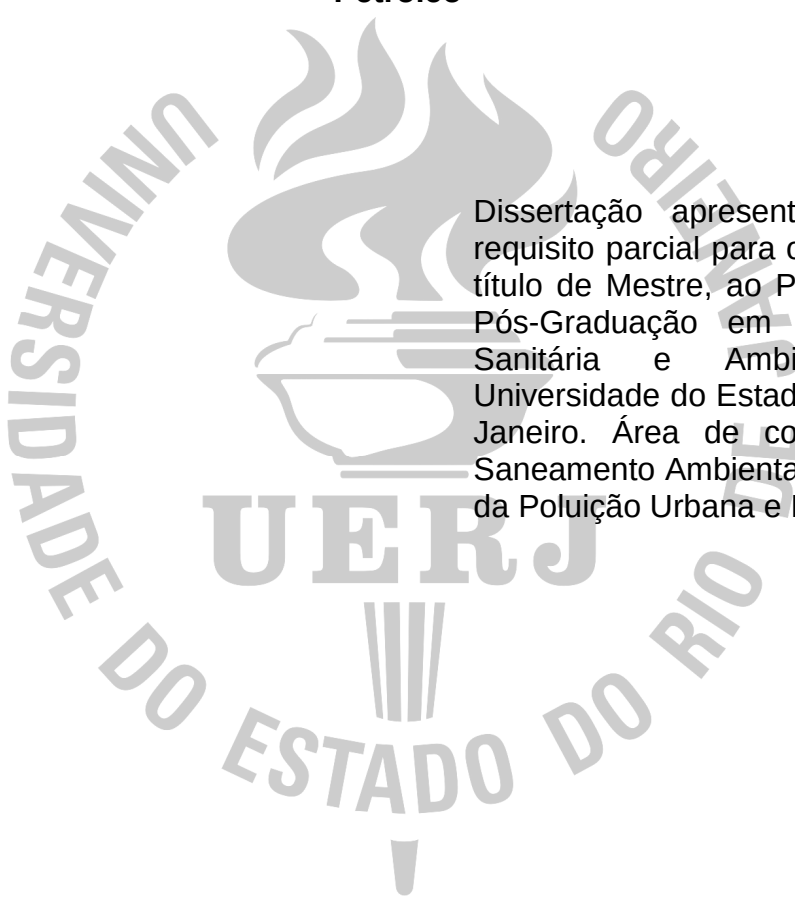
**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE NITRIFICAÇÃO EM REATORES
BIOLÓGICOS DE LEITO MÓVEL (MBBR) EM ESCALA DE
BANCADA UTILIZANDO EFLUENTE DE REFINARIA DE
PETRÓLEO**

Rio de Janeiro

2015

Gustavo Neves Duarte

Análise da Eficiência de Nitrificação em Reatores Biológicos de Leito Móvel (MBBR) em escala de bancada utilizando efluente de Refinaria de Petróleo



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho

Coorientador: Prof. Dr. Gandhi Giordano

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

D812 Duarte, Gustavo Neves.
Análise da eficiência de nitrificação em reatores biológicos de leito móvel (MBBR) em escala de bancada utilizando efluente de refinaria de petróleo / Gustavo Neves Duarte. - 2015.
130 f.

Orientador: Olavo Barbosa Filho.
Coorientador: Gandhi Giordano.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Efluentes oleosos - Dissertações. 3. Petróleo - Refinaria - Dissertações. 4. Nitrificação - Dissertações. I. Barbosa Filho, Olavo. II. Giordano, Gandhi. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.

CDU 628.54

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Gustavo Neves Duarte

Análise da Eficiência de Nitrificação em Reatores Biológicos de Leito Móvel (MBBR) em escala de bancada utilizando efluente de Refinaria de Petróleo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em 7 de Abril de 2015.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho (Orientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Coorientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof.^a Dr.^a Daniele Maia Bila
Faculdade de Engenharia – UERJ

Dr.^a Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira
Petróleo Brasileiro S/A – Petrobras

Rio de Janeiro
2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe: maior exemplo de luta, força, coragem e vontade de ser feliz que tive na vida e que me motiva a cada dia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de estar aqui.

Aos meus pais, pelo exemplo.

À minha esposa, pelo companheirismo.

Aos meus colegas de trabalho, pelo suporte e por acreditarem no meu desenvolvimento profissional.

Aos meus orientadores, pela paciência e sabedoria.

A todos os colegas do curso de mestrado.

RESUMO

DUARTE, Gustavo Neves. *Análise da Eficiência de Nitrificação em Reatores Biológicos de Leito Móvel (MBBR) em escala de bancada utilizando efluente de Refinaria de Petróleo*. 2015. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

As atividades industriais petroquímicas, incluindo as refinarias de petróleo, são grandes consumidoras de água e, conseqüentemente, grandes geradoras de efluentes industriais contendo uma infinidade de contaminantes. No caso das refinarias de petróleo brasileiras, o nitrogênio amoniacal tem se tornado um componente crítico a ser tratado, o que tem sido feito através de processos de tratamento biológicos que utilizam a nitrificação como base. Neste trabalho, foi avaliada a operação de um reator de leito móvel (MBBR), em escala de bancada, utilizando suportes de polietileno com área específica de $820 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, para tratar um efluente proveniente de uma refinaria brasileira com alta concentração de nitrogênio amoniacal. O efluente bruto apresentou demanda química de oxigênio entre 100 e 300 mg.L^{-1} , teores de nitrogênio amoniacal entre 60 e 90 mg.L^{-1} e condutividade elétrica entre 1 e 2 mS.cm^{-1} . Mesmo com variações da qualidade da alimentação da planta ao longo do estudo, como o aumento das concentrações de contaminantes, incluindo inibidores da nitrificação típicos dos efluentes de refinaria, a planta atendeu à Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), que limita a concentração de descarte em 20 mg.L^{-1} para o contaminante nitrogênio amoniacal, em 93% das medições. Para o caso de uma fictícia legislação mais restritiva, que exigisse limite de 5 mg.L^{-1} desse contaminante, houve sucesso no tratamento em 83% do tempo, com eficiência média de nitrificação de 93,1%, evidenciando que há uma possibilidade real de utilização do processo MBBR em refinarias brasileiras.

Palavras-chave: Reatores biológicos de leito móvel; MBBR; Nitrificação; Efluentes; Refinaria; Petróleo.

ABSTRACT

DUARTE, Gustavo Neves. *Analyses of Nitrification Efficiency in Bench Scale Moving Bed Biological Reactors (MBBR) using Petroleum Refinery Wastewater*. 2015. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Petrochemical industrial activities, including oil refineries, are major consumers of water and thus generating large industrial wastewater containing a multitude of contaminants. In the case of Brazilian oil refineries, ammonia nitrogen has become a critical component to be treated, what has been done through biological treatment processes using nitrification as a basis. In this work, the operation of a bench scale moving bed reactor was evaluated (MBBR), using polyethylene biomedias with specific area of $820 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, to treat an effluent from a Brazilian petroleum refinery containing high concentrations of ammonia nitrogen, was evaluated. The raw effluent contained between 100 and 300 mg.L^{-1} of Chemical Oxygen Demand, ammonia nitrogen content between 60 and 90 mg.L^{-1} and electrical conductivity between 1 and 2 mS.cm^{-1} . Even with the variation of feed quality throughout the study, such as the increasing of concentrations of contaminants, including of typical refinery wastewater nitrification inhibitors compounds, the plant has met the legislation CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), which limits the discarding concentration of ammonia nitrogen in 20 mg.L^{-1} , in 93% of measurements. In the case of a fictitious more restrictive legislation, requiring a discharge concentration limit of 5 mg.L^{-1} for this contaminant, the treatment was successful in 83% of the time, with an average efficiency of 93.1% nitrification, showing that there is a real possibility to use the MBBR process in Brazilian refineries.

Key words: Moving bed biological reactors; MBBR; Nitrification; Wastewater; Refinery; Petroleum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Histórico da Produção Mundial de Combustíveis de 1990 até 2007, com projeções até 2035.	18
Figura 2.1.	Evolução dos Investimentos em Refino da Petrobras.	24
Figura 2.2.	Balanço Hídrico Típico de uma Refinaria de Petróleo.	25
Figura 2.3.	Distribuição típica do consumo de água em uma refinaria.	25
Figura 2.4.	Processos típicos de tratamento de efluentes em refinarias de petróleo, com seus respectivos contaminantes de interesse e resíduos gerados. O fluxograma pode variar de acordo com os objetivos do tratamento.	37
Figura 2.5.	Principais componentes do floco microbiano.	46
Figura 2.6.	Processos envolvidos na formação e crescimento dos biofilmes.	47
Figura 2.7.	Correlação Linear da dependência da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal com a temperatura.	56
Figura 2.8.	Influência da Temperatura na Nitrificação.	57
Figura 2.9.	Influência da Temperatura na oxidação dos íons amônio (barras em branco) e nitrito (barras em cinza) em efluente com salinidade de 3,5%.	58
Figura 2.10.	Efeito da temperatura nas concentrações de (a) nitrogênio amoniacal, (b) ácido nitroso e (c) ácido nítrico.	59
Figura 2.11.	Curva de Distribuição do íon amônio e da amônia em função do pH.	61
Figura 2.12.	Variação da Taxa de Nitrificação com a Salinidade em uma unidade de Lodos Ativados de bancada, para idade do lodo de 15 dias e TRH de 36 horas.	63
Figura 2.13.	Influência do Oxigênio Dissolvido na Nitrificação, para diferentes Cargas Orgânicas.	64
Figura 2.14.	Influência das concentrações de Amônia e Ácido Nitroso na Nitrificação, para diferentes valores de pH.	70

Figura 2.15.	Esquema simplificado de uma lagoa de estabilização para tratamento de efluentes.	73
Figura 2.16.	Lagoa Aerada e Biodrum em uma refinaria brasileira.	74
Figura 2.17.	Esquema simplificado de um processo de Lodos Ativados.	75
Figura 2.18.	Sistemas MBR com membranas submersas de placa plana e fibra oca, respectivamente.	77
Figura 2.19.	Esquema mostrando o princípio de um reator MBBR. O primeiro representa um sistema aeróbio, já o segundo é um sistema anóxico.	82
Figura 2.20.	Configurações típicas de MBBR.	84
Figura 2.21.	Exemplo de suportes cerâmicos.	87
Figura 2.22.	Efeito do Grau de Enchimento na atividade microbiana do biofilme em um MBBR.	88
Figura 2.23.	Efeito do Grau de Enchimento na remoção de DQO em um efluente da indústria de pesticidas.	89
Figura 2.24.	Enchimento de um reator MBBR.	89
Figura 3.1.	Esquema do processo simulado em bancada.	94
Figura 3.2.	Modelo de biomedica BWT15 da Biowater utilizado no estudo.	94
Figura 3.3.	Dimensão do suporte BWT 15 da Biowater.	95
Figura 3.4.	Sistema MBBR utilizado na avaliação.	96
Figura 4.1.	Concentrações de Entrada e Saída de Nitrogênio Amoniacal no Reator (mg.L^{-1}) e Eficiência de Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%). Em vermelho, estão representadas as medições em que a eficiência de nitrificação se mostrou menor ou igual a 90%.	102
Figura 4.2.	Alcalinidade de Entrada e Saída do Reator ($\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) e Eficiência de Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%). Em vermelho, estão representadas as medições em que a eficiência de nitrificação se mostrou menor ou igual a 90%.	104

- Figura 4.3.** pH de Entrada e Saída do Reator. Nas análises dos dias 94 e 108, foi evidenciado comportamento inesperado, com aumento do pH, provavelmente devido à interferência na análise causada pela limpeza da bombona de alimentação. 105
- Figura 4.4.** Concentrações de Entrada e Saída de DQO no Reator (mg.L^{-1}) e Eficiência de Redução de DQO (%). Não foi possível evidenciar nenhuma tendência. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Impactos Ambientais Típicos da indústria de Óleo e Gás.	28
Tabela 2.2.	Principais contaminantes de efluentes de refinarias e seus principais efeitos em corpos hídricos.	36
Tabela 2.3.	Requerimentos de alguns nutrientes para a oxidação biológica de matéria orgânica.	43
Tabela 2.4.	Exemplos típicos de bactérias oxidadoras de amônia e de nitrito.	52
Tabela 2.5.	Comparativo entre <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> .	52
Tabela 2.6.	Compostos inibidores da nitrificação típicos em efluentes de refinaria e suas concentrações para 50% de inibição.	67
Tabela 2.7.	Efeitos de contaminantes metálicos em microrganismos de Lodos Ativados.	68
Tabela 2.8.	Compostos nitrogenados inibidores da nitrificação e suas concentrações iniciais para inibição.	69
Tabela 2.9.	Compostos inibidores da nitrificação típicos em efluentes de processos com coque e suas concentrações mínimas para inibição.	71
Tabela 2.10.	Alguns suportes para MBBR comercializados pela AnoxKaldnes.	86
Tabela 3.1.	Caracterização básica dos Petróleos Roncador, Jubarte, Fazenda Alegre e Fazenda Belém, com destaque ao Teor de Nitrogênio.	92
Tabela 3.2.	Metodologia analítica adotada no estudo. A tabela apresenta parâmetros analisados, o método analítico e o protocolo segundo <i>Standard Methods</i> .	96
Tabela 3.3.	Análise da coleta dos tanques dreneiros e da saída do flotador.	97

Tabela 3.4.	Periodicidade das análises dos parâmetros físico-químicos (E = entrada, S = saída e R = reator).	98
Tabela 4.1.	Concentrações de Nitrito e Nitrato na alimentação e na saída do reator.	106
Tabela 4.2.	Resultados de DQO com adição de ácido sulfâmico, evidenciando o impacto da presença de nitrito nos resultados.	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	<i>American Public Health Association</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ATE	Alto Teor de Enxofre
BAS	<i>Biofilm Activated Sludge</i>
BTE	Baixo Teor de Enxofre
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – Petrobras
CNP	Conselho Nacional do Petróleo
COMPERJ	Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPS	Substância Polimérica Extracelular
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETDI	Estação de Tratamento de Resíduos Industriais
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HDT	Hidrotratamento
ICA	Índice de Consumo de Água
IFAS	<i>Integrated Fixed Film Activated Sludge</i>
MBBR	<i>Moving Bed Biological Reactor</i>
NRF	Conselho de Pesquisa da Noruega
NTNU	<i>Norwegian University</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
REDUC	Refinaria de Duque de Caxias
REPAR	Refinaria do Paraná
REVAP	Refinaria do Vale do Paraíba
RNEST	Refinaria do Nordeste

SEMACE	Secretaria de Meio-Ambiente do Estado do Ceará
SINTEF	<i>Foundation for Scientific and Industrial Research</i>
TOG	Teor de Óleos e Graxas
TRH	Tempo de Residência Hidráulico
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura

LISTA DE SÍMBOLOS

°API	Graus API
°C	Graus Celsius
μm	Micrômetro
ρ	Massa Específica
η	Viscosidade
A	Fator de Frequência
Ca	Cálcio
Co	Cobalto
CO ₃ ⁻²	Carbonato
Cu	Cobre
d	Diâmetro
E	Energia de Ativação
Fe	Ferro
g	Aceleração da gravidade
k	Constante de Velocidade de Arrhenius
K	Potássio
K _b	Constante de Equilíbrio de Basicidade
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mS	Milisiemens
Na	Sódio
pH	Potencial de Hidrogênio
R	Constante Universal dos Gases
Se	Selênio
T	Temperatura
Zn	Zinco

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
Contexto.....	17
Problema.....	18
Hipótese	19
Objetivos.....	20
Delimitação da Pesquisa	20
Importância do Estudo.....	21
Proposição da Pesquisa.....	21
Organização do Trabalho	21
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
1.1. A água e o Refino de Petróleo no Brasil	23
1.1.1. Histórico	23
1.1.2. O uso da água no Refino.....	24
1.1.3. A Questão Ambiental.....	26
1.1.3.1. Impactos Inerentes ao Refino.....	26
1.1.3.2. Legislação Atual para Descarte de Efluentes.....	29
1.1.4. Reúso de Efluentes	30
1.2. Tratamento de Efluentes no Refino	32
1.2.1. Geração e Caracterização dos Efluentes.....	32
1.2.2. A Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)	34
1.2.2.1. Graus de Tratamento	36
1.2.2.2. Processos Típicos no Refino de Petróleo.....	37
1.3. Processos Biológicos de Tratamento de Efluentes	41
1.3.1. Disponibilidade de Oxigênio	44
1.3.2. Disponibilidade da Biomassa	45
1.4. Nitrificação em Efluentes de Refino de Petróleo	49
1.4.1. Histórico	49
1.4.2. Caracterização das Reações	50
1.4.3. Fatores de Influência na Nitrificação	55
1.4.3.1. Temperatura.....	55
1.4.3.2. pH e Alcalinidade	60
1.4.3.3. Salinidade.....	62
1.4.3.4. Oxigênio Dissolvido	63
1.4.3.5. Teor de Matéria Orgânica.....	65
1.4.3.6. Inibidores.....	66
1.5. Processos Típicos no Refino	73
1.5.1. Lagoas.....	73
1.5.2. Lodos Ativados.....	75
1.5.3. Biorreatores com Membranas (MBR).....	76
1.6. Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR).....	80
1.6.1. Histórico	80
1.6.2. Descrição do Processo.....	81
1.6.3. Parâmetros Importantes	85
1.6.3.1. Tipo do Suporte	85
1.6.3.2. Grau de Enchimento do Reator.....	87
1.6.3.3. Espessura do Biofilme.....	90

1.6.3.4. Tempo de Residência Hidráulico (TRH)	91
2. METODOLOGIA	92
2.1. Seleção da Refinaria	92
2.2. Caracterização da Planta Piloto	93
2.3. Efluente Utilizado	96
2.4. Periodicidade das Análises	98
2.5. Aclimação do Reator.....	98
2.6. Avaliações.....	99
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
4. CONCLUSÕES	113
5. RECOMENDAÇÕES.....	115
REFERÊNCIAS.....	116
ANEXO A – LISTA DE REFERÊNCIAS DE MBBR DA ANOX KALDNES...	125
ANEXO B – RESULTADOS ANALÍTICOS.....	126

INTRODUÇÃO

Contexto

A água é um recurso natural fundamental do qual todas as atividades sociais e econômicas e funções do ecossistema dependem. Ao longo do tempo, devido à sua aparente grande quantidade (distribuição superficial no planeta) e renovação constante, o homem passou a tratar esse recurso como inesgotável. Hoje, a escassez de água em alguns lugares do mundo é uma realidade.

De acordo com o relatório do *World Water Assessment Programme* (WWPA), programa de disponibilidade de água da Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO) de 2012, apenas 2,5% da água no planeta está disponível para consumo humano, animal ou vegetal (UNESCO, 2012), o que enquadra a água como um recurso natural de alta demanda e relativamente baixa disponibilidade. Dessa forma, se torna fundamental que o homem saiba utilizá-la de forma sustentável, a fim de garantir sua disponibilidade e qualidade para as gerações futuras.

Os processos industriais, em geral, são grandes consumidores de água, e as refinarias de petróleo fazem parte desta realidade. O petróleo é a principal fonte de energia primária no mundo. Desde sua fase de exploração até seu refino final, a demanda de água é de aproximadamente 1058 m^3 por GJ de energia (UNESCO, 2012) e sua demanda apresenta forte tendência de crescimento para os próximos 20 anos. Apesar de grande parte de este valor estar associado ao processo de exploração do óleo cru, este trabalho irá focar o uso da água nos processos de refino do petróleo.

Uma refinaria de petróleo utiliza entre 0,7 e $1,2 \text{ m}^3$ de água para cada metro cúbico de óleo processado (DIEPOLDER, 1992). Esta métrica, denominada Índice de Consumo de Água (ICA) é largamente utilizada em refinarias de todo mundo. Assim, em uma refinaria de brasileira de porte médio que processa cerca de 150 mil barris de petróleo por dia, o consumo de água seria de aproximadamente $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Esta água é utilizada em diversos processos nos quais, muitas vezes, entra em contato direto com o petróleo e seus contaminantes, entre eles compostos de enxofre, compostos nitrogenados

e metais pesados, sendo gerado o que chamamos de efluente líquido. Como pode ser visto na Figura 1.1, com a projeção do aumento da demanda por combustíveis oriundos do petróleo, a demanda de água e a geração de efluentes por parte das refinarias também aumentarão.

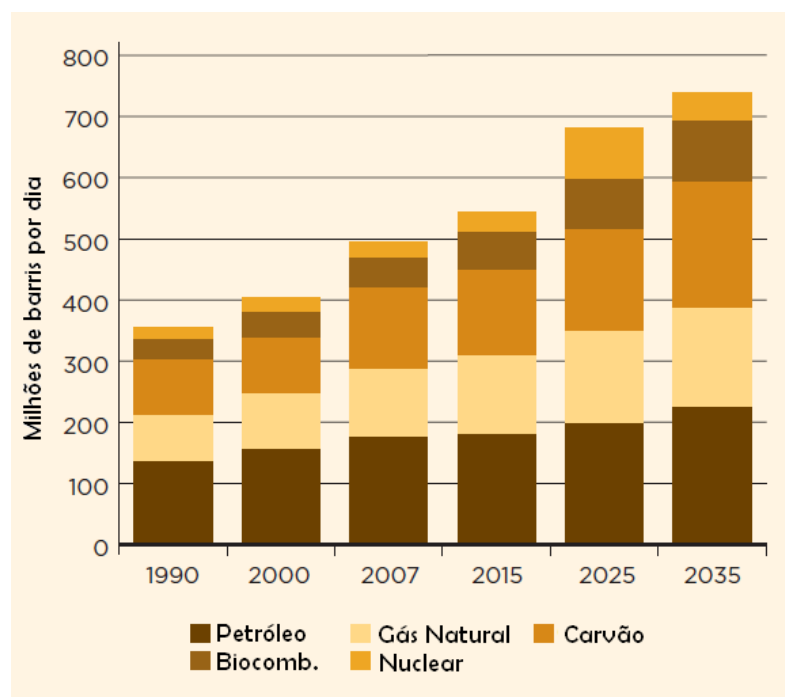


Figura 1.1. – Histórico da Produção Mundial de Combustíveis de 1990 até 2007, com projeções até 2035 (UNESCO, 2012).

Problema

Por força de legislações ambientais cada vez mais restritivas em todo mundo, inclusive no Brasil, as indústrias têm investido cada vez mais em processos de tratamento destes efluentes, de modo a permitir o seu descarte ou até mesmo seu reúso nos processos de refino. Para este fim, as refinarias em geral possuem a chamada Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), que são unidades compostas de processos que objetivam remover todos os contaminantes necessários até níveis que permitam descarte ou reúso dos efluentes líquidos.

O petróleo brasileiro, de forma geral, é considerado de alto teor de nitrogenados (PETROBRAS, 2013) e, durante seu refino e tratamento, acaba por gerar efluentes contendo altos teores de nitrogênio amoniacal, composto

regulado pela legislação brasileira de padrões de lançamento de efluentes líquidos.

O nitrogênio amoniacal é um dos principais agentes de eutrofização em corpos hídricos, comprometendo a qualidade da água para consumo da sociedade. Esse contaminante tem se mostrado crítico nas refinarias brasileiras, que utilizam processos de tratamento convencionais como lodos ativados e lagoas aeradas. Com o advento de petróleos nacionais do pré-sal, de altos teores de compostos nitrogenados, se faz necessário buscar novos processos eficientes de remoção ou conversão desse contaminante nas ETDIs.

A busca por processos de tratamento biológicos de alta eficiência, principalmente na remoção de nitrogênio amoniacal, tem promovido o advento de novas tecnologias. Apesar de os tratamentos convencionais ainda serem largamente aplicados na indústria em geral, novos processos visando aumentar a capacidade de tratamento passaram a ser aplicados em refinarias por todo mundo, inclusive o *Moving Bed Biological Reactor* (MBBR), ou reator biológico de leito móvel.

O processo MBBR utiliza biomassa aderida em suportes plásticos de alta área específica para promover a nitrificação, processo que visa à conversão de amônia para nitrito e, posteriormente, nitrato. Esses dois produtos são substâncias com padrão de descarte não regulado no Brasil e de menor impacto ambiental em corpos hídricos do que a amônia. Entretanto, por se tratar de uma tecnologia relativamente nova, nenhuma refinaria brasileira utiliza este processo. Seria este processo capaz de suprir as necessidades das refinarias brasileiras quanto ao tratamento de efluentes com altos teores de nitrogênio amoniacal?

Hipótese

O presente trabalho parte da hipótese de que a tecnologia de tratamento biológico de efluentes *Moving Bed Biological Reactor* (MBBR), a partir do processo bioquímico de nitrificação, é capaz de reduzir a concentração de nitrogênio amoniacal em efluentes de refinarias de petróleo nacional, de forma a atender às legislações de padrões de descartes de efluentes em corpos hídricos em voga no Brasil, além de futuras revisões destas leis.

Objetivos

Levando em consideração o cenário global de disponibilidade de água para o consumo humano, o alto consumo das unidades de refino de petróleo, a necessidade de tratamento eficaz dos efluentes líquidos (principalmente em termos de nitrogênio amoniacal) de modo a promover seu descarte com impactos mínimos ao meio ambiente ou reúso, e o advento de novas tecnologias para tal, esse estudo possui os seguintes objetivos:

Objetivo Geral

- Avaliar a aplicabilidade do MBBR para o tratamento de efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal de uma refinaria brasileira de processando petróleo nacional, com base em resultados analíticos de uma unidade em escala de bancada, principalmente no que tange a nitrificação.

Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento do processo frente à variação de carga poluidora.
- Avaliar a variação da eficiência de nitrificação no processo, correlacionando os resultados com variações de variáveis operacionais típicas como a temperatura, pH, alcalinidade, presença de inibidores típicos no efluente de refinarias, entre outras.

Delimitação da Pesquisa

A pesquisa foi restrita ao tratamento de efluentes líquidos com teores de nitrogênio amoniacal entre 60 e 90 mg.L⁻¹, demanda química de oxigênio entre 100 e 300 mg.L⁻¹, e condutividade elétrica entre 1 e 2 mS.cm⁻¹ da refinaria brasileira selecionada para o estudo, que processa petróleo nacional *onshore* visando produção de lubrificantes, utilizando a tecnologia de tratamento

biológico MBBR em sua configuração pura e suportes para crescimento de biofilme com área superficial específica de $820 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$.

Importância do Estudo

A Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) limita o lançamento de efluentes em corpos hídricos, no parâmetro nitrogênio amoniacal, em até 20 mg.L^{-1} , valor que tem sido atendido pelas refinarias brasileiras. Entretanto, legislações estaduais mais restritivas, como a Portaria da Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Ceará (SEMACE) 154/2002 (CEARÁ, 2002), estão apresentando tendência de redução deste valor, o que mostra a necessidade de processos mais robustos de remoção deste contaminante.

Além da própria limitação legal do descarte desse contaminante, há de se destacar os impactos ambientais do descarte indevido de nitrogênio amoniacal em corpos hídricos, que afetam fauna e flora tanto aquáticas quanto terrestres, além de prejudicar a qualidade da água que, se posteriormente utilizada para consumo humano, pode acarretar problemas de saúde.

Proposição da Pesquisa

O trabalho propõe avaliar a operação e a eficiência de nitrificação de uma unidade de tratamento MBBR, em escala de bancada, utilizando efluente real de uma refinaria brasileira, a fim de incluir esta tecnologia como uma opção eficaz na remoção de nitrogênio amoniacal dos descartes líquidos neste nicho da indústria.

A pesquisa, apesar de estar sendo aplicada a uma refinaria de petróleo, visa também proporcionar um indicativo da tendência do comportamento do fenômeno de nitrificação em outros nichos industriais.

Organização do Trabalho

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, além das referências bibliográficas e anexos.

O Capítulo 1, intitulado “Introdução”, visa estabelecer as condições iniciais sobre o problema abordado na pesquisa, a hipótese de solução, objetivos, delimitação, importância e proposição da pesquisa como um todo.

A seguir, o Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, apresenta todo embasamento teórico envolvido no problema e na hipótese de solução, abordando o estado da arte e todos os aspectos mais importantes e necessários em termos de tratamentos biológicos visando nitrificação disponíveis na literatura.

“Metodologia” é o título do Capítulo 3. Neste capítulo, estão descritos todas as ferramentas utilizadas para a pesquisa, desde detalhes sobre os equipamentos envolvidos, caracterização do efluente até o plano de amostragem e análises químicas e o procedimento de ambientação da biota no reator biológico.

O Capítulo 4, “Resultados e Discussão”, apresenta os resultados numéricos das análises químicas por meio de dados e gráficos, além da análise crítica dos mesmos, baseados na Revisão Bibliográfica previamente apresentada.

As conclusões obtidas com a pesquisa apresentada e discutida no Capítulo 4 estão ilustradas no Capítulo 5, intitulado “Conclusões”.

Finalmente o Capítulo 6, “Recomendações”, sugere futuras pesquisas que possam cobrir possíveis lacunas e limitações deste trabalho, que podem corroborar com as conclusões obtidas no Capítulo 5.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. A água e o Refino de Petróleo no Brasil

1.1.1. Histórico

A história do refino de petróleo no Brasil começa na década de 1930, antes mesmo da criação da Petrobras. A Petróleo Brasileiro S/A, ou a Petrobras, é a principal empresa de energia do Brasil. Fundada em 1953, começou efetivamente suas primeiras atividades de refino de petróleo apenas no ano seguinte, quando a Petrobras herdou do antigo Conselho Nacional do Petróleo (CNP) suas duas refinarias.

Desde então, durante as décadas de 1960 e 1970, a empresa construiu diversas refinarias que hoje representam quase que em totalidade o parque de refino do Brasil. Hoje, a Petrobras possui uma capacidade instalada de refino de petróleo de aproximadamente 2,3 milhões de barris de petróleo por dia, incluindo doze refinarias espalhadas pelo Brasil, mais quatro refinarias no exterior (PETROBRAS, 2013). Suas capacidades e complexidades são das mais variadas, pois dependem da demanda de derivados pelo mercado, além de limitações técnicas existentes na época em que foram projetadas e construídas.

O aumento da demanda e da melhora da qualidade dos derivados tem tornado a presença de unidades de tratamento de derivados nos projetos das refinarias cada vez mais comum, processos estes que geram efluentes líquidos em maiores quantidades e com maiores teores de contaminantes. Além disso, com um novo crescimento dos investimentos em novas refinarias de petróleo por parte da Petrobras (ilustrado na Figura 2.1), os volumes de efluentes líquidos gerados tende a aumentar.

Para melhor entendimento do tema, é preciso entender como a água é utilizada nos processos de refino e como os efluentes industriais são gerados nas refinarias brasileiras.

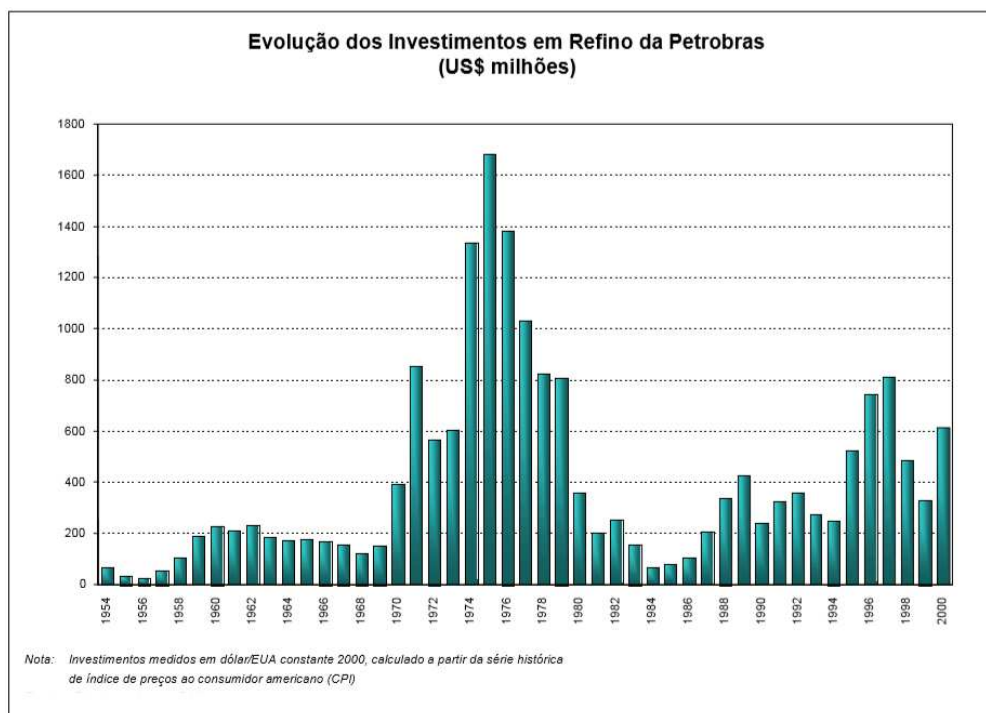


Figura 2.1. – Evolução dos Investimentos em Refino da Petrobras. Fonte: ANP, 2002.

1.1.2. O uso da água no Refino

A água, sem dúvidas, é um insumo fundamental para a indústria do petróleo, desde a exploração e captação do óleo nos poços até seu refino e produção de derivados. Além de chegar à refinaria incorporada ao óleo cru (água produzida), ela ainda é captada de corpos hídricos e tratada nas Estações de Tratamento de Água (ETA) até que atinja qualidades que permitam seu uso nos mais diversos processos da refinaria. Alguns processos, como a reforma catalítica, utilizam a água até mesmo como carga da unidade.

A Figura 2.2 mostra um balanço hídrico típico de uma refinaria. Por meio desta, é possível verificar o porquê da vazão de efluentes de uma indústria, normalmente, ser menor que sua vazão de captação de água: existem diversas perdas ao longo de todo processo produtivo, principalmente por meio de evaporação e arraste de água nas torres de resfriamento.

A Figura 2.3 demonstra a proporção entre os principais usos da água em uma refinaria de petróleo. Os valores aplicados na Petrobras não fogem dos apresentados: as torres de resfriamento são os maiores consumidores de água das refinarias, seguido das caldeiras para geração de vapor. O alto consumo

de água de incêndio nas refinarias se explica pelo fato da mesma ser distribuída em praticamente todos os pontos da refinaria. Devido a essa facilidade, essa água não é somente utilizada no combate e prevenção de incêndios, mas também para outros usos menos nobres como testes hidrostáticos de equipamentos, lavagem de equipamentos, deslocamento de óleo derramado em tubovias, entre outros (AMORIM, 2005).

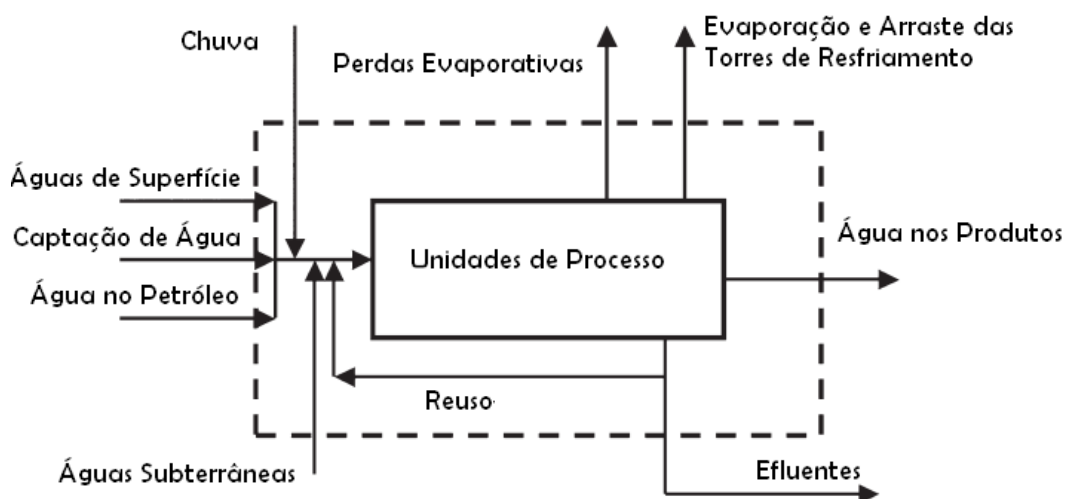


Figura 2.2. – Balanço Hídrico Típico de uma Refinaria de Petróleo. Fonte: Adaptado de IPIECA, 2010.

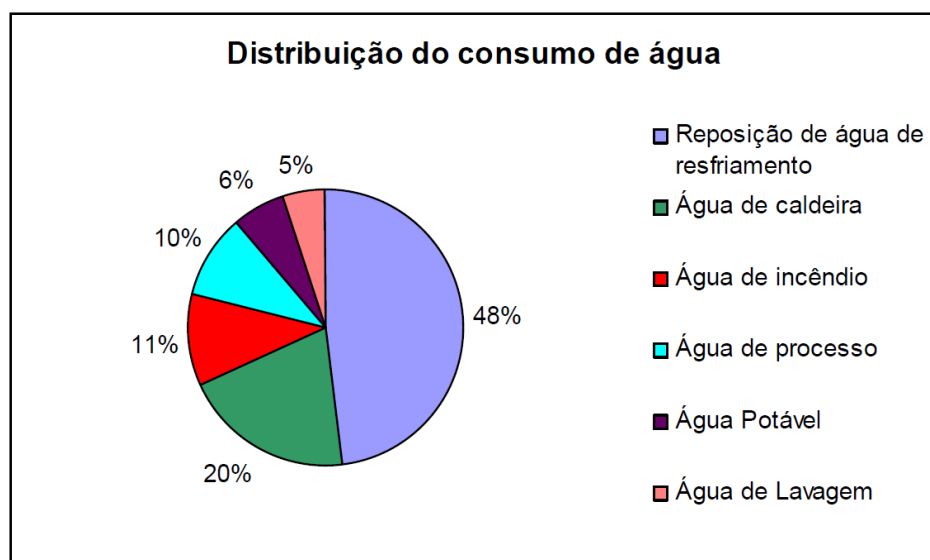


Figura 2.3. – Distribuição típica do consumo de água em uma refinaria. Fonte: AMORIM, 2005.

A Petrobras monitora o consumo de água de suas refinarias pelo chamado Índice de Consumo de Água (ICA), que é definido pela razão entre o volume de água consumida e o volume de óleo processado. Essa métrica é largamente utilizada em refinarias do mundo todo. Em média, o valor do ICA nas refinarias brasileiras é de aproximadamente 0,9, o que de acordo com Diepolder (1992), está dentro da média internacional: entre 0,7 e 1,2. Com a crescente demanda de combustíveis e outros produtos do refino, cada vez mais se faz necessária a otimização do uso de água nas unidades operacionais, que acarretará em consequente redução do volume de efluentes a serem tratados.

Para cada uso da água, existe um requisito de qualidade que esta deve atender. Por isso todas as refinarias da Petrobras possuem ETAs próprias, que produzem água com qualidade para todos os seus usos, a partir de tratamentos que podem ser os mais convencionais, como clarificação e filtração em leito de areia até processos mais complexos, como eletrodíálise reversa ou osmose inversa, a depender da qualidade necessária.

1.1.3. A Questão Ambiental

1.1.3.1. Impactos Inerentes ao Refino

Uma refinaria de petróleo, sem dúvidas, é uma indústria que exige um grande controle e monitoramento em termos de evitar danos ambientais de grande escala, seja em termos de poluição do ar, solo ou água. Devemos ter sempre em mente que, apesar do controle da poluição nesses três grupos ser regulamentado por diferentes legislações, eles estão sempre intimamente relacionados (WOODARD, 2006). Por exemplo: óleo livre na superfície de um corpo hídrico pode emitir compostos orgânicos voláteis (COVs), substâncias responsáveis por várias reações fotoquímicas em nossa atmosfera que culminam na formação de ozônio na troposfera, situação maléfica para a saúde humana e de plantas, para a atmosfera e, ao mesmo tempo, contaminar o solo com sólidos sedimentáveis associados a compostos tóxicos, como benzeno e fenóis. O meio-ambiente deve sempre ser tratado como um meio contínuo (PEPPER et al., 2006).

De acordo com Mariano (2001), o refino é o segmento da cadeia petrolífera, que engloba perfuração de poços, produção de óleo, o próprio refino e o transporte, com o maior potencial poluidor nos níveis ar, água e solo. Dessa forma, com legislações ambientais cada vez mais restritivas, conhecer os impactos ambientais de uma refinaria e estudar formas de controlá-los é de importância ímpar. Esses impactos, hoje, são muito bem documentados pela literatura e também pelas empresas petrolíferas. Entretanto, de maneira geral, ainda não se chegou a um denominador comum entre o desenvolvimento industrial e a proteção do meio ambiente, ou seja, as indústrias de refino ainda têm dificuldades em operar de maneira ambientalmente sustentável.

Apesar dos riscos ambientais apontados, de maneira geral, as empresas petrolíferas no mundo adotam uma postura de simples cumprimento das legislações locais, atuando de forma reativa (e não proativa, como as boas práticas recomendam), refletindo uma cultura de controle em “final de linha”. Hoje, o comprometimento para atuar de maneira sustentável vai além do campo da ética e das obrigações morais – se tornou uma demanda da sociedade. Cada vez mais o consumidor é influenciado pela imagem negativa associada a uma empresa que prejudica o meio-ambiente (MARIANO, 2001). Por outro lado, o impacto positivo que ações ambientalmente favoráveis têm no aspecto econômico dessas empresas tem aumentado a importância do controle da poluição nas mesmas. A Tabela 2.1 mostra alguns potenciais impactos ambientais inerentes de uma refinaria e ações mitigadoras típicas adotadas.

Entretanto, este trabalho concentra-se no controle da poluição a partir dos efluentes líquidos. Basicamente, as indústrias geradoras de efluentes líquidos possuem duas soluções para estes passivos: seu descarte em corpos hídricos após devido tratamento, atendendo às legislações locais vigentes, ou, abordagem mais recentemente difundida, o reúso dos efluentes em seus processos, após tratamento adequado.

Tabela 2.1. – Impactos Ambientais Típicos da indústria de Óleo e Gás (MARIANO, 2001).

Impactos Ambientais Potenciais	Ações Mitigadoras Possíveis
- Contaminação da água por contaminantes do processo como óleo, sólidos, sais, etc. - Poluição térmica provocada pelo descarte de água em temperaturas acima das do corpo receptor.	- Aplicação de Tratamentos adequados na ETDI visando à remoção de todos os contaminantes legislados e os que podem causar efeitos indesejados no corpo receptor. - Utilização de lagoas de amortecimento para resfriamento antes do descarte.
Emissões de material particulado na atmosfera.	Utilização de sistemas de abatimento como ciclones, filtros de tecido e precipitadores eletroestáticos. Sprays de água podem ser utilizados em pátios de coque para evitar espalhamento.
Emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio, amônia, ácidos e outros químicos oriundos dos processos.	Utilização de sistemas de abatimento como lavadores químicos, leitos de carvão ativado, entre outras técnicas largamente aplicadas na indústria em geral.
Liberação ocasional de produtos perigosos, como solventes, álcalis e ácidos.	Manutenção preventiva de equipamentos e áreas de estocagem. Construção de diques e áreas de contenção ao redor de áreas que utilizem tais produtos perigosos, evitando seu espalhamento.
Poluição do solo, águas superficiais ou subterrâneas causado pela má disposição de resíduos sólidos resultantes de tratamentos químicos e biológicos ou de sistemas de abatimento.	Adoção de tratamentos adequados de desaguamento/secagem dos lodos de ETA e ETDI. Disposição adequada dos resíduos sólidos.
Mudanças no tráfego local devido à circulação de caminhões transportando materiais perigosos.	Acessibilidade e sistema de trânsito planejado adequadamente durante os estudos de viabilidade da unidade, selecionando as melhores rotas e reduzindo o impacto e risco de acidentes.
Poluição sonora causada por equipamentos e operações geradoras de ruídos.	Tratamentos acústicos de encapsulamento de equipamentos ou edifícios com isolamento acústico que abrigam equipamentos críticos quanto à geração de ruídos.
Acidentes que podem impactar diretamente o meio-ambiente como grandes vazamentos de óleo, incêndios e explosões.	Implementação de um plano de resposta a emergências.

1.1.3.2. Legislação Atual para Descarte de Efluentes

A primeira solução apresentada, o descarte de efluentes em corpos hídricos, é legislada, no Brasil, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável por toda política ambiental brasileira. De acordo com o site oficial do CONAMA, uma de suas competências é de:

[...] estabelecer, mediante proposta do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), dos demais órgãos integrantes do SISNAMA e de Conselheiros do CONAMA, normas e critérios para o licenciamento de atividades efetiva ou potencialmente poluidoras, a ser concedido pela União, pelos Estados, pelo Distrito Federal e Municípios e supervisionado pelo referido Instituto.

A forma pela qual o CONAMA estabelece diretrizes e normas técnicas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais é conhecida como Resolução CONAMA (CONAMA, 2013).

Na parte de recursos hídricos, a principal Resolução CONAMA é a número 20, de 18 de junho de 1986, revogada e substituída pela Resolução 357, de 17 de março de 2005, ou simplesmente Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005). Essa resolução classifica os corpos hídricos de acordo com suas qualidades e usos preponderantes. Além disso, essa resolução ainda estabelece os limites máximos e/ou condições de qualidade para cada uma das treze classes e as condições e os limites máximos para lançamento de efluentes líquidos, direto ou indireto, nos corpos dos efluentes oriundos de qualquer fonte poluidora.

Além da Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), outra legislação de âmbito nacional aplicável para o descarte de efluentes é a Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). Ela dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, alterando e complementando a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005). Por meio desta legislação, são determinados limites de concentração de diversos contaminantes para descarte em corpos hídricos.

Como será abordado adiante, um efluente típico de uma refinaria de petróleo possui diversos contaminantes que são previstos pela Resolução

CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), como óleos e graxas, metais pesados, matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros, que devem ser removidos por meio de processos de tratamento adequados antes de seu descarte em corpo receptor.

Apesar das Resoluções CONAMA possuírem abrangência em todo território nacional, os governos estaduais, por meio de suas secretarias de meio-ambiente, podem possuir legislações próprias, que normalmente são mais restritivas do que as Resoluções CONAMA. Quando isso acontece, para cada parâmetro avaliado, vale o valor mais restritivo. Um exemplo disso é o limite de concentração de descarte para nitrogênio amoniacal no estado do Ceará: apesar da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) informar 20 mg.L^{-1} como limite, a Portaria Nº 154 de 22/07/2002 da Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Ceará (CEARÁ, 2002) aponta, para o mesmo contaminante, o limite de 5 mg.L^{-1} , valor que deve ser adotado em todo estado.

1.1.4. Reúso de Efluentes

Para o caso estudado no presente trabalho, a opção feita pela refinaria foi de descartar os efluentes tratados em corpo receptor. Entretanto, merece ser citada nesse trabalho uma segunda solução para a destinação dos efluentes líquidos de uma indústria, e a que tem se apresentado como uma atual tendência é o tratamento dos mesmos visando o reúso da água nos processos. O reúso, até a alguns anos tido como opção de extrema complexidade e difícil compreensão, é hoje uma alternativa que não pode ser ignorada, notando-se distinção cada vez menor entre as técnicas de tratamento de água versus técnicas de tratamento de esgotos (HARREMOES, 2000).

Entretanto, para uma indústria adotar ou não o reúso de água, além da face ambiental da preservação dos recursos hídricos, o aspecto econômico sempre será levado em consideração. No momento em que os custos inerentes à captação de água bruta e seu tratamento forem menores do que os custos de tratamento dos efluentes líquidos visando o reúso, a opção pelo descarte dos efluentes e captação de água bruta terá sempre a preferência em detrimento ao reúso.

Dessa forma, nota-se que a estrutura tarifária merece ampla revisão para incluir o custo da própria disponibilidade de água, além dos seus custos de tratamento e distribuição. Assumir os direitos sobre os usos da água tem sido mais fácil do que reconhecer as obrigações de preservá-la e protegê-la, sendo imprescindível criar e/ou fortalecer uma ética da água que implicaria em consumir menos, sempre que possível, e proteger os ecossistemas aquáticos, mesmo com sacrifício de interesses financeiros (MANCUSO, 2003).

Visto o cenário das indústrias de refino no Brasil e dos impactos ambientais e como a gestão de recursos hídricos tem sido aplicada nas refinarias, podemos detalhar a gestão de efluentes hídricos nesse nicho industrial.

1.2. Tratamento de Efluentes no Refino

1.2.1. Geração e Caracterização dos Efluentes

A análise necessária para desenvolver sistemas de tratamento de efluentes industriais é diferente da análise que é feita para sistemas de tratamento de efluentes sanitários municipais, apesar de algumas similaridades. No segundo caso, a caracterização dos efluentes sanitários (teores de contaminantes, vazões, entre outros parâmetros) são bem parecidas, mesmo em regiões distantes uma da outra. Isso permite que o técnico possa se utilizar de parâmetros de projeto de sistemas já existentes e com boa performance para novos projetos. No caso de plantas industriais, mesmo unidades com mesmo fim (duas refinarias, por exemplo) podem facilmente gerar efluentes em vazões e concentrações de contaminantes diferentes (WOODARD, 2006), a depender de uma série de fatores:

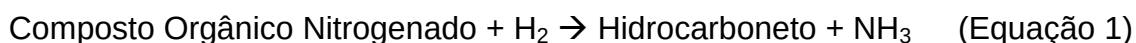
- Tipo e origem do petróleo processado;
- Processos a que o petróleo é submetido (complexidade da refinaria);
- Processos de tratamento dos produtos;
- Tipo e quantidade dos insumos utilizados;
- Capacidade de processamento da refinaria;
- Índice pluviométrico da região onde está localizada a refinaria (AZEVEDO et al., 1999).

Nas refinarias da Petrobras, tal afirmação também é verdadeira. Sendo assim, para possibilitar o entendimento e avaliação dos efluentes gerados no refino, e dessa forma, a escolha dos tratamentos a serem aplicados de forma a atender as legislações vigentes, é necessário o conhecimento da caracterização do óleo cru a ser processado e dos processos pelos quais esse óleo passará.

Durante as primeiras décadas do refino no Brasil, o país era fortemente dependente do petróleo do Oriente Médio, riquíssimo em enxofre. Ilustra essa situação o fato de refinarias mais antigas do país terem sido projetadas para

refino de óleos chamados de Alto Teor de Enxofre (ATE), ou seja, com percentagem mássica de enxofre em sua composição maior que 1% (FAHIM, 2012). Com o passar do tempo e os grandes avanços da Petrobras na exploração e produção de petróleo em plataformas marítimas nacionais, o perfil do óleo a ser refinado nas plantas da empresa mudou. O óleo brasileiro possui um perfil típico que promove maior conversão de médios e pesados (produtos como diesel, óleo combustível bunker, etc.) e com baixo teor de enxofre (BTE). Entretanto, um novo contaminante passou a fazer parte da realidade das unidades de refino da empresa: o nitrogênio.

Os compostos nitrogenados são emitidos em veículos automotores sob a forma de óxidos de nitrogênio (NO_x), que são gases importantes indesejada formação de ozônio troposférico. Com o avanço nas pesquisas sobre qualidade do ar no mundo inteiro, a ANP se viu obrigada a reduzir o teor de compostos nitrogenados nas especificações dos combustíveis. A remoção do nitrogênio das correntes oleosas em refinarias de petróleo, na grande maioria das vezes, ocorre em um processo chamado hidrotratamento (HDT). Neste processo, moléculas orgânicas contendo nitrogênio como hetero-átomo são bombardeadas com hidrogênio em pressões da ordem de 100 atmosferas (CORREA, 2011) em leito catalítico, conforme Equação 1:



Esse processo, que também é capaz de remover enxofre dos combustíveis, gera um efluente líquido com altíssimas concentrações de ácido sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3), costumeiramente chamado de “águas ácidas” – apesar de a experiência mostrar que essa corrente possui pH básico, que deverá ser tratado na estação de tratamento de efluentes.

É possível notar que, apenas com a mudança do tipo de óleo cru a ser processado em uma refinaria, novos contaminantes se mostraram presentes, o que levou ao advento de novos processos que geram diferentes efluentes. Um projeto ideal de uma estação de tratamento de efluentes deve prever todas essas alterações futuras, se mantendo tecnicamente e economicamente viáveis.

Entretanto, o exemplo da influência do tipo de óleo cru ilustra apenas uma fonte de efluente em uma refinaria. Os efluentes gerados em uma refinaria podem ser divididos em cinco grandes grupos (CERQUEIRA, 2010):

1. Efluentes de Processo → gerados como subprodutos das unidades do refino, como a destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico, hidrotratamento, coqueamento retardado, entre outras;
2. Efluentes de Utilidades → gerados pelas unidades de utilidades da refinaria, como a estação de tratamento de água (ETA), torres de resfriamento, área de tancagem, entre outros;
3. Águas de Chuva → águas pluviais que entram em contato com equipamentos sujos de óleo ou potencialmente contaminados requerem tratamento antes do descarte;
4. Efluentes Sanitários → oriundo de lavatórios, banheiros e refeitórios;
5. Usos Gerais → lavagem de pisos, equipamentos e diversos.

Cada uma dessas fontes geradoras atribui aos seus efluentes características específicas e diferentes vazões, que devem ser consideradas no projeto da estação de tratamento de efluentes. A estação de tratamento de efluentes será mais bem detalhada a seguir.

1.2.2. A Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)

A Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) é a unidade responsável por tratar todos os efluentes líquidos da refinaria até que estes atendam os parâmetros exigidos pela legislação ambiental local, de forma a permitir seu descarte de forma segura, ou ainda permitir seu reúso nos processos, caso desejado ou necessário.

Apesar de, a priori, uma ETDI ser responsável pelo tratamento dos efluentes líquidos da indústria, é preciso ter em mente que as três categorias de rejeitos existentes em uma atividade industrial (sólidos, líquidos e gasosos,

estes últimos sob forma de emissões atmosféricas) estão sempre correlacionados (WOODARD, 2006). São comuns estações de tratamento de efluentes incluindo processos de abatimento de emissões, como biofiltros ou lavagem de gases, e de redução de volume de resíduos sólidos, como adensadores ou centrífugas.

Também é importante lembrar que os contaminantes dessas três categorias de rejeitos podem se transferir de um grupo para o outro. É o que acontece, por exemplo, na lavagem de gases visando abatimento de emissões. Resolve-se o problema do rejeito gasoso, mas um novo passivo, agora líquido, é formado. Como será visto mais à frente, processos biológicos de tratamento de efluentes líquidos tendem a formar lodo biológico, um rejeito sólido, que deverá passar por outro tratamento (WOODARD, 2006).

Em termos de projeto da ETDI, se faz necessária a caracterização do efluente a ser tratado, pois, a partir dela, são determinadas as bases de projeto da unidade e quais processos e operações unitárias serão inseridas. Dados quantitativos e qualitativos são necessários para dimensionar adequadamente a unidade e selecionar as tecnologias de tratamento mais adequadas (PEPPER et al., 2006).

Woodard (2006) sugere uma metodologia para o desenvolvimento de um sistema de tratamento de efluentes industriais que passa pelas seguintes etapas:

- Análise dos processos envolvidos;
- Programa de prevenção da poluição;
- Caracterização dos efluentes;
- Programa de minimização de geração de efluentes;
- Determinação dos objetivos do tratamento (descarte x reúso);
- Seleção das tecnologias de tratamento candidatas;
- Investigações em escala de bancada;
- Investigações em escala piloto;
- Dimensionamentos preliminares;
- Estudo econômico comparativo;
- Projeto final.

A indústria do petróleo, apesar da grande diferenciação de tipos de matéria-prima e processos de refino, já possui grande conhecimento da caracterização típica de seus efluentes e experiência no tratamento destes e, dessa forma, aplica tecnologias de tratamento que sabidamente conseguem tratar seus efluentes.

O tratamento adequado dos efluentes líquidos pode prevenir o corpo hídrico receptor de fortíssimos impactos ambientais provenientes dos contaminantes típicos presentes no efluente, dentre os quais alguns dos mais usuais na indústria do petróleo estão citados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. – Principais contaminantes de efluentes de refinarias e seus principais efeitos em corpos hídricos (METCALF & EDDY, 2003).

Contaminante	Consequências no Corpo Receptor
Sólidos Suspensos e Sedimentáveis	Depósitos que serão decompostos no corpo receptor causando depleção de oxigênio e liberação de gases.
Orgânicos Biodegradáveis	Estabilização biológica causando depleção de oxigênio dissolvido (OD).
Nitrogênio e Fósforo	São macronutrientes para microrganismos localizados no corpo receptor, levando a eutrofização do mesmo.
Poluentes Prioritários	Podem ser inorgânicos (As, Se, Ba, Cd, Pb, Hg, Ag) ou orgânicos (benzeno, etilbenzeno, tolueno, clorobenzeno, pesticidas). Causam toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade.
Substâncias Refratárias	Surfactantes, fenóis, pesticidas, perturbadores endócrinos, etc. Substâncias tóxicas.
Óleos e Graxas	Quantifica uma ampla classe de poluentes hidrofóbicos, que interagem com as membranas biológicas, podendo ter efeitos tóxicos e cumulativos.

1.2.2.1. Graus de Tratamento

A seleção do tipo e do grau de tratamento de um efluente a ser lançado em um curso d'água depende, basicamente, de dois aspectos fundamentais: o conhecimento dos usos benéficos desejados para um corpo d'água e, por conseguinte, dos padrões de qualidade a serem mantidos, e conhecimento da capacidade de autodepuração do corpo receptor (DEZOTTI et al., 2008).

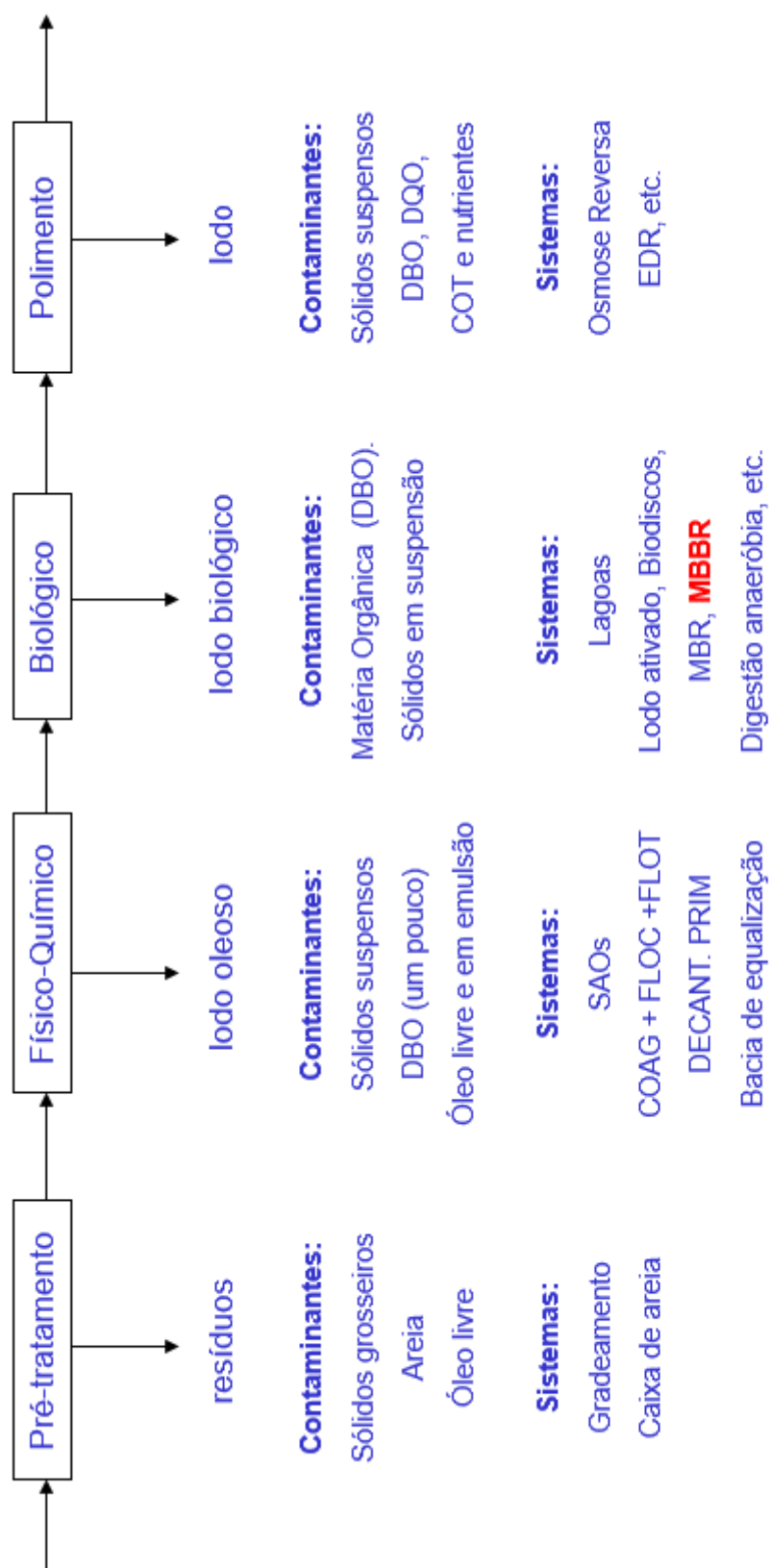
Os padrões de qualidade de corpos hídricos e seus usos benéficos são legislados pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005). Já a capacidade de autodepuração do corpo hídrico pode ser estimada a partir de estudos hidrodinâmicos e simulações de dispersão dos poluentes, documentos que normalmente estão presentes nos Estudos de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do empreendimento, exigidos pelo órgão ambiental local.

A grande experiência da indústria petrolífera no mundo aponta para um conjunto de processos que, normalmente, conseguem tratar os efluentes típicos da indústria até níveis que permitam seu descarte em corpo receptor, atendendo às legislações ambientais locais. Conforme já mencionado, os projetos dificilmente serão idênticos, devido à quantidade de variáveis presentes nesse tipo de indústria capazes de alterar a qualidade e quantidade dos efluentes a serem tratados.

A não ser que haja provas inequívocas de que uma dada tecnologia terá sucesso em um determinado serviço, como o tratamento de efluentes de refinarias de complexidades similares, é imperativo que um rigoroso programa de testes em escala de bancada, seguido de testes em escala piloto, seja feito. Tais programas são aplicáveis tanto para tecnologias típicas quanto para novas tecnologias. Os custos relativos a este tipo de programa são facilmente e rapidamente recuperados ao longo do projeto. Equipamentos subdimensionados farão o processo falhar em atingir seus objetivos. Por outro lado, equipamentos superdimensionados trarão maiores custos de aquisição, instalação e operação (WOODARD, 2006).

1.2.2.2. Processos Típicos no Refino de Petróleo

Os processos típicos de tratamento de efluentes em refinarias de petróleo, com seus respectivos contaminantes de interesse, estão apresentados na Figura 2.4.



Sistemas: Tratamento de Gases, Tratamento de Lodos e Recuperação/Reprocessamento de Óleo.

Figura 2.4. – Processos típicos de tratamento de efluentes em refinarias de petróleo, com seus respectivos contaminantes de interesse e resíduos gerados. O fluxograma pode variar de acordo com os objetivos do tratamento. Fonte: CERQUEIRA, 2010.

O pré-tratamento engloba processos menos sofisticados, visando remoção de sólidos grosseiros e areia, de forma a proteger os equipamentos a jusante. Óleo livre sobrenadante também pode ser removido nesta etapa.

Os processos físico-químicos são aqueles que utilizam as propriedades físicas dos contaminantes para promover a remoção destes, podendo ou não ter eficiência potencializada com a dosagem de produtos químicos. Em termos dos contaminantes típicos nos efluentes de refinarias, normalmente são utilizados para remoção de óleo livre, sólidos sedimentáveis, metais pesados e até mesmo algumas substâncias refratárias, que fatalmente irão prejudicar o tratamento biológico a jusante. Dentre tais processos, os mais utilizados nas refinarias brasileiras são os Separadores API (em suas mais diversas configurações) e conjuntos de coagulação e floculação química, seguida de flotação, podendo esta ser a ar induzido ou dissolvido.

Para que o tratamento atenda requerimentos de teores baixíssimos de óleo livre no efluente, na ordem de 5 mg.L^{-1} , também são comuns os usos de filtros de casca de nozes. Trata-se de um sistema de filtração em profundidade, utilizando um vaso de pressão, contendo como meio filtrante uma espessa camada de casca de nozes moídas e com granulometria controlada (MEIO FILTRANTE, 2014), com alta propriedade de adsorção de óleo. São comuns requerimentos de teores de óleo livre mais restritivos em sistemas onde o efluente será encaminhado para algum processo que utilize membranas de filtração, pois estas são sensíveis à presença deste contaminante.

O tratamento biológico, ou secundário, de efluentes objetiva, basicamente, a degradação biológica de compostos carbonáceos por meio de reações de bio-oxidação promovidas por microrganismos (DEZOTTI et al., 2008).

A Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) prevê eficiência de 60% na redução de matéria orgânica do efluente em seu tratamento, em termos de DBO. Dessa forma, é essencial que o processo biológico a ser aplicado seja corretamente projetado e operado, com os devidos controles, correta manutenção dos equipamentos e uso de produtos químicos auxiliares, quando necessário.

Existem diversos processos biológicos, todos partindo da mesma premissa de fornecer condições ótimas aos microrganismos para que

procedam com as reações de bio-oxidação da matéria orgânica contida no efluente a ser tratado. Entretanto, há diversas formas de promover essas reações, ilustrada num grande número de processos disponíveis para tal, cada um com suas vantagens e desvantagens em relação aos demais. A experiência da indústria petrolífera mostra quais são os processos típicos para tratamento dos efluentes desse tipo de indústria. Esses processos, por serem tema central deste trabalho, serão descritos mais detalhadamente no próximo capítulo.

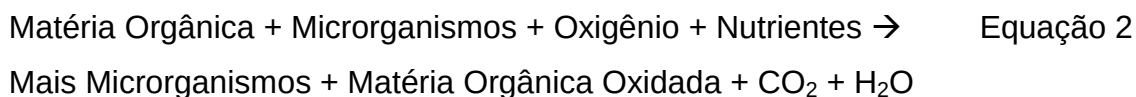
1.3. Processos Biológicos de Tratamento de Efluentes

O tratamento secundário (ou biológico) de efluentes destina-se primordialmente à degradação biológica de compostos carbonáceos, principalmente carboidratos, óleos e graxas, proteínas e outros compostos orgânicos complexos. Os processos de tratamento biológico reproduzem, por meio de equipamentos devidamente projetados, fenômenos biológicos que ocorrem na natureza (DEZOTTI et al., 2008).

Quando efluentes com teores de matéria orgânica acima da permitida são despejados em corpos hídricos, os microrganismos presentes no corpo receptor passam a consumir tais contaminantes para obtenção de energia para seus processos metabólicos. Para tal, consomem oxigênio. O constante consumo desse oxigênio, causado pela multiplicação de microrganismos e crescimento exacerbado de algas, não consegue ser compensado pela recomposição da aeração da água e acaba afetando diretamente a vida vegetal e animal do corpo receptor, caracterizando um grande impacto ambiental.

Os microrganismos dos processos de tratamento biológico estão organizados como complexos consórcios microbianos heterogêneos, com predomínio de bactérias, mas também podendo conter protozoários, micrometazoários e outros organismos (DEZOTTI et al., 2008). Maiores detalhes sobre a morfologia destes complexos estão descritas no item 2.3.1.2.

A equação geral da reação de oxidação biológica que ocorre em qualquer processo biológico aeróbio é representada na Equação 2, a seguir (WOODARD, 2006):



A formação de novos microrganismos pode ser considerada como ocorrendo em duas distintas etapas que, de fato, ocorrem simultaneamente e não podem ser separadas (BEYCHOK, 1967):

- Síntese de novas células microbianas, sob forma de lodo biológico ou protoplasma → nesta fase, nutrientes como nitrogênio e fósforo, presentes no efluente ou dosados, são utilizados para a produção de novas células de microrganismos;
- Auto-oxidação de parte dos microrganismos, comumente referenciada como metabolismo endógeno ou respiração endógena → nesta fase, algum nitrogênio e fósforo liberados pelas células sintetizadas são reusadas como nutrientes. Tais nutrientes remanescentes são oxidados.

A matéria orgânica citada na Equação 2 é representada pelos contaminantes orgânicos do efluente, sejam eles de origem natural (vegetal ou animal) ou formados sinteticamente a partir de processos industriais. A concentração desse tipo de poluente é comumente representada em termos de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que representa a parcela biodegradável da matéria orgânica presente no efluente. Entretanto, também é comum a representação em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), que soma as quantidades das parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica presente no efluente. A representação dessa grandeza em termos de Carbono Orgânico Total (COT) também é comum em alguns casos.

O oxigênio mencionado na expressão não necessariamente se trata de sua forma molecular (O_2). Maiores detalhes sobre sua disponibilidade estão mencionados no item 2.3.1.1.

Diversos elementos minerais são essenciais para o metabolismo da matéria orgânica pelos microrganismos. Diversos efluentes industriais, entretanto, não contêm quantidades suficientes desses nutrientes, sendo necessárias dosagens dos mesmos. As quantidades desses nutrientes necessárias para a degradação de matéria orgânica é tema de diversos estudos (ECKELFELDER, 1989). A Tabela 2.3. mostra alguns requerimentos típicos:

Tabela 2.3. – Requerimentos de alguns nutrientes para a oxidação biológica de matéria orgânica (ECKENFELDER, 1989).

Nutriente	Requerimento (mg.mg DBO reduzido ⁻¹)
Mn	10×10^{-5}
Cu	$14,6 \times 10^{-5}$
Zn	16×10^{-5}
Mo	43×10^{-5}
Se	14×10^{-10}
Mg	30×10^{-4}
Co	13×10^{-5}
Ca	62×10^{-4}
Na	5×10^{-5}
K	45×10^{-4}
Fe	12×10^{-3}
CO ₃ ⁻²	27×10^{-4}

A experiência do refino da Petrobras em suas plantas de tratamento de efluentes mostra que, dificilmente, os elementos listados na Tabela 2.4 são dosados. Isso ocorre por que seus requerimentos são massas muito pequenas, já estando naturalmente presentes no efluente. Por esse motivo são comumente chamados de micronutrientes. Os principais nutrientes requeridos pelas unidades de tratamento biológico na indústria são o nitrogênio e o fósforo, que, em caso de deficiência dos mesmos, podem ser dosados de diferentes formas, como sais de amônio e ureia (no caso do nitrogênio) e sais de fosfato (no caso do fósforo). Também é comum, em refinarias da Petrobras, que plantas de tratamento biológico utilizem esgoto sanitário pré-tratado da unidade como fonte de nutrientes.

Os processos biológicos de tratamento de efluentes costumam ser unidades críticas nas estações de tratamento em refinarias de petróleo. Isso se dá pela enorme quantidade de variáveis envolvidas no processo, a grande variedade de contaminantes no efluente e também pela sensibilidade da eficiência de tratamento com a variação destas variáveis.

1.3.1. Disponibilidade de Oxigênio

Diversos processos são e podem ser aplicados no tratamento de efluentes da indústria do petróleo. Conforme comentado no item 2.2.2. desse trabalho, uma série de estudos prévios é necessária para uma correta seleção da melhor tecnologia. Essas análises englobam desde a parte teórica e técnica dos processos até itens operacionais e de custo.

O que se observa hoje, nas refinarias brasileiras, é o uso majoritário de processos aeróbios. Tais sistemas são aqueles os quais a fonte de oxigênio para a oxidação é o oxigênio molecular (sob forma de O_2) e os quais produtos finais primários são o dióxido de carbono (CO_2) e água, as formas oxidadas do carbono e do hidrogênio. Se os contaminantes orgânicos possuírem nitrogênio, fósforo ou enxofre em sua composição, os produtos finais poderão incluir, respectivamente, nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}) e sulfatos (SO_4^{2-}) (BEYCHOK, 1967). Observe que os subprodutos do metabolismo incluem átomos de oxigênio, o acceptor de elétrons do fenômeno.

A maioria das instalações petroquímicas e refinarias utilizam processos biológicos aeróbios (BEYCHOK, 1967), muito devido à caracterização típica do efluente: presença de moléculas orgânicas complexas de difícil biodegradabilidade (que requerem maior energia para quebra e, dessa forma, necessitam de aceptores de elétrons que liberem muita energia, como o O_2) e a presença de nitrogênio amoniacal, que requer aeração para sua remoção a partir de reações de nitrificação, conforme será abordado no item 2.4 deste trabalho.

Todas as formas de metabolismo biológico envolvem a quebra de compostos orgânicos (ou alimento) e a formação de novas células a partir dos produtos dessa quebra. Entretanto, para a formação de novas células, nem todo alimento é utilizado. Ainda, é necessária certa quantidade de energia, que é obtida a partir da quebra das ligações entre os átomos do composto orgânico metabolizado. A parte do alimento que não é utilizada para a formação de novas células precisa ser liberada e, para tal, deve estar ligado a um acceptor de elétrons, de modo que forme moléculas estáveis. A função do oxigênio no metabolismo celular é justamente o de atuar como esse acceptor de elétrons e, dessa forma, ligar-se aos átomos não utilizados (WOODARD, 2006).

Apesar dos processos aeróbios serem maioria nas refinarias nacionais, os sistemas anóxicos também possuem grande aplicabilidade. Tais sistemas utilizam como fonte de oxigênio para a oxidação outros compostos diferentes do oxigênio molecular (WOODARD, 2006). Esses compostos podem estar presentes no próprio efluente ou fornecidos sob forma de óxidos inorgânicos. Quando a fonte de oxigênio é derivada da própria matéria orgânica presente no efluente, são comuns no efluente tratado compostos orgânicos como álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos. Quando a fonte de oxigênio é proveniente de óxidos inorgânicos, como o nitrato de sódio (NaNO_3), os produtos finais são CO_2 , H_2O , N_2 e NaHCO_3 (BEYCHOK, 1967). Processos importantes, como a desnitrificação, necessitam de meio reacional anóxico para o desenvolvimento dos microrganismos responsáveis por essa reação.

1.3.2. Disponibilidade da Biomassa

Os microrganismos típicos nos sistemas de tratamento, em geral, se aglomeram sobre a forma de flocos microbianos ou de filmes biológicos (biofilmes). Essas duas formas podem ser entendidas como microssistemas que apresentam dinâmica populacional dependente das condições ambientais e nutricionais do meio líquido em que se encontram. Os flocos biológicos apresentam dimensões da ordem de 100 a 400 μm e densidade levemente superior à da água (DEZOTTI et al., 2008).

Os componentes bióticos dos processos biológicos em geral são representados por microrganismos decompositores como bactérias e fungos, e por microrganismos consumidores, como protozoários e micrometazoários, que se alimentam de bactérias dispersas e outros organismos (MADONI, 1994). Cada grupo biótico possui importância singular na formação do floco biológico, sendo as bactérias as reais responsáveis pela degradação dos poluentes nos processos biológicos.

Todos esses componentes são mantidos unidos pelas chamadas substâncias poliméricas extracelulares (EPS, na sigla em inglês *extracellular polymeric substance*). As EPS são produzidas pelos microrganismos presentes no processo biológico e auxiliam na adesão microbiana para a formação dos

flocos ou para fixação em suportes para formação de biofilme. Os polissacarídeos correspondem a aproximadamente 65% das EPS, mas outras substâncias importantes também estão presentes, como proteínas, ácidos nucléicos e lipídeos (LAZAROVA & MANEM, 1995). A Figura 2.5 mostra uma composição genérica de um floco microbiano.

Um problema operacional típico em processos biológicos é o crescimento exacerbado de bactérias filamentosas. Tais bactérias tendem a dificultar a sedimentação dos flocos microbianos, prejudicando a qualidade do efluente tratado em termos de sólidos suspensos (DEZOTTI et al., 2008). A presença desse tipo de bactéria está associada a diversos fatores, como a composição do efluente, baixa disponibilidade de alimento, baixo pH, deficiência de nutrientes e baixa concentração de oxigênio dissolvido no mesmo. Por serem bactérias que facilmente captam oxigênio dissolvido, mesmo em concentrações da ordem de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, essas tendem a se desenvolver mais rapidamente em detrimento de bactérias que formam flocos mais robustos, que possuem maior dificuldade em captar oxigênio (ECKENFELDER, 1989).

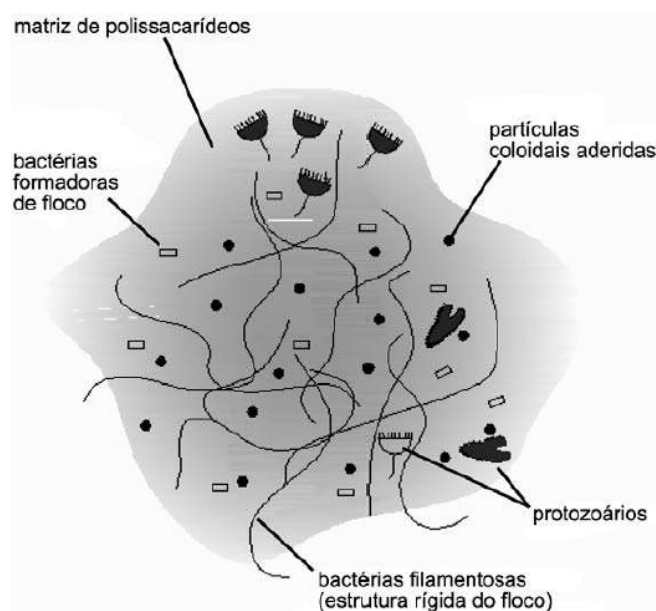


Figura 2.5. – Principais componentes do floco microbiano (DEZOTTI et al, 2008).

A formação de biofilmes em processos que utilizam biomassa aderida ocorre a partir de diversos mecanismos de natureza física e biológica. O biofilme nada mais é do que uma estrutura complexa de células e produtos

celulares, imobilizados numa matriz composta de EPS, que formam espontaneamente grânulos densos, crescendo aderidos a superfícies sólidas, sejam elas estáticas ou móveis (NICOLELLA et al., 2000). As etapas de formação de um biofilme sobre uma superfície estão ilustradas na Figura 2.6.

Os reatores que utilizam biomassa aderida são de grande interesse, principalmente quando há necessidade de prover condições adequadas para o desenvolvimento de organismos com velocidade de crescimento reduzida. Além disso, permitem obter altas velocidades de remoção de poluentes, baixos tempos de residência hidráulica (gerando processos mais compactos) e boa estabilidade (DEZOTTI et al., 2008).

Alguns trabalhos ainda citam como vantagens do uso de biofilmes uma maior resistência à desidratação e resistência a predadores, como protozoários, além de uma maior atividade em comparação à biomassa livre e prover aos processos que utilizam biomassa aderida uma maior robustez frente a variações de carga contaminante (FITCH et al., 1999).

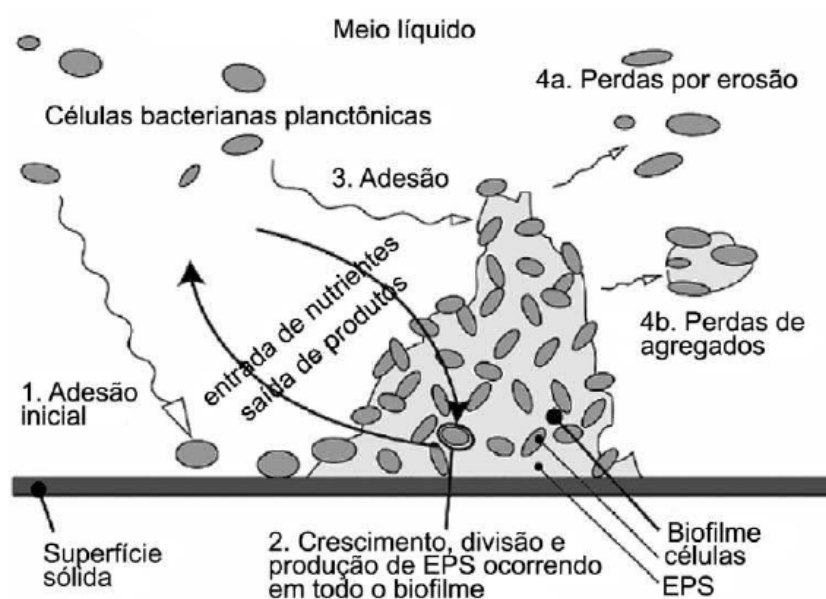


Figura 2.6. – Processos envolvidos na formação e crescimento dos biofilmes (DEZOTTI et al., 2008, adaptado de XAVIER et al., 2003).

O estudo de sistemas que utilizam biofilmes é complexo e utiliza como base, principalmente, os fenômenos de transferência de massa (seja compostos orgânicos, nutrientes ou até mesmo oxigênio) ao longo da

espessura do biofilme, ou seja, existem gradientes de concentração de cada componente ao longo do filme biológico. Dessa forma, é comum observarmos desenvolvimento de micronichos, ou seja, organismos de diferentes tipos de metabolismo num mesmo biofilme. Fica clara a importância da espessura do filme biológico, fato que será abordado mais à frente.

É importante destacar mais uma vez que a escolha do melhor processo de tratamento para um dado efluente, seja esse aeróbio, anaeróbio ou anóxico, utilizando biomassa livre ou aderida, depende sempre de testes de tratabilidade, de forma a avaliar o comportamento dos microrganismos durante o processo e a eficiência de remoção dos contaminantes de interesse.

Os microrganismos que constituem tais colônias, sejam suspensos no meio líquido ou aderidos sob forma de biofilmes, são responsáveis por diversas reações bioquímicas, incluindo a conversão de matéria orgânica. Entretanto, este trabalho visa estudar a conversão de nitrogênio amoniacal em nitritos e/ou nitratos, reação conhecida como nitrificação. Tal reação possui características bem particulares, que serão realçadas no próximo item.

1.4. Nitrificação em Efluentes de Refino de Petróleo

1.4.1. Histórico

Dada à importância dos contaminantes nitrogenados para o meio ambiente e a típica presença destes nos efluentes da indústria petroquímica, o estudo da nitrificação em efluentes oriundos desta atividade está vastamente disponível na literatura técnica em todo mundo.

Fang (1993) estudou a nitrificação em efluentes da refinaria de Kaoshiung, na Coreia do Sul, contendo concentrações de nitrogênio amoniacal entre 20 e 80 mg.L⁻¹ e DQO média de 409 mg.L⁻¹, em unidades de lodos ativados e também em reatores biológicos rotativos de contato de três estágios. Foi obtida conversão acima de 90% do nitrogênio amoniacal em nitrito em intervalos de sete a catorze dias, necessitando de mais sete dias para atingir nitrificação completa.

Brito (2009) estudou a diversidade e a abundância de bactérias oxidantes de amônia em cinco refinarias de petróleo no Reino Unido. Destas, apenas três estavam com unidades de tratamento exercendo nitrificação devido aos contaminantes típicos desse tipo de efluente que inibiam o crescimento e o desenvolvimento das bactérias nitrificantes. Foi evidenciado que sistemas que utilizavam filtros biológicos apresentaram densidade populacional de bactérias nitrificantes, expressa em número de células por mililitro de efluente, da mesma ordem de grandeza do que sistemas que utilizavam lodos ativados. Além disso, foi evidenciada a relação direta entre o número de bactérias nitrificantes e a eficiência de nitrificação nas plantas.

Kenari (2010) investigou a presença de nitrogênio amoniacal em efluentes de uma refinaria em Teerã, no Irã, e, após não ter obtido sucesso na remoção deste contaminante utilizando tratamento biológico por meio de lodos ativados convencionais (mesmo obtendo redução de DQO acima de 93%), obteve 85% de remoção de nitrogênio apenas por meio de mudanças operacionais, que proporcionaram uma concentração de microrganismos no reator biológico na ordem de 10 g.L⁻¹, valor superior ao encontrado tipicamente em unidades de lodos ativados convencionais. O efluente utilizado nos testes

possuía concentração média de nitrogênio amoniacal de $34,7 \text{ mg.L}^{-1}$, com valores finais próximos de 3 mg.L^{-1} nesse mesmo parâmetro.

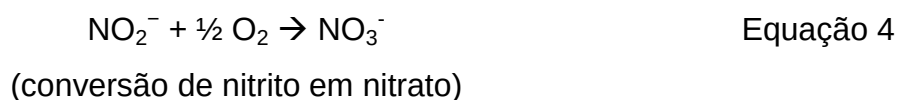
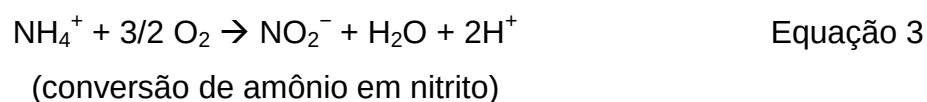
Figuerola (2010) estudou as populações de bactérias relevantes para a nitrificação em uma planta de tratamento de efluentes (lodos ativados) de uma refinaria argentina que estava apresentando nitrificação instável, relacionando com possíveis contaminantes inibidores. O efluente utilizado possuía Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) média de 146 mg.L^{-1} , Teor de Óleos e Graxas (TOG) médio de $6,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e concentração média de nitrogênio amoniacal de 81 mg.L^{-1} .

Kim (2013) estudou por três anos os fatores que afetam as comunidades de bactérias nitrificantes e a própria nitrificação em uma unidade de tratamento de efluentes – processo de lodos ativados – de uma indústria de coque, produto típico da indústria petroquímica. Foram observadas inibições de nitrificação em presença de amônia, tiocianatos, cianeto, fenol e p-cresol.

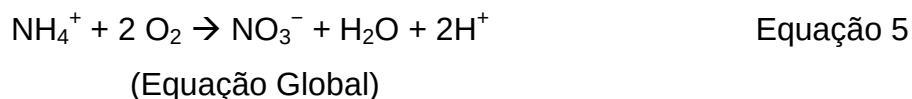
A quantidade de estudos disponíveis, não limitados aos apresentados nesse trabalho, mostra a importância dos processos de remoção de nitrogênio amoniacal na indústria petrolífera.

1.4.2. Caracterização das Reações

O processo de nitrificação é largamente estudado e utilizado na indústria de tratamento de efluentes. É o processo pelo qual a amônia solubilizada contida no efluente (sob forma iônica - amônio) é convertida em nitrito e, posteriormente, esse nitrito é convertido em nitratos por ação de bactérias denominadas nitrificantes, conforme as reações a seguir (FANG, 1993):



Somadas, as Equações 3 e 4 resultam na equação global do processo de nitrificação:



Dessa forma, podemos considerar que a reação de nitrificação, de fato, é uma reação de oxirredução, onde o amônio é o agente redutor e o oxigênio atua como agente oxidante. Basicamente, a amônia – considerada uma base fraca – está presente na água sob duas formas: a forma livre (como NH_3) e sob a forma solubilizada em água (como íon amônio: NH_4^+), conforme reação de equilíbrio abaixo:



A oxidação do amônio em nitrito é promovida por diversos gêneros de bactérias autotróficas, sendo o grupo mais importante o das *Nitrosomonas*. O nitrito, então, é novamente oxidado para nitrato, um íon bem menos tóxico no meio aquático, por outro grande grupo de bactérias, sendo o mais importante o grupo *Nitrobacter*. A energia liberada pelas reações de nitrificação é utilizada por esses dois grupos de bactérias para seus processos metabólicos (CHEN, 2005). A Tabela 2.4 mostra algumas espécies de bactérias oxidantes de amônia e de nitrito, com seus respectivos gêneros.

Cada gênero de bactérias nitrificantes possui condições ótimas de metabolismo particulares, que serão as mesmas a serem mantidas nos processos biológicos. A literatura científica disponibiliza uma série de estudos que caracterizam diversas espécies de bactérias nitrificantes e suas condições ótimas para exercerem a nitrificação com altíssima eficiência. Um desses estudos preparou um quadro comparativo resumido entre os dois principais gêneros de bactérias nitrificantes, as *Nitrosomonas* (oxidantes de amônia) e as *Nitrobacter* (oxidantes de nitrato) (JONOU, 2003). Este quadro está representado na Tabela 2.5.

Tabela 2.4. – Exemplos típicos de bactérias oxidadoras de amônia e de nitrito. Fonte: Adaptado de VANPARYS (2006).

Bactérias Oxidadoras de Amônia (BOA)		Bactérias Oxidadoras de Nitrito (BON)	
Gênero	Espécie	Gênero	Espécie
<i>Nitrosococcus</i>	<i>N. halophilus</i>	<i>Nitrobacter</i>	<i>N. alcalikus</i>
	<i>N. mobilis</i>		<i>N. hamburgensis</i>
	<i>N. nitrosus</i>		<i>N. vulgaris</i>
	<i>N. oceani</i>		<i>N. winogradsky</i>
<i>Nitrosospira</i>	<i>N. briensis</i>	<i>Nitrosomonas</i>	<i>N. marina</i>
	<i>N. multiformis</i>		<i>N. moscoviensis</i>
	<i>N. tenuis</i>		<i>Candidatus N. elfuvi</i>
<i>Nitrosomonas</i>	<i>N. aestuarii</i>	<i>Nitrospina</i>	<i>N. gracilis</i>
	<i>N. communis</i>	<i>Nitrosococcus</i>	<i>N. mobilis</i>
	<i>N. cryotolerans</i>		
	<i>N. europaea</i>		
	<i>N. eutropha</i>		
	<i>N. halophila</i>		
	<i>N. marina</i>		
	<i>N. nitrosa</i>		
	<i>N. oligotropha</i>		
	<i>N. ureae</i>		

Tabela 2.5. – Comparativo entre *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Fonte: Adaptado de JONOU (2003).

Parâmetros	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>
Morfologia	Formato de Bastão	Formato de Bastão
Tamanho da Célula	1-1,5 µm	0,5-1 µm
Técnica de Gram	Negativo	Negativo
Autotrofismo	Forçado	Facultativo
Requerimentos de Oxigênio Dissolvido	Estritamente Aeróbica	Estritamente Aeróbica
Temperatura Ótima	5-35°C	5-35°C
pH Ótimo	7,8-9,2	8,2-9,2
Tempo de Geração Estimado	8-36 h	12-59 h
Eficiência de Energia Livre	11-27	34

As bactérias nitrificantes obtêm carbono para suas funções vitais pela fixação do dióxido de carbono inorgânico, através do Ciclo de Calvin. Como pouca energia é obtida através da oxidação de compostos químicos inorgânicos, as taxas de reprodução e crescimento dessas bactérias, normalmente, são baixas em comparação às bactérias heterotróficas, que conseguem grandes ganhos de energia através da oxidação de compostos orgânicos e, logo, possuem maiores taxas de reprodução e crescimento (PROSSER, 1989). Há estudos disponíveis na literatura que reportam que a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes corresponde a apenas 10% da taxa de crescimento de bactérias oxidantes de matéria orgânica (FANG, 1993).

As bactérias nitrificantes se reproduzem por divisão binária. Em condições ideais, *Nitrosomonas* podem dobrar sua população a cada 7 horas e *Nitrobacter* a cada 13 horas. Mais realisticamente, estes dois grupos dobrarão sua população a cada 15-20 horas. Este é um tempo extremamente longo, considerando que as bactérias heterotróficas podem dobrar sua quantidade em um tempo tão curto como 20 minutos. Como comparação, no tempo em que uma única célula *Nitrosomonas* dobra de população, uma única bactéria *E. Coli* teria produzido uma população superior a 35 trilhões de células.

As duas etapas da nitrificação são reações exotérmicas. Isso significa que esse processo é um contribuinte importante para a temperatura do reator biológico. A contribuição da nitrificação no balanço de energia de um reator biológico pode chegar a 4°C (HENZE et al., 2008).

As bactérias nitrificantes podem atuar tanto em fase suspensa no meio líquido (como o que ocorre em reatores de lodos ativados) como dispostas em biofilmes aderidos a superfícies (caso de filtros biológicos, biodiscos, MBBR, entre outros processos). A nitrificação em processos com biofilme envolve processos físicos, químicos e biológicos que são governados por uma série de parâmetros, como as concentrações de substrato e oxigênio dissolvidos, matéria orgânica, temperatura, pH, alcalinidade, salinidade e nível de turbulência. Tais parâmetros impactam diretamente na cinética das reações apresentadas e, conseqüentemente, possuem influência direta no desempenho de processos que objetivam a oxidação da amônia (CHEN et al., 2006).

Pelas reações das etapas da nitrificação apresentadas, é possível tirarmos duas conclusões básicas sobre o processo de nitrificação: o ambiente

para o processamento das reações deve ser aeróbio (presença de oxigênio), e que o processo, por meio da produção de íons hidrogênio na conversão da amônia para nitrito, consome alcalinidade do meio, tornando-o ácido (ou provoca diminuição do pH). Esse é o motivo pelo qual, normalmente, os reatores onde se processam reações de nitrificação possuem algum sistema de dosagem de bases alcalinizantes (barrilha, por exemplo), de modo a equilibrar o pH do meio e recuperar a alcalinidade do mesmo para as condições ótimas de metabolismo dos microrganismos que operam as principais reações microbiológicas. A partir da estequiometria das Equações 1 e 2 apresentadas anteriormente, pode-se afirmar que esse consumo ocorre em uma taxa de $7,14\text{g CaCO}_3.\text{g N-NH}_3 \text{ oxidado}^{-1}$. Além de fontes externas de alcalinidade, é possível combinar a nitrificação com outros processos que conferem alcalinidade ao meio, como a amonização e a desnitrificação (VAN HAANDEL et al., 1999).

Também a partir da estequiometria das reações, pode ser visto que dois mols de oxigênio são necessários para a oxidação completa de um mol de amônia em nitrato. No entanto, quando a nitrificação é interrompida para o nitrito (configurando uma situação de nitrificação parcial), apenas 1,5 mols de oxigênio por mol de amônia são requeridos pelo processo de oxidação, com uma economia de 25% de oxigênio. (CANZIANI et al., 2006). A estequiometria também permite concluir que a taxa de consumo de oxigênio é de $4,57 \text{ mg O}_2.\text{mg N-NH}_3 \text{ oxidado}^{-1}$.

A cinética das reações de nitrificação deve ser estudada sob dois pontos de vista: das bactérias que estão em suspensão no meio líquido e das que estão fixadas sobre suportes sólidos, sejam estes fixos ou livres. De uma forma ou de outra, a nitrificação normalmente é a etapa lenta (e, dessa forma, limitante) em um processo de remoção de nitrogênio em efluentes, pois as bactérias nitrificantes possuem um perfil de crescimento mais lento do que as bactérias desnitrificantes (reduzem nitratos a nitrogênio molecular). Essa característica traz ao processo a necessidade de maiores tempos de retenção celular, a fim de prover às bactérias nitrificantes tempo suficiente para seu desenvolvimento e metabolismo. Isso explica o sucesso de processos biológicos que utilizam biofilmes para remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes.

A cinética de reação da nitrificação pode ser considerada de ordem zero em termos de concentrações de amônio acima de 10 mg.L⁻¹ (HALL et al., 1985). Isso significa que não há alteração significativa na velocidade da reação de nitrificação se houver variação da concentração de amônio no efluente a partir de 10 mg.L⁻¹. Em termos da concentração de oxigênio, estudos indicam que, aparentemente, a reação de nitrificação obedece a uma cinética de ordem 0,5 (NOGUEIRA et al., 1998).

1.4.3. Fatores de Influência na Nitrificação

De modo a avaliarmos a nitrificação em um processo biológico qualquer, é necessário que tenhamos em mente como os parâmetros operacionais típicos em unidades de tratamento biológico afetam as reações biológicas e os microrganismos que as promovem.

1.4.3.1. Temperatura

A influência da temperatura no consumo de matéria orgânica pode ser evidenciada no teste de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). As amostras do teste são encubadas sempre a 20°C, garantindo a padronização dos resultados. Entretanto, se a encubação for feita a temperaturas maiores, nota-se que a velocidade do consumo de matéria orgânica é bem maior. Isso é explicado pela Equação de Van't Hoff-Arrhenius:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

Na Equação (2), A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases, E a energia de ativação da reação (valor usual para processos de tratamento de efluentes está no range entre 2000 e 20000 cal.g⁻¹.mol⁻¹) e k representa a constante de velocidade da reação. Após tratamento matemático, pode-se comprovar que um aumento de apenas 10°C em um processo aeróbio visando redução de DBO aproximadamente dobra o valor da taxa de reação (RAMALHO, 1983).

O trabalho de Willers et al. (1993) mostrou a dependência da nitrificação em relação à temperatura em unidades de tratamento na Holanda, utilizando efluentes oriundos da pecuária. Chegou-se a uma dependência praticamente linear da taxa de remoção de amônia com a temperatura em um intervalo entre 5 e 20°C, conforme Figura 2.7.

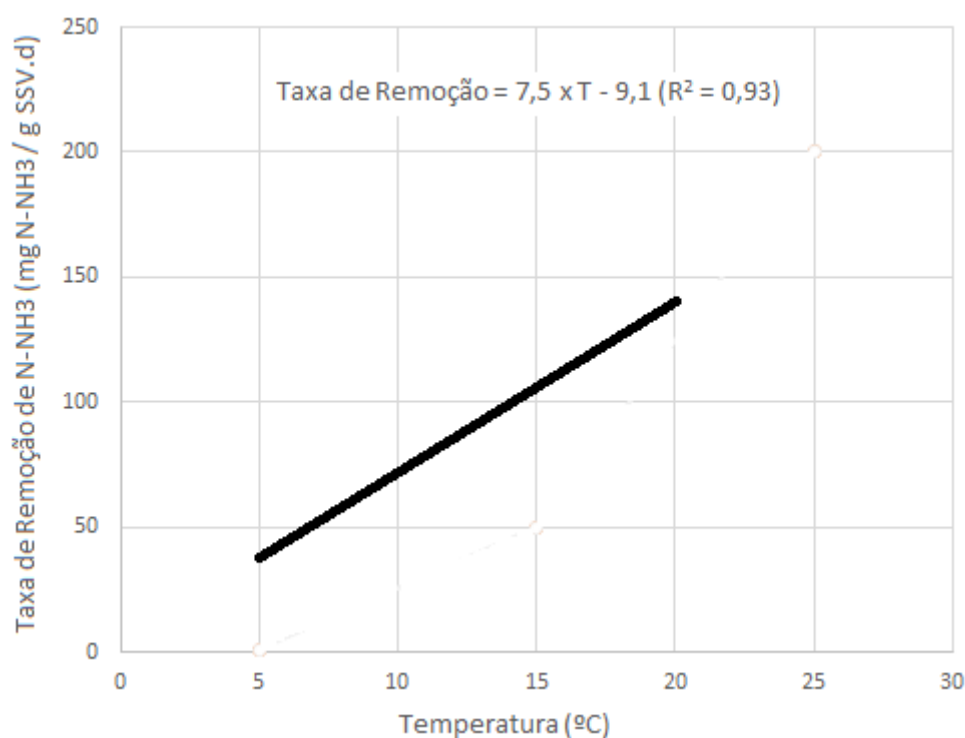


Figura 2.7. – Correlação Linear da dependência da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal com a temperatura. Adaptado de WILLERS et al. (1993).

Salveti et al. (2006) estudou o efeito da temperatura na nitrificação terciária em um processo MBBR, utilizando dois reatores e aeração com oxigênio puro, para tratamento de efluentes sanitários. Foi demonstrado que, tanto em cenários de alta quanto baixa formação de biomassa nos suportes, o aumento da temperatura favorece a atividade das bactérias nitrificantes de acordo com a Equação de Van't Hoff-Arrhenius, conforme Figura 2.8. O trabalho ainda demonstrou que o efeito da temperatura ainda pode ser potencializado com o aumento da concentração de oxigênio dissolvido nos reatores.

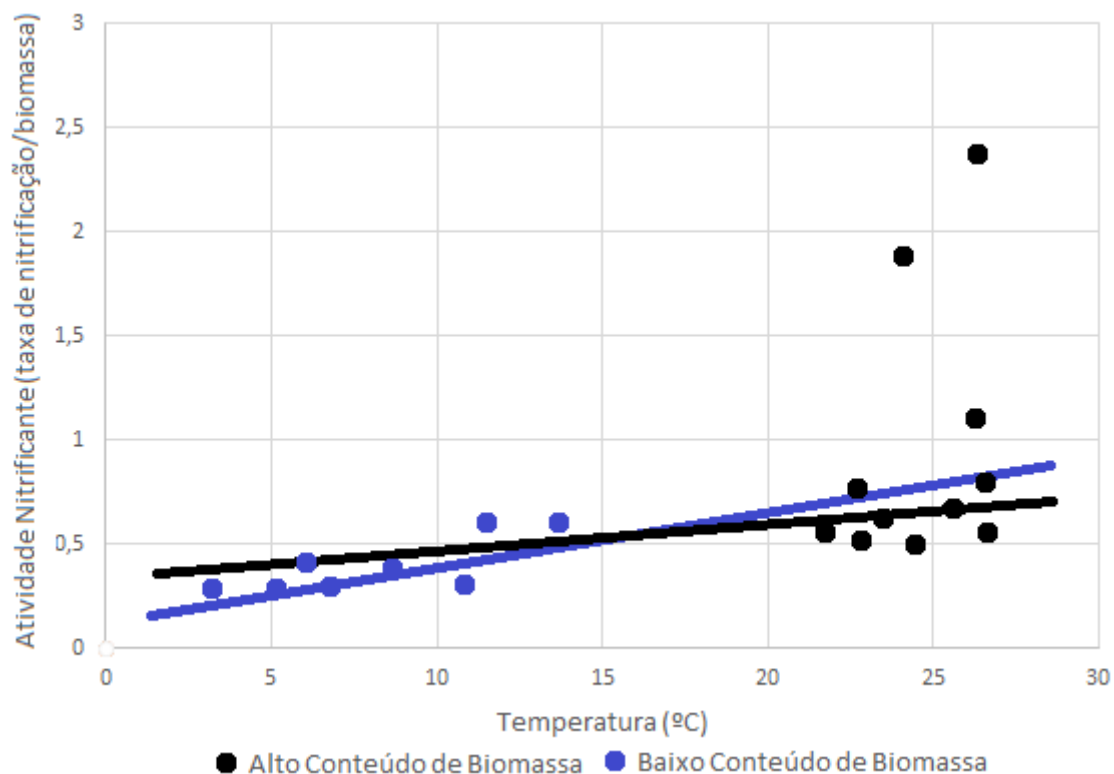


Figura 2.8. – Influência da Temperatura na Nitrificação. Fonte: Adaptado de SALVETTI et al. (2006).

A taxa de nitrificação, normalmente, é muito sensível a altas temperaturas. Sua influência deve ser estudada sob dois ângulos: tanto sobre a oxidação dos íons amônio quanto a dos íons nitrito, já que se trata de microrganismos diferentes. O trabalho de Sudarno et al. (2011) avaliou a influência da temperatura na nitrificação de efluentes salinos com reatores de leito fixo e foi evidenciado aumento dessa taxa com o aumento da temperatura até a faixa entre 30 e 37,5°C, enquanto houve queda da taxa de nitrificação em temperaturas mais altas, conforme Figura 2.9. É possível observar que as bactérias oxidantes de amônia e as bactérias oxidantes de nitrito apresentam comportamento similar, mas não idêntico. O trabalho ainda menciona que, em sistemas de biofilmes, os efeitos da temperatura sobre a nitrificação são ainda mais complexos, visto que devem ser levados em consideração os efeitos difusionais no biofilme e as limitações na concentração de oxigênio dissolvido.

Apesar do aumento da temperatura reacional favorecer tanto o consumo de matéria orgânica quanto a conversão de amônia, é importante ter em mente que o limite para esse aumento é o metabolismo dos microrganismos

responsáveis por estas reações. As enzimas contidas nas células das bactérias atuam como catalisadores do processo e, a altas temperaturas, elas sofrem danos que prejudicam a nitrificação, refletida na queda da taxa de conversão de amônio e nitrito, claramente observado na Figura 2.9, quando a temperatura atinge valores próximos a 40°C.

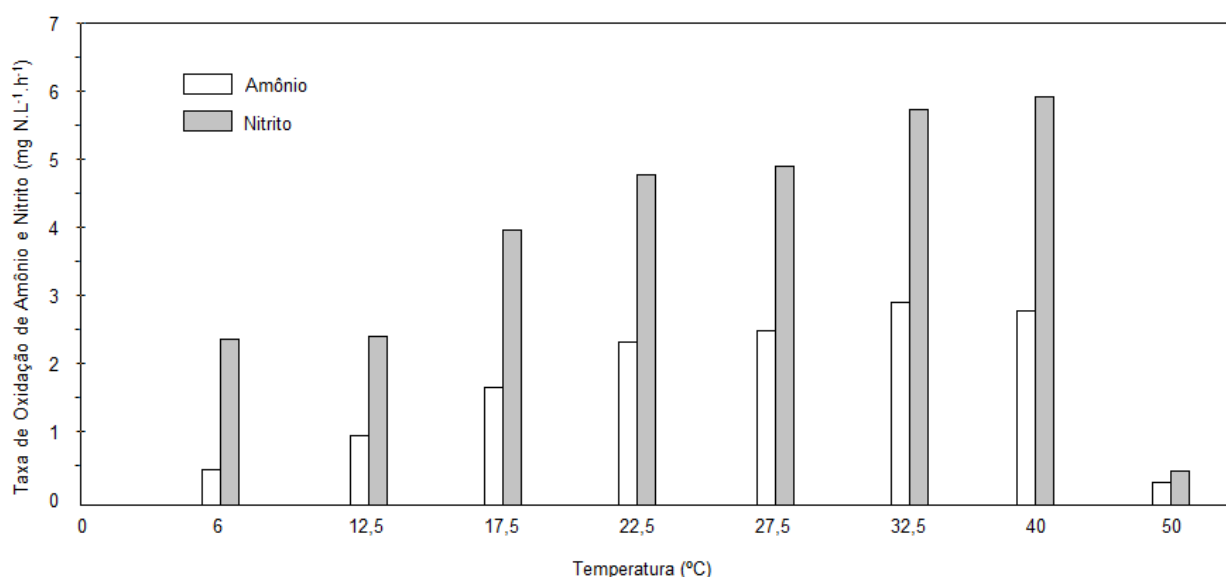


Figura 2.9. – Influência da Temperatura na oxidação dos íons amônio (barras em branco) e nitrito (barras em cinza) em efluente com salinidade de 3,5%. Fonte: SUDARNO (2011).

SHORE et al. (2012) estudou a nitrificação em um MBBR (bancada) operando com efluentes sintético e industrial a altas temperaturas (35-45°C) e obteve eficiências acima de 90% na conversão de nitrogênio amoniacal. Ao operar a 45°C por mais de 24 horas, a nitrificação praticamente não ocorreu, reestabelecendo altas eficiências quando a temperatura retornou a 30°C após duas semanas de operação.

Baixas temperaturas também impactam diretamente na eficiência de nitrificação dos processos biológicos. ZANG et al. (2013a) observou forte inibição das bactérias oxidantes de amônia, e também das oxidantes de nitrito, em temperaturas menores que 5°C, de modo que seu estudo sobre a influência da temperatura na nitrificação de água bruta com baixos teores de nitrogênio amoniacal (a partir de 2 mg.L⁻¹) em unidades de MBBR desconsiderou as concentrações de amônia medidas em temperaturas inferiores a esta. Os resultados deste estudo podem ser observados na Figura 2.10.

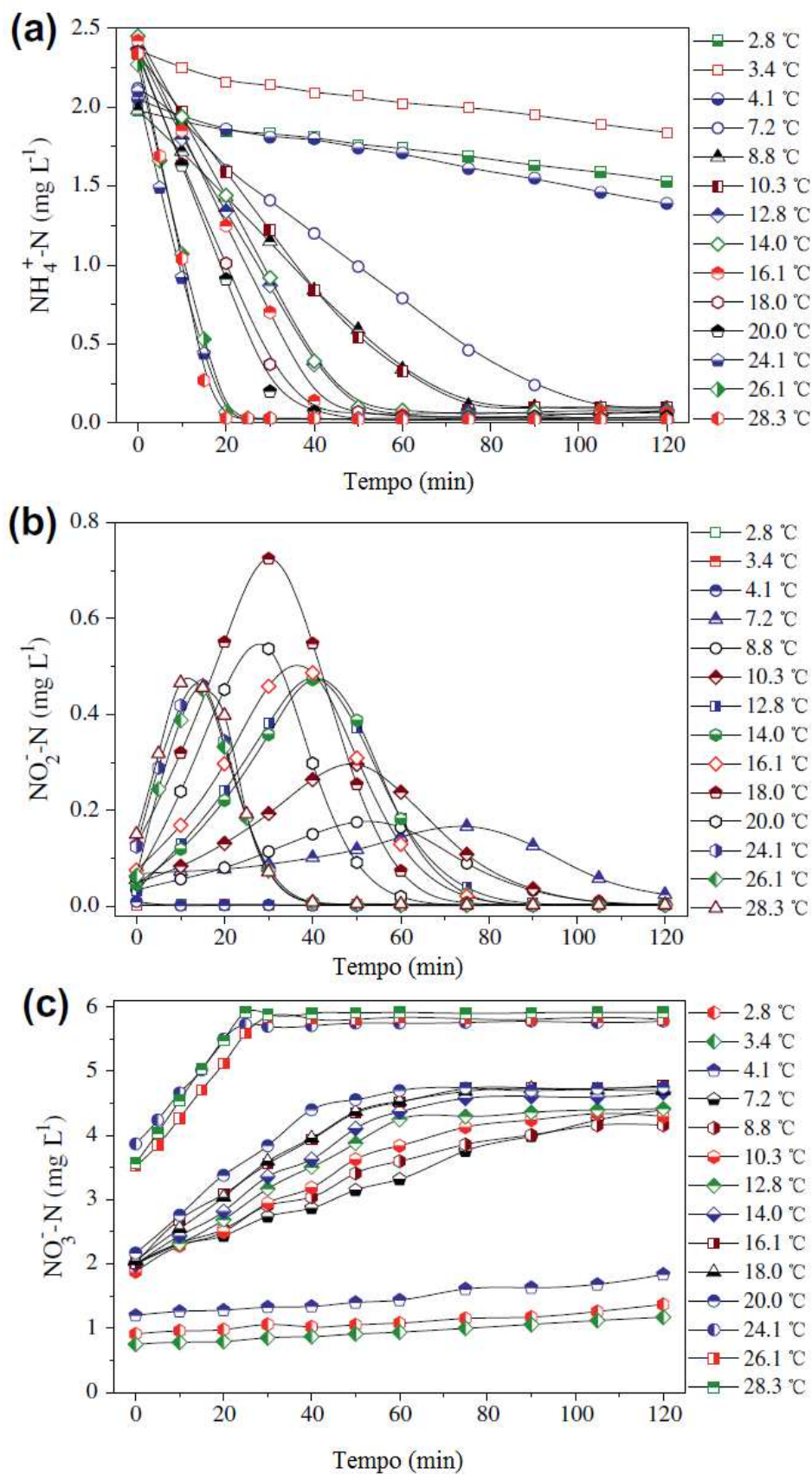


Figura 2.10. – Efeito da temperatura nas concentrações de (a) nitrogênio amoniacal, (b) ácido nitroso e (c) ácido nítrico. Fonte: ZANG et al. (2013a).

HOANG et al. (2013) estudou o comportamento do biofilme em MBBR visando nitrificação quando exposto à temperatura de 1°C por longos períodos, situação típica em plantas de tratamento no Canadá. Mesmo sob condições adversas, o processo se mostrou estável frente a variações de carga, apesar de operar em baixíssima taxa de nitrificação: as medições de taxa de nitrificação a 5°C foram cerca de três vezes maiores do que as mesmas medições a 1°C, evidenciando a grande sensibilidade dos microrganismos responsáveis pela nitrificação em relação à temperatura.

As bactérias nitrificantes também são muito sensíveis a mudanças repentinas de temperatura. Um rápido aumento de temperatura leva a aumento na taxa de nitrificação menor do que o esperado. De forma análoga, quedas bruscas de temperatura causam um declínio da taxa de nitrificação muito maior do que ocorreria no caso de redução gradativa de temperatura (HENZE et al., 2002).

ZANG et al. (2013b) estudou a influência da temperatura e da concentração inicial de nitrogênio amoniacal em um reator MBBR de bancada com água bruta do lago Taihu, na China. Foi observada uma grande queda na eficiência de nitrificação (82,0% para 12,7%) com a diminuição da temperatura (11,1°C para 2,5°C) e, por outro lado, um grande aumento da remoção de nitrogênio amoniacal (para 98,0%) quando a temperatura foi aumentada (18,4°C), o que evidencia a grande influência do parâmetro temperatura no processo. Durante todo estudo, a eficiência média de remoção de amônia atingida foi de 71,4% ($\pm 26,9\%$).

A grande disponibilidade de artigos sobre a influência da temperatura na nitrificação na literatura científica nos permite confirmar a importância desse parâmetro no tratamento biológico e como essa avaliação pode mudar, dependendo do clima do país de estudo.

1.4.3.2. pH e Alcalinidade

O potencial hidrogeniônico (pH) do meio reacional é um parâmetro de suma importância para a avaliação da nitrificação em qualquer sistema e isso fica claro quando a equação global que rege o fenômeno é analisada.

De acordo com o Princípio de Le Chatelier, quando o pH do efluente é baixo (meio ácido), o equilíbrio da reação é deslocado para a direita e, de maneira análoga, em pH alto (meio alcalino ou básico) ocorre o inverso. De um modo geral, em temperaturas próximas a ambiente, a um pH inferior a 6,0, a proporção de amônia livre em relação ao íon amônio é extremamente baixa. Em um pH por volta de 8,0, cerca de 10% de toda amônia está sob sua forma livre. Para pH levemente acima de 9,0, esse valor já aumenta para 50% (SAWYER, 2014). Essas tendências ficam muito claras ao se observar a curva de distribuição da amônia/íon amônio em função do pH (Figura 2.11). A amônia associada é a forma mais tóxica para o meio ambiente, mesmo em pequenas concentrações. A disposição da amônia no ambiente em função do pH é tão importante que os padrões de qualidade para enquadramento de corpos hídricos, representado pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), são representados em função deste parâmetro.

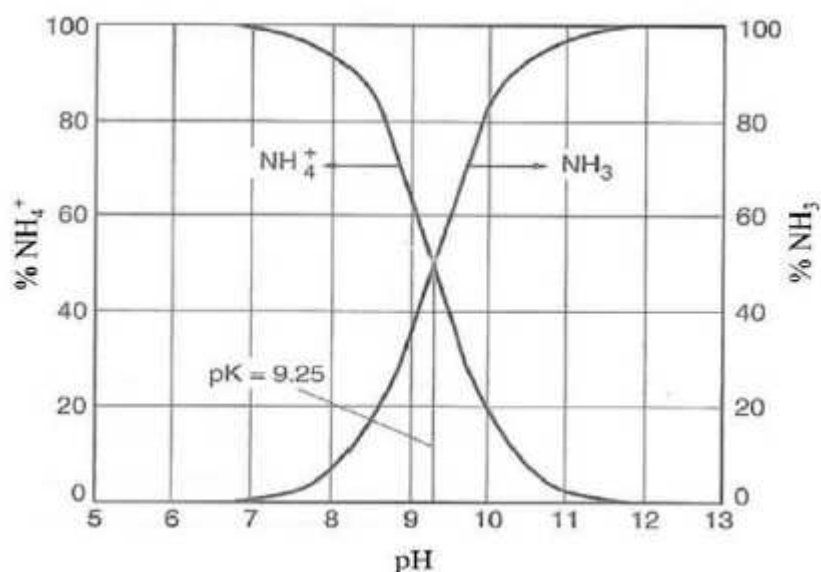


Figura 2.11. – Curva de Distribuição do íon amônio e da amônia em função do pH.

Fonte: METCALF & EDDY (2003).

Como, normalmente, as ETDIs trabalham com pH próximo da neutralidade (ou levemente básico), podemos considerar que a maior parte da amônia presente em um efluente está sob a forma iônica – o que torna o processo de nitrificação eficaz para a conversão desse contaminante.

Além do efeito do pH na disposição da amônia no efluente, deve-se considerar os efeitos desse parâmetro no metabolismo das bactérias envolvidas. Como mencionado no item 2.4.2, a nitrificação é um processo que consome alcalinidade do meio. O pH é dependente diretamente dessa alcalinidade e da concentração de CO_2 no sistema. Estudos mostraram que, após variações bruscas de pH em reatores biológicos, a nitrificação é rapidamente retomada, mostrando que o pH, de fato, não tem efeito tóxico nas bactérias nitrificantes, e sim inibitório. Santiago (1997) informa que a faixa ótima de pH para o processo de nitrificação é entre 7,4 e 8,6.

1.4.3.3. Salinidade

Uma das características típicas do efluente de refino é seu alto grau de salinidade, principalmente proveniente das correntes de drenagem de tanques de petróleo e dessalgadora. O efeito da presença desses sais dissolvidos na nitrificação é um tema abordado por alguns trabalhos recentes.

Rosa (1997) utilizou cepas retiradas da etapa de nitrificação da planta de tratamento de efluentes da REPAR, refinaria da Petrobras no estado do Paraná, em um filtro biológico de bancada e estudou o efeito da salinidade de um efluente sintético (50 g.L^{-1} em NaCl) no desempenho da nitrificação e no crescimento do biofilme nos suportes do filtro. Para operação contínua e efluente salino, foi observada queda da eficiência de nitrificação de 94% (efluente sem NaCl) para 48%, mostrando que a salinidade, de fato, afeta bruscamente o metabolismo das bactérias nitrificantes.

Dinçer et al. (2001) estudou a nitrificação de um efluente sintético contendo amônio, bicarbonatos e diferentes concentrações de sais (entre 0 e 5%) em uma unidade de lodos ativados de bancada, em diferentes condições operacionais (tempos de residência hidráulicos e idades de lodo), a fim de determinar a cinética de inibição dos sais. Foi observado claramente que a taxa de nitrificação do efluente sofre redução com o aumento da salinidade, conforme Figura 2.12.

Sudarno (2011) utilizou reatores de leito fixo para avaliar, dentre outros parâmetros, o efeito da salinidade na nitrificação. Utilizando um efluente com

3,5% de salinidade como base, foi verificado o efeito tanto da diminuição (até 0,5%) quanto do aumento da salinidade (até 5%). Mudanças graduais foram tolerados pelos microrganismos, que mantiveram pelo menos 60% da eficiência de nitrificação original. Ao retornar para a salinidade original, o processo recuperou sua atividade total, o que dá um indicativo de que o efeito da salinidade nas bactérias nitrificantes é realmente inibitório.

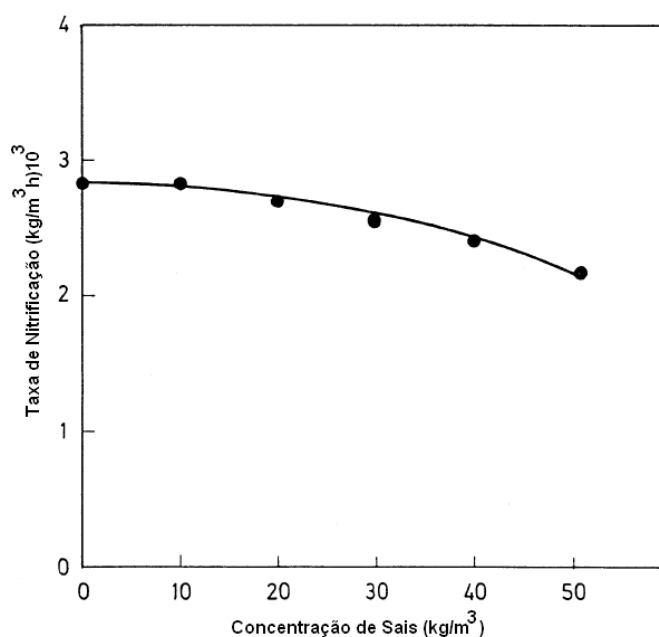


Figura 2.12. – Variação da Taxa de Nitrificação com a Salinidade em uma unidade de Lodos Ativados de bancada, para idade do lodo de 15 dias e TRH de 36 horas. Fonte: DINÇER et al. (2001).

1.4.3.4. Oxigênio Dissolvido

Assim como ocorre nos processos convencionais de tratamento biológico aeróbios de efluentes, a concentração de oxigênio no tanque de reação, expresso em termos de Oxigênio Dissolvido (OD) é um parâmetro de primeira importância para o processo MBBR, pois tem ligação direta com as reações de consumo de matéria orgânica e também de nitrificação, além do próprio metabolismo dos microrganismos envolvidos.

No caso da nitrificação, oxigênio deve ser fornecido para o sistema em concentrações que permitam a difusão adequada do mesmo no biofilme formado nos suportes. Ødegaard (1999) informa que as reações de nitrificação só se iniciam a concentrações de oxigênio por volta de 2-3 mg O₂.L⁻¹. Ainda,

Ødegaard et al. (1994) mostrou que a taxa de nitrificação é quase que linearmente dependente da concentração de oxigênio até valores na ordem de $10 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, conforme Figura 2.13. Notar que a taxa de remoção de amônia é representada por unidade de área, já que este estudo foi feito utilizando a tecnologia MBBR, onde é considerado que toda nitrificação ocorre nos biofilmes formados no reator.

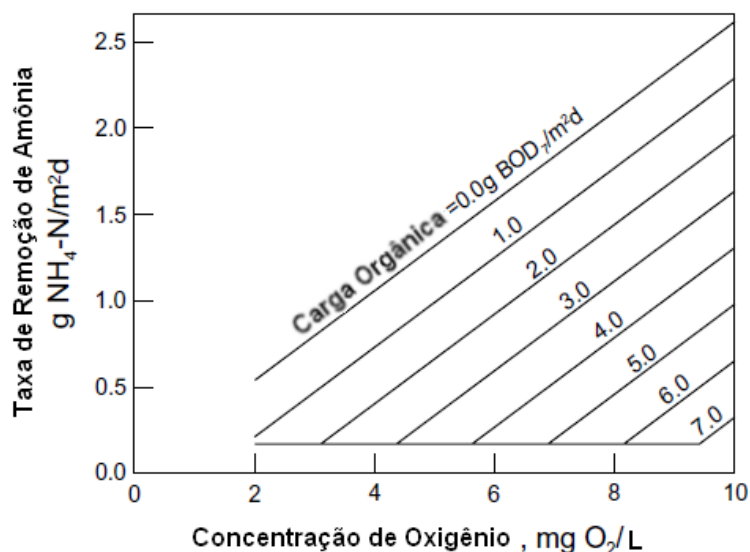


Figura 2.13. – Influência do Oxigênio Dissolvido na Nitrificação, para diferentes Cargas Orgânicas. Fonte: ØDEGAARD (1999).

É importante lembrar que a nitrificação propriamente dita, que gera nitrato como produto final, é um processo composto por duas etapas, pelas quais ambas consomem oxigênio. Dependendo das necessidades do tratamento, algumas vezes é vantajoso limitar o processo de nitrificação e forçar o acontecimento apenas da primeira reação por meio de uma redução no oxigênio disponível no meio reacional, de modo a tornar o nitrito o produto final. Bernet et al. (2001) lista algumas vantagens desse tipo de abordagem, dentre elas a redução de 25% no requerimento de oxigênio. Entretanto, é importante lembrar que o nitrito atribui toxicidade para o efluente, e seu descarte deve atender às legislações ambientais vigentes.

Dessa forma, observa-se que as concentrações de oxigênio no reator biológico típicas para processos de MBBR são usualmente maiores do que as concentrações de oxigênio típicas para um processo de Lodos Ativados

convencional, devido ao oxigênio necessário para promover as reações de nitrificação.

1.4.3.5. Teor de Matéria Orgânica

A taxa de nitrificação é normalmente inibida pela presença de matéria orgânica na água (ZHU et al., 2001). Esse fenômeno ocorre devido às competições por oxigênio, nutrientes e até mesmo espaço no reator entre as bactérias nitrificantes, que são autotróficas, e outras bactérias heterotróficas, que necessitam dessa matéria orgânica para seu metabolismo. Além disso, as bactérias heterotróficas possuem tipicamente uma taxa de crescimento e de desenvolvimento bem maiores do que as bactérias nitrificantes, o que prejudica ainda mais a competição por parte destas últimas.

O fato de altos teores de matéria orgânica inibirem a nitrificação é o motivo pelo qual, em muitos projetos de reatores biológicos visando à remoção de nitrogênio amoniacal, são considerados dois reatores em série, de modo que o primeiro faça a remoção preliminar de carga orgânica e possibilite uma eficiente nitrificação no reator a jusante.

Diversos trabalhos estão disponíveis na literatura avaliando os efeitos da presença de matéria orgânica (normalmente expressa em DQO) nas taxas de nitrificação, em diversos sistemas de tratamento biológico. Alguns destes trabalhos estão citados a seguir.

A Figura 2.13 já demonstrada anteriormente, oriunda do trabalho de Ødegaard (1999), mostra que efluentes com altas concentrações de matéria orgânica necessitam de uma maior concentração de oxigênio dissolvido no reator para que o tratamento seja adequado.

Figueroa et al. (1992) estudou a influência do teor de matéria orgânica na nitrificação utilizando efluente sanitário com altos teores de matéria orgânica particulada e amônia em filtros biológicos, recomendando a clarificação preliminar do efluente antes de processos biológicos para redução da DQO.

Ling e Chen (2005) estudaram os efeitos da variação da relação carbono/nitrogênio na nitrificação de três diferentes tipos de filtros biológicos. Para uma concentração inicial de 10 mg.L^{-1} de nitrogênio total, a taxa de nitrificação apresentou uma redução de 60-70% para um aumento da relação

DQO/N de 0 para 3, indicando uma queda exponencial da taxa de reação. Zhu e Chen (2001) já haviam encontrado redução semelhante para efluentes com relação DQO/N igual a 2. Esse estudo ainda recomenda a remoção prévia da matéria orgânica do efluente antes de promover as reações de nitrificação.

Michaud et al. (2006) fez o mesmo estudo, mas utilizando água de um sistema de aquicultura variando a relação carbono/nitrogênio. Foram encontradas reduções de até 50% na nitrificação para altos valores dessa relação.

O efeito inibitório da matéria orgânica nos processos que visam nitrificação é um dos principais motivos pelos quais os novos projetos de tratamentos biológicos em refinarias brasileiras tem utilizado reatores biológicos em série. O primeiro reator objetiva reduzir a DQO até valores que permitam uma nitrificação adequada nos reatores a jusante.

1.4.3.6. Inibidores

É sabido que as bactérias nitrificantes são suscetíveis à inibição devido à presença de produtos tóxicos, como compostos fenólicos, que normalmente são encontrados em efluentes de refinaria típicos (FANG, 1993). Figuerola (2010) registrou que a bactéria *N. europaea* apresentou 90% de inibição na nitrificação em concentrações de fenol na faixa de 4,7 mg.L⁻¹. De acordo com Hockenburb et al. (1977), fenóis e o-cresóis podem causar até 75% de inibição nas bactérias nitrificantes se presentes em concentrações entre 5 mg.L⁻¹ e 13 mg.L⁻¹ apenas. O trabalho de Mueller et al. (1985) mostrou que a exposição de bactérias nitrificantes a concentrações em torno de 100 mg.L⁻¹ de fenóis durante longos períodos (4 horas) proporcionou redução de 60% na nitrificação para um afluente com 10 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal. Entretanto, após a degradação destes compostos, a nitrificação voltou a ocorrer normalmente.

O trabalho de Mueller et al. (1985) ainda mostrou que a presença de aminas como monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA), compostos largamente utilizados em refinarias por todo mundo no tratamento de compostos sulfurados em gás liquefeito de petróleo (GLP), não possuem efeitos inibitórios para a nitrificação.

Na Tabela 2.6, estão apresentados alguns compostos orgânicos e inorgânicos comumente encontrados em efluentes de refinarias com suas respectivas concentrações que resultam em 50% de inibição. Vale lembrar que esses valores não abrangem a adaptação.

Tabela 2.6. – Compostos inibidores da nitrificação típicos em efluentes de refinaria e suas concentrações para 50% de inibição. Fonte: Adaptado de SANTIAGO (1997).

Concentrações de inibidores típicos em efluentes de refino para queda de 50% na Nitrificação	
Composto	Concentração (mg.L⁻¹)
Acetona	2000
Sulfeto de Carbono	38
Clorofórmio	18
Etanol	2400
Fenol	5,6
Etilenodiamina	17
Hexaetilenodiamina	85
Anilina	< 1
Monoetilenoamina (MEA)	< 200

Xiong et al. (1998) mostrou os efeitos inibitórios da presença de anilina e tiuréia na aclimatação de uma planta de lodos ativados utilizando efluente de refinaria. O primeiro contaminante afetou as etapas de oxidação do amônio e do nitrito, enquanto o segundo afetou apenas a primeira etapa de oxidação.

Dentre os compostos inorgânicos inibidores das bactérias nitrificantes, destacam-se alguns metais como cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, níquel e zinco, além de compostos como cianetos e tiocianatos (SANTIAGO, 1997). Normalmente, organismos nitrificantes apresentam maior sensibilidade a contaminantes metálicos do que organismos que metabolizam matéria orgânica carbonácea. O efeito tóxico de um metal depende principalmente de dois fatores: a espécie do metal e sua concentração no meio. Entretanto, outros parâmetros atuam de forma secundária, como o pH, a concentração de lodo no reator biológico, a carga do afluente, a concentração de outros cátions presentes, a concentração de sólidos suspensos, a idade do lodo, a história de vida microbiana, entre outros (GIKAS, 2008; JULIASTUTI et al., 2003; MADONI et al., 1996).

Araújo (2010) fez um profundo levantamento dos efeitos de alguns metais sobre o metabolismo de microrganismos de um processo de lodos ativados, incluindo tanto bactérias consumidoras de matéria orgânica quanto nitrificantes. Os resultados estão na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. – Efeitos de contaminantes metálicos em microrganismos de Lodos Ativados. Fonte: ARAÚJO (2010).

Metal	Efeitos mais comuns	Concentração Mínima de Inibição	Metais com que Antagoniza	Metais com que Sinergiza
Manganês	Liga-se a sítios de ligação.	1 – 2 mg.L ⁻¹	-	-
Cálcio	Interação com outros metais.	-	-	-
Cobre	Interfere no transporte de solutos e é mutagênico.	0,5 mg.L ⁻¹	-	Zinco e Níquel
Zinco	Interação com outros metais.	1,2 mg.L ⁻¹	-	-
Ferro	Formação de radicais livres de oxigênio.	-	Níquel e Cobalto.	-
Níquel	Interação com outros metais.	5 mg.L ⁻¹	Magnésio, Ferro, Zinco, Chumbo e Cádmio.	Cobre e Cromo
Cobalto	Interação com outros metais.	3 mg.L ⁻¹	Magnésio e Ferro.	-

Quanto ao cromo, concentrações acima de 1,0 mg.L⁻¹ de sua forma hexavalente e acima de 50 mg.L⁻¹ de sua forma trivalente afetaram negativamente a nitrificação em uma planta de lodos ativados industrial (NOVOTNIK et al., 2014).

Muitos desses contaminantes metálicos inibidores da nitrificação podem ser removidos do efluente a montante do tratamento biológico a partir de processos de tratamento primário como coagulação/floculação seguida de flotação por ar dissolvido e precipitação química. É sempre importante registrar que o primeiro passo para um tratamento biológico eficiente é um tratamento primário eficaz na remoção dos contaminantes inibidores das reações bioquímicas.

Compostos nitrogenados também podem atuar como inibidores, tais como a amônia em sua forma não-ionizada (como NH₃) e o ácido nitroso não-

ionizado (como HNO_2) em certas concentrações (SANTIAGO, 1997; CAMPOS et al., 1999), conforme Tabela 2.8.

Tabela 2.8. – Compostos nitrogenados inibidores da nitrificação e suas concentrações iniciais para inibição. Fonte: SANTIAGO (1997).

Compostos nitrogenados inibidores da nitrificação e suas concentrações iniciais para inibição (mg.L^{-1})		
Gênero	Amônia Livre	Ácido Nitroso
<i>Nitrosomonas</i>	10 - 150	0,22 - 2,8
<i>Nitrobacter</i>	0,1 - 1,0	0,22 - 2,8

É possível que a dependência da nitrificação em relação ao pH, demonstrada no item 2.4.3.2, esteja conectada com os efeitos inibitórios da amônia e do ácido nitroso (HENZE et al., 2002). As concentrações dessas duas espécies estão ligadas diretamente ao pH do meio, temperatura, número e aclimação das bactérias nitrificantes a esses dois contaminantes.

O trabalho de Li et al. (2011) estudou a inibição e a recuperação de um reator MBBR utilizando efluente de gaseificação de carvão e concluiu que a principal causa da inibição da nitrificação na aclimação do lodo foi a alta carga inicial de amônia, de modo que o autor recomendou a diluição do efluente durante a partida da unidade.

Anthonisen et al. (1976) estudou as relações entre a presença de compostos nitrogenados inorgânicos e a inibição na nitrificação, que estão reproduzidas na Figura 2.14. Na área 1, amônia inibe tanto as bactérias oxidantes de amônio quanto as oxidantes de nitrito; na área 2, apenas as oxidantes de nitrito são inibidas pela amônia; na área 3 não há inibição alguma do processo de nitrificação; e finalmente na área 4, o ácido nitroso inibe das bactérias oxidantes de amônia. As linhas A, B e C mostram os intervalos de concentração de amônia e ácido nitroso onde se esperam efeitos inibitórios para a nitrificação.

Tabela 2.9. – Compostos inibidores da nitrificação típicos em efluentes de processos com coque e suas concentrações mínimas para inibição. Fonte: KIM et al. (2008).

Compostos inibidores da nitrificação típicos em efluentes de processos com coque	
Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)
Amônia	350
Tiocianatos	200
Cianeto Livre	0,2
Cianato Férrico	100
Fenol	200
p-Cresol	100

Vale notar que o efeito inibitório do nitrogênio amoniacal se deve às altas concentrações de amônia livre no meio. O valor encontrado por Kim de 350 mg.L⁻¹, como mostrado na Tabela 2.10, é de amônia total no meio reacional. Quanto tal valor é convertido para amônia livre, o resultado vai de encontro aos valores encontrados por SANTIAGO (1997), expostos na Tabela 2.9. A conversão do valor de amônia total em amônia livre foi feita utilizando uma correlação determinada por Ford et al. (1980):

$$FA \text{ (mg/L)} = \frac{[\text{Total NH}_3] \times 10^{\text{pH}}}{\exp[(6334/(273 + T))] + 10^{\text{pH}}}$$

Onde FA é a concentração de amônia livre em mg.L⁻¹ e T é a temperatura em graus Celsius.

Ainda de acordo com Kim et al. (2008), o efeito inibitório do tiocianato em relação à nitrificação não é uma certeza. É sabido que as bactérias autotróficas são capazes de converter tiocianato em amônio, conforme Equação 7:



Parte dos íons amônio gerados, por equilíbrio com a água, é convertido em amônia livre. Dessa forma, é possível que o efeito inibitório do tiocianato seja causado pela amônia gerada do metabolismo das bactérias autotróficas, e não pela presença do próprio tiocianato (KIM et al., 2008).

O efeito inibitório da presença de cianetos na nitrificação já foi largamente estudado em diversos trabalhos (NEUFELD et al., 1986; DYREBORG et al., 1995; KELLY II et al., 2004). O primeiro autor estudou a influência tanto do cianeto livre quanto do cianeto complexado como ferrocianato de potássio, além do tiocianato. Para o cianeto livre, a inibição da nitrificação foi notada em valores de concentração do contaminante por volta de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, de modo que o autor recomenda não ultrapassar concentrações de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, indo de encontro ao valor encontrado por Kim et al. (2008). Para a forma complexada do íon, esse valor limite chegou a 80 mg.L^{-1} . O tiocianato passou a afetar negativamente a nitrificação apenas em concentrações superiores a 236 mg.L^{-1} , provavelmente devido ao efeito discutido por Kim et al. (2008).

Apresentados os fundamentos bioquímicos envolvidos no tratamento biológico de efluentes, já é possível compreender o funcionamento dos principais processos utilizados na indústria do refino de petróleo, tema do próximo item deste trabalho.

1.5. Processos Típicos no Refino

A seguir, serão apresentados alguns dos processos biológicos de tratamento de efluentes mais comuns em refinarias de petróleo de todo mundo e que estão em operação nas diferentes refinarias da Petrobras no Brasil. Esses processos foram selecionados após longos estudos e hoje são consagrados no tratamento dos principais contaminantes desta indústria.

1.5.1. Lagoas

O uso de lagoas para tratamento de efluentes é um método comum e um dos mais antigos aplicados na indústria. A premissa do tratamento é utilizar os microrganismos presentes em uma lagoa ou bacia de grande tempo de residência hidráulica para reduzir os contaminantes do efluente. As lagoas podem ser divididas em três tipos básicos: facultativas, anaeróbias e aeradas, a depender da natureza da atividade microbiológica (ECKENFELDER, 1989). Uma configuração típica está ilustrada na Figura 2.15.

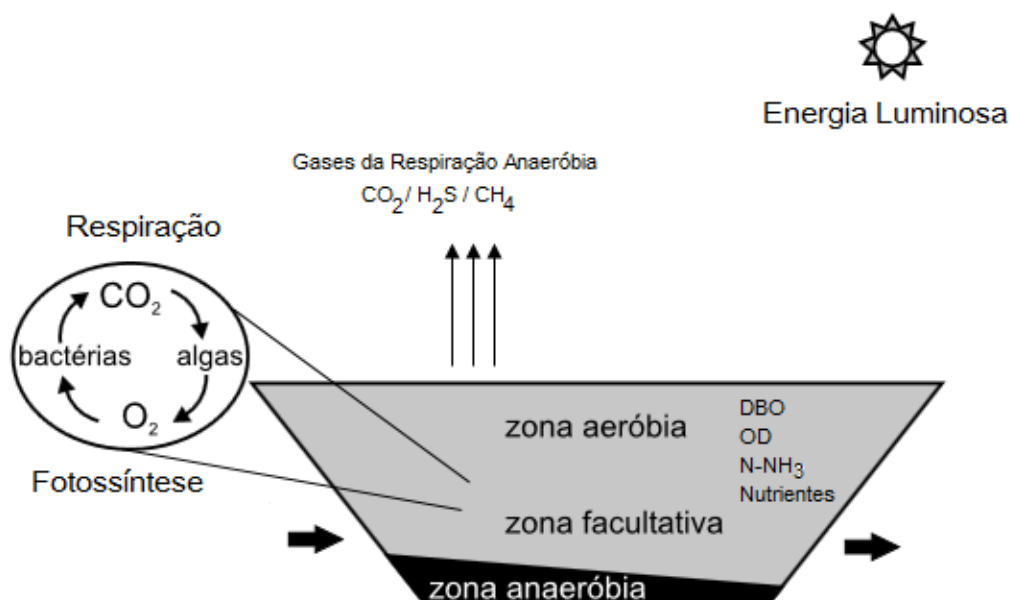


Figura 2.15. – Esquema simplificado de uma lagoa de estabilização para tratamento de efluentes. Adaptado de DEZOTTI et al., 2008.

Apesar de aparentar ser um processo rústico em relação aos mais atuais, as lagoas têm apresentado bons resultados em algumas refinarias geradoras de efluentes com menor carga poluidora. Os grandes volumes que normalmente são aplicados a estas bacias tendem a prejudicar o desenvolvimento de bactérias nitrificantes, de crescimento mais lento, o que tem sido contornado pelas refinarias com o uso de *biodrums*, que são sistemas inoculadores de bactérias nitrificantes, conforme Figura 2.16. Estes sistemas funcionam provendo as condições necessárias para o desenvolvimento dessas bactérias, que crescem em suportes giratórios formando biofilmes. Na medida em que espessura do biofilme cresce, as camadas mais externas se desprendem e são inoculadas na lagoa em questão, garantindo uma população capaz de converter nitrogênio amoniacal em nitratos e nitritos.

Entretanto, com o advento de petróleos da camada pré-sal, considerados de alto teor de nitrogenados, e a exigência de alta qualidade nos combustíveis, que necessitarão de tratamentos geradores de efluentes com altas cargas contaminantes de amônia, a tendência é que os sistemas de lagoas sejam substituídos por processos mais robustos e de maior capacidade de tratamento.



Figura 2.16. – Lagoa Aerada e Biodrum em uma refinaria brasileira.

1.5.2. Lodos Ativados

Dentre os processos aeróbios, o processo de lodos ativados é um dos mais aplicados e também de maior eficiência. Seu sucesso se justifica pelos baixos custos envolvidos e por apresentar grande potencial de degradação de matéria orgânica (DEZOTTI et al., 2008). O objetivo desse processo é remover matéria orgânica solúvel e insolúvel do efluente, convertendo-os em flocos microbianos de fácil sedimentação, que permita sua separação em processos de separação sólido-líquido gravitacionais (ECKENFELDER, 1989).

Em termos de sistemas, o processo de lodos ativados pode ser dividido em três componentes: o tanque de aeração, onde serão dadas condições ótimas para que os microrganismos presentes no reator possam degradar a matéria orgânica presente no efluente; o decantador, equipamento que visa separar a biomassa sólida do efluente líquido, promovendo um efluente sobrenadante com carga orgânica reduzida e isento de biomassa; e o sistema de reciclo de lodo, que garante que a biomassa separada no decantador possa voltar para o tanque de aeração e, dessa forma, manter sua concentração no meio onde ocorrerão as reações de degradação. O processo como um todo está ilustrado na Figura 2.17.

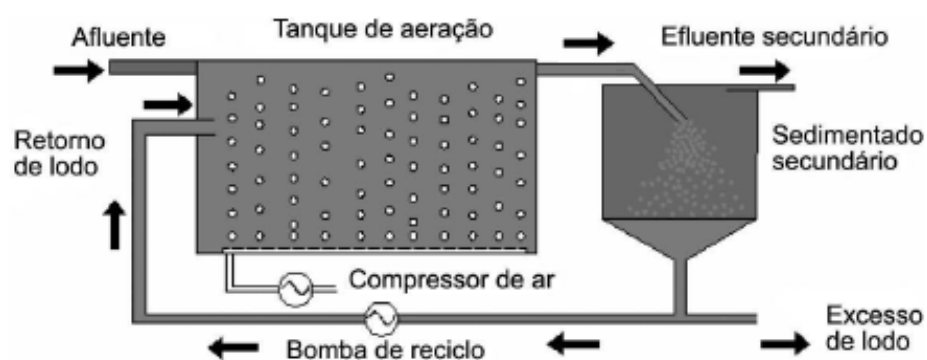


Figura 2.17. – Esquema simplificado de um processo de Lodos Ativados (DEZOTTI et al., 2008).

Os microrganismos responsáveis pelas reações de oxidação biológica são aeróbios e necessitam de oxigênio para cumprir com seus processos metabólicos, que é fornecido por sistemas de aeração que podem ser do tipo

superficial ou por ar induzido. Nem todo lodo biológico gerado é recirculado, logo há uma produção de resíduos sólidos inerente do processo.

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado em sua forma original, chamado sistema convencional, mesmo para o uso com efluentes de refinarias. Entretanto, diversas variações do processo também são aplicadas, como o de mistura completa, aeração escalonada, aeração modificada, estabilização por contato, aeração prolongada, processo Krause, aeração de alta taxa, sistemas de oxigênio puro (BRAILE & CAVALCANTI, 1993), reator sequencial por batelada, valas de oxidação, e até mesmo lagoas aeradas ou facultativas adaptadas (METCALF & EDDY, 2003). Normalmente, os projetos de lodos ativados em refinarias preveem aeração prolongada, de forma a aumentar a idade de lodo no reator e favorecer o desenvolvimento de bactérias nitrificantes, de crescimento mais lento do que as heterotróficas.

1.5.3. Biorreatores com Membranas (MBR)

O processo MBR consiste em reatores biológicos com biomassa em suspensão, onde a separação dos flocos se dá por microfiltração através de membranas com tamanho de poro variando de 0,1 a 0,4 μm (METCALF & EDDY, 2003). Em comparação com os processos de lodos ativados convencionais, o processo MBR apresenta vantagens operacionais tais como a independência entre o tempo de retenção de sólidos e o tempo de retenção hidráulica e a utilização de concentrações mais altas de biomassa, o que permite a redução do tamanho das unidades de tratamento e diminui geração de lodo, o que implica em redução nos custos do processo (BRINDLE & STEPHENSON, 1996).

Assim como o processo de lodos ativados, o processo MBR também apresenta algumas variações. As membranas podem estar localizadas dentro do reator biológico, de forma submersa, ou como um módulo externo, separado do tanque de aeração. Quando submersas, normalmente as membranas são do tipo placa plana ou fibra oca, a depender da empresa fornecedora, conforme Figura 2.18.



Figura 2.18. – Sistemas MBR com membranas submersas de placa plana e fibra oca, respectivamente. (CERQUEIRA, 2010).

O principal problema operacional em um sistema MBR é a incrustação das membranas, também conhecida como *fouling*. Incrustação é um termo genérico que é associado com a redução do fluxo permeado de membranas. Nos biorreatores com membrana, a incrustação pode ocorrer pela deposição de partículas na superfície da membrana, adsorção de macromoléculas ou células microbianas na superfície, que é a incrustação superficial, também chamada de torta, ou nos poros da membrana e/ou por bloqueio de poros, causando a diminuição do fluxo permeado. Em ambos os casos, o efeito resultante é uma diminuição da área efetiva de filtração e consequente redução da permeabilidade. Particularmente, no caso de MBR, a incrustação causada por componentes inorgânicos não é considerada um mecanismo dominante, pois estes compostos são suficientemente pequenos para passarem pelos poros das membranas. No entanto, agregados de macromoléculas tais como proteínas e polissacarídeos podem representar uma parcela importante da incrustação em MBR, visto que a bioincrustação (ou *biofouling*) está relacionada à formação de biofilme ou adesão de produtos do metabolismo da biomassa à superfície das membranas (VIERO, 2006).

Na indústria do petróleo, também deve se levar em consideração o *fouling* provocado pela presença de óleos minerais livres. As membranas atuais, produzidas em materiais poliméricos, como o polietileno de alta densidade (PEAD) ou polipropileno (PP), se mostram pouco compatíveis com a presença de óleo livre, de forma que duas possíveis soluções podem ser adotadas: a implantação de membranas de material mais resistente, como materiais cerâmicos, o que aumenta o investimento em comparação com as

membranas de materiais poliméricos, ou abater esse contaminante a montante do processo, o que normalmente é empregado nas refinarias brasileiras.

Os principais fornecedores da tecnologia no Brasil indicam concentração de óleos e graxas livres na entrada do processo com limite máximo em torno de 5 mg.L^{-1} , o que requer um tratamento primário de alta eficiência. A indústria do petróleo tem obtido tais resultados com a introdução da tecnologia de Filtração em Leito de Cascas de Nozes. Neste processo, as cascas de nozes atuam não somente como uma retenção de sólidos finos, mas também como um meio de adsorção para gotículas de óleo que por ventura tenham passado dos tratamentos anteriores, com altíssima eficiência (acima de 95% de remoção de óleos e graxas), o que garante uma operação segura do MBR a jusante.

Apesar de se apresentar como um sistema com melhor eficiência de remoção de sólidos em relação aos lodos ativados, gerando até mesmo efluentes tratados com qualidade para alguns tipos de reúso, o processo MBR requer uma série de cuidados operacionais, principalmente acerca da integridade das membranas, que requerem maiores custos energéticos e com produtos químicos. O fluxo através das membranas, ou seja, a vazão de permeado por unidade de área de membrana, é mantido através de aeração permanente, limpezas químicas periódicas e sistemas de retrolavagem envolvendo bombas e válvulas. Um maior custo energético também está associado à aeração: por trabalhar com concentração de microrganismos cerca de 3 a 4 vezes superior a um sistema de lodos ativados convencional, uma maior quantidade de oxigênio deve ser fornecida ao reator, levando a sopradores de maior potência e, logo, de maior consumo de energia.

A aplicação de processos MBR nas refinarias brasileiras já uma realidade. As refinarias do Vale do Paraíba (REVAP), em São José dos Campos-SP, e do Paraná (REPAR), em Araucária-PR, já utilizam essa tecnologia com sucesso, que também será aplicada nos novos empreendimentos Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), em Itaboraí-RJ, e na Refinaria do Nordeste (RNEST), em Ipojuca-PE, em todos os casos visando reuso de efluentes.

Os três processos apresentados neste item 2.5. são os mais utilizados nas refinarias em todo mundo, incluindo as brasileiras, mas não estão limitados

a esses. A proposta deste trabalho é avaliar uma tecnologia relativamente nova de tratamento biológico de efluentes visando nitrificação que já é utilizada em diversas indústrias petroquímicas em todo mundo, mas que ainda não está presente neste nicho no Brasil. Se trata de um biorreator de leito móvel, conhecido no mercado como MBBR, que será mais bem detalhado no próximo item.

1.6. Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)

1.6.1. Histórico

O processo mundialmente denominado de *Moving Bed Biological Reactor* (MBBR) é um processo biológico de tratamento de efluentes desenvolvido na Noruega, no final da década de 1980. Essa descoberta foi fruto de um trabalho conjunto entre um grupo de pesquisa da *Norwegian University of Science and Technology* (NTNU), com apoio da *Foundation for Scientific and Industrial Research* (SINTEF) e a indústria, por meio da empresa Kaldnes Miljøteknologi AS.

A Noruega é um país relativamente pequeno e com a população concentrada nas zonas urbanas (principalmente na capital Oslo, que possui pouco menos de 600 mil habitantes, o que corresponde a aproximadamente 12% da população da Noruega) devido às condições climáticas extremas que apresenta. Desta forma, o país sempre buscou, em suas plantas de tratamento de efluentes, utilizar processos compactos, como os Biodiscos (RBC) e Biofiltros, mesmo com diversos problemas operacionais reportados na época. Com esse contexto, no final da década de 1980, o grupo de pesquisa NTNU/SINTEF, situado na Universidade de Trondheim e chefiado pelo professor Hallvard Ødegaard, buscou desenvolver um processo que utilizasse as vantagens dos processos de biomassa suspensa, como lodos ativados, e processos de biomassa aderida, sem sofrer limitações de suas desvantagens. Também seria interessante que o processo fosse compacto, pois devido às baixas temperaturas ao longo do ano, as plantas na Noruega costumam ser cobertas ou construídas dentro de cavernas rochosas (RASMUSSEN, 2011).

Com auxílio do Conselho de Pesquisa da Noruega (NRF), que financiou parte do desenvolvimento da tecnologia, o MBBR logo se tornou o principal produto da Kaldnes Miljøteknologi AS, sob a patente europeia 0575314 e a norte-americana 5,458,779. A Kaldnes Miljøteknologi AS, rapidamente, alcançou sucesso comercial considerável, principalmente nos países escandinavos. Em 1994, a empresa britânica Anglian Water adquiriu a Kaldnes Miljøteknologi AS com a proposta de introduzir a nova tecnologia em escala mundial.

Ao mesmo tempo, a empresa Anox AB notava que havia grande potencial na aplicação dos fundamentos da tecnologia MBBR em suas soluções microbiológicas de tratamento de efluentes. Após alguns poucos anos, a Anox AB e a Kaldnes se tornaram as duas principais líderes no mercado da tecnologia. Depois de algum tempo atuando como competidoras, no ano 2000, foi assinado um termo de cooperação entre as empresas, visando melhorias no processo e maior integração no mercado internacional, o que realmente ocorreu após ambas as empresas abrirem escritórios em países como Estados Unidos, Rússia e Austrália.

Em 2002, a Anglian Water resolveu vender a Kaldnes, que acabou sendo adquirida pela própria Anox AB. Foi uma aquisição estratégica muito importante, visto que, a partir daquele momento, todas as patentes relacionadas ao MBBR estavam sob o mesmo teto. Além disso, foram unidos o forte departamento de pesquisas da Anox AB e a extensa rede de comercialização da Kaldnes. Como consequência dessa fusão, em 2004, foi criada a empresa AnoxKaldnes.

A AnoxKaldnes, hoje, é uma subsidiária de tecnologia da empresa francesa de tecnologias de tratamento de água Veolia Water Solutions & Technologies desde 2007, e uma das principais fornecedoras da tecnologia MBBR em todo mundo (VEOLIA, 2014).

Pelas datas apresentadas nesse breve histórico do Reator Biológico de Leito Móvel, nota-se que se trata de uma tecnologia relativamente nova em relação aos processos clássicos de tratamento biológico de efluentes, tais como sistemas de lagoas e lodos ativados, e que ainda há espaço para pesquisas e otimizações no processo. Hoje, diversas empresas do ramo de tratamento de águas e efluentes fornecem a tecnologia para usos com efluentes tanto sanitários quanto industriais oriundos de diversos tipos de processos.

1.6.2. Descrição do Processo

Como descrito no item anterior, o processo MBBR visa utilizar as vantagens de um processo de biomassa suspensa e fixa, sem sofrer limitações

de suas respectivas desvantagens. No caso do MBBR, o processo utiliza todo o volume do reator, assim como um sistema de lodos ativados e, ao mesmo tempo, há biomassa se desenvolvendo na superfície de suportes normalmente plásticos, de densidade um pouco menor que a da água (NIKHITHA et al., 2009), que se encontram em agitação constante no reator chamados *carriers* ou simplesmente suportes ou ainda *biomedias*. Os suportes são considerados o coração do processo. Estes são mantidos em agitação graças ao sistema de aeração (para sistemas aeróbios) ou agitadores mecânicos (para sistemas anaeróbios), conforme Figura 2.19. É na superfície destes que o biofilme será formado e se desenvolverá.

Comparado com processos de biofilme fixos, o MBBR apresenta menor perda de carga e nenhum problema de entupimento do meio suporte. Esse sistema ainda apresenta a vantagem de ser instalado a partir de sistemas biológicos existentes apenas por meio de pequenas alterações. Entretanto, sua principal vantagem é a alta remoção de nitrogênio amoniacal, até mesmo em baixas temperaturas (HEM et al., 1994). Os potenciais problemas com entupimentos do meio suporte, também conhecidos como *clogging*, são minimizados – mas não sanados – pois a agitação dos suportes no reator cria cisalhamento suficiente entre eles para que não haja crescimento excessivo do biofilme.

Há evidências que processos baseados em biofilmes também são menos propensos à formação de bactérias filamentosas, que são de difícil decantabilidade e prejudicam os tratamentos a jusante do biológico (LAPARA et al., 2001).

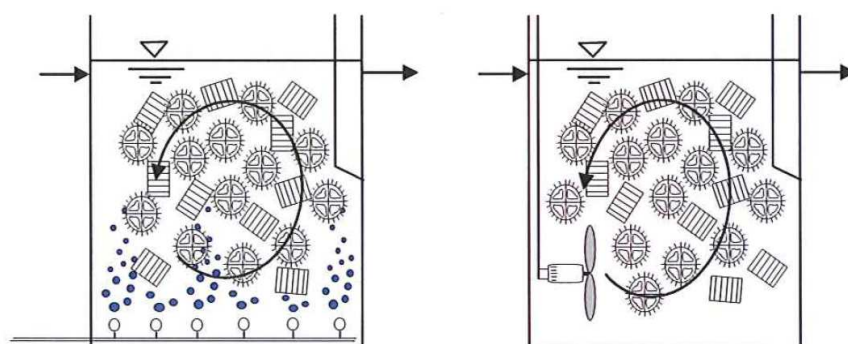


Figura 2.19. – Esquema mostrando o princípio de um reator MBBR. O primeiro representa um sistema aeróbio, já o segundo é um sistema anóxico (VEOLIA, 2014).

Para sistemas aeróbios, a aeração poder ser feita com oxigênio puro ou ar. O uso de oxigênio puro permite maiores concentrações de oxigênio dissolvido no reator biológico. Dessa forma, uma maior eficiência de transferência de oxigênio é obtida no biofilme e, por consequência, uma maior taxa de nitrificação, resultando em reatores menores (SALVETTI et al., 2006). Entretanto, deve-se sempre levar em conta os custos associados a essa solução.

As bactérias nitrificantes, responsáveis pelas reações de oxidação de amônia para nitrito e, posteriormente, nitrato, possuem taxas de crescimento e de reprodução muito baixas e, por isso, processos contínuos devem ser muito eficientes na retenção de biomassa no reator, além do desenvolvimento de agregados bacteriológicos com boas propriedades de decantação (DE BEER et al., 1992).

Processos de biofilme em leito móvel, como o MBBR, são muito confiáveis para nitrificação terciária devido às altas taxas volumétricas de aplicação e baixa geração de sólidos no reator, de modo que a decantação secundária, muitas vezes, pode não ser necessária (SALVETTI et al., 2006).

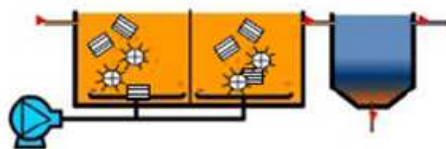
Assim como o processo de lodos ativados, o MBBR também possui grande flexibilidade operacional e também de projeto, de modo que diversas configurações podem ser implantadas, conforme Figura 2.20. Como visto no capítulo anterior deste trabalho, de modo a maximizar a nitrificação, é desejável reduzir a concentração de matéria orgânica no reator e, por muitas vezes, o projeto prevê um reator adicional para tal fim.

A configuração simples é normalmente utilizada quando há problemas de espaço na área industrial. Dependendo da indicação que o teste de tratabilidade do efluente fornecerá, é possível abdicar do decantador secundário. Também é encontrada em antigas plantas de lodos ativados que foram convertidas em sistemas MBBR (VEOLIA, 2013).

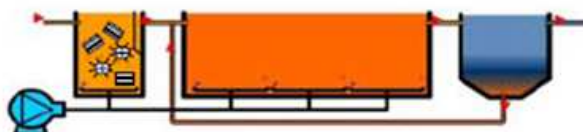
No sistema *Biofilm-Activated Sludge* (BAS), o MBBR atua como um pré-tratamento para um sistema convencional de lodos ativados, o que pode ser requerido no caso de efluentes com altíssimas cargas de nitrogênio amoniacal ou matéria orgânica, onde um sistema simples de lodos ativados não seria capaz de promover o tratamento com a eficiência requerida. Também é muito

aplicado em sistemas de lodos ativados já existentes, onde houve abrupta mudança da qualidade do efluente (VEOLIA, 2013).

* MBBR Puro



* Sistema BAS (*Biofilm-Activated Sludge*)



* Sistema IFAS (*Integrated Fixed Film Activated Sludge*)

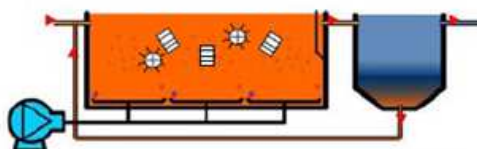


Figura 2.20. – Configurações típicas de MBBR. Fonte: VEOLIA (2013).

O sistema *Integrated Fixed Film Activated Sludge* (IFAS) é uma configuração híbrida do sistema BAS, que utiliza apenas um reator, configurando em uma redução de espaço na unidade. Também pode ser instalado a partir de uma conversão de uma unidade de lodos ativados já existente (VEOLIA, 2013).

Em suma, o processo MBBR tem apresentado resultados positivos no tratamento de efluentes domésticos e industriais em todo mundo, demonstrando grande eficiência de tratamento com grandes cargas de DQO e nitrogênio amoniacal, boa robustez e nenhum problema de *bulking* no reator (NIKHITHA, 2009).

1.6.3. Parâmetros Importantes

1.6.3.1. Tipo do Suporte

A formação do biofilme é um processo dinâmico que envolve uma série de eventos moleculares e mecanismos, como a adesão no suporte, agregação dos flocos biológicos e expansão da comunidade. Dessa forma, propriedades do material do suporte, como porosidade, rugosidade e forma, desempenham um papel muito importante no processo (WOLFF et al., 2010).

Espera-se uma colonização mais efetiva em suportes mais rugosos, basicamente por três razões: maior proteção das células contra forças de cisalhamento, aumento da superfície colonizável e aumento da transferência de massa por convecção (WOLFF et al., 2010). O biofilme começa a se formar no interior das cavidades, onde são protegidos pelas forças de cisalhamento tanto das bolhas inseridas no reator pelo sistema de aeração quanto dos outros suportes em agitação. O crescimento de biofilme na superfície externa dos suportes pode ser considerado insignificante (HEM et al., 1994).

Estudos mostram que o tamanho e o formato dos suportes apresentam baixo impacto no dimensionamento das unidades MBBR, desde que a área superficial específica do suporte (área disponível para crescimento do biofilme por unidade de volume de suporte) seja a mesma (ØDEGAARD et al., 2000). Fica claro que o principal parâmetro associado ao tipo do suporte a ser selecionado para um determinado tratamento é a área superficial específica. Quanto maior o valor deste parâmetro, maior área disponível para crescimento do biofilme e, logo, maior eficiência nas reações biológicas desejadas. Entretanto, suportes com altíssima área específica favorecem o crescimento exagerado do biofilme, entupindo espaços vazios do suporte, resultando no fenômeno chamado de *clogging*, ou simplesmente entupimento do suporte. Esse fenômeno prejudica a difusão de substâncias para as camadas mais internas do biofilme, causando morte e posterior desprendimento do mesmo.

A Tabela 2.10 demonstra alguns dos suportes comercializados pela AnoxKaldnes, com suas respectivas áreas disponíveis para crescimento de biofilme, grau de enchimento máximo recomendado e os usos mais comuns.

Tabela 2.10. – Alguns suportes para MBBR comercializados pela AnoxKaldnes (VEOLIA, 2013).

Modelo		Área Superficial Protegida ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	Grau de Enchimento Máximo	Usos Comuns
K1		500	55%	Redução de DQO e Desnitrificação
K3		500	65%	Redução de DQO
K5		800	60%	Redução de DQO e Desnitrificação
Biofilm Chip P		900	55%	Remoção de DQO, se a área é limitante
Biofilm Chip M		1200	55%	Nitrificação, se a área é limitante
F3		200	55%	Remoção de DQO, para efluentes onde biofilme pouco espesso é esperado

O material dos suportes também tem suma importância no processo. É interessante que o suporte, já com o biofilme aderido, tenha densidade próxima a do efluente, de modo que o mesmo possa trafegar por todo reator durante a aeração. Os materiais mais comuns são polietileno e poliuretano. Em alguns casos, se utilizam carvão ativado granular, areia e terra diatomáceas, além de suportes cerâmicos como suportes para o biofilme, como mostra a Figura 2.21. De forma geral, o material dos suportes, além de proporcionar densidade

próxima a do efluente, deve garantir uma boa aderência do biofilme, ter propriedades hidrofílicas e alta resistência mecânica (DONG et al., 2011).



Figura 2.21. – Exemplo de suportes cerâmicos. Fonte: DONG et al. (2013).

1.6.3.2. Grau de Enchimento do Reator

Os suportes em um reator MBBR otimizam as reações biológicas necessárias para o tratamento adequado do efluente. Uma grande flexibilidade característica desse processo é a possibilidade de aumentar ou diminuir a capacidade de remoção de matéria orgânica e/ou nitrogenados do efluente a partir da simples adição ou remoção de suportes no reator. Essa variável operacional é chamada de Grau de Enchimento.

É recomendado pela AnoxKaldnes para o grau de enchimento valores entre 30% e 70% do volume do reator. Valores muito baixos do grau de enchimento, refletido em menos suportes no reator, afeta negativamente a capacidade do sistema de promover as reações biológicas necessárias, já que a carga específica superficial, ou seja, a carga contaminante por unidade de área de biofilme, tende a aumentar. Já valores muito altos, significando o uso exagerado de suportes no reator, prejudica a aeração do sistema e pode causar flotação dos suportes, prejudicando sua movimentação no reator e, conseqüentemente, a performance de todo sistema, conferindo carga específica superficial baixa (ØDEGAARD et al., 1999).

A atividade microbiana no biofilme pode ser determinada pelo parâmetro Taxa de Aplicação de Oxigênio, expressa em massa de oxigênio molecular por

massa de sólidos suspensos totais por tempo. A variação do volume de suportes no reator e seu impacto na atividade microbiana no biofilme dos suportes remanescentes está demonstrada na Figura 2.22. É possível observar que valores baixos de grau de enchimento do reator levam a um aumento da atividade microbiana no biofilme. Isso se justifica pelo aumento da disponibilidade de substrato e oxigênio para os suportes remanescentes, levando à formação de biofilmes mais grossos e menos densos, o que favorece a difusão de nutrientes e do próprio oxigênio (CHEN et al., 2006).

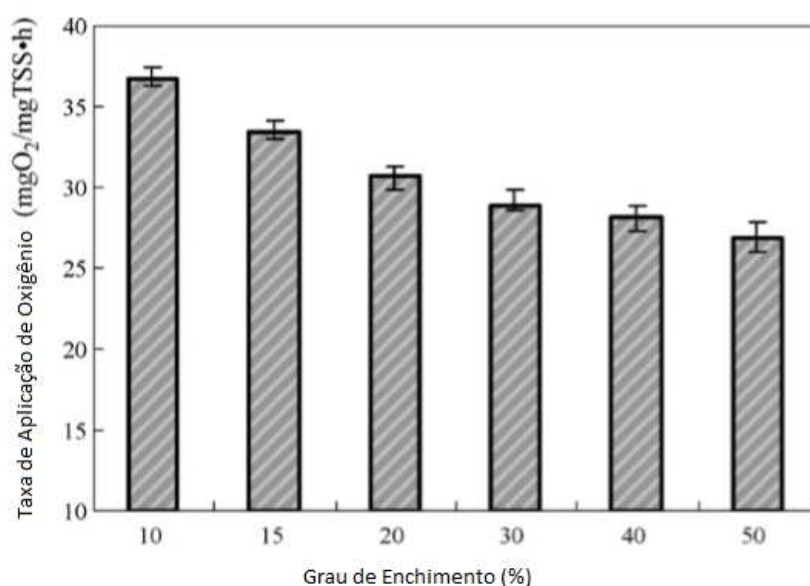


Figura 2.22. – Efeito do Grau de Enchimento na atividade microbiana do biofilme em um MBBR. Fonte: CHEN et al. (2006).

Por outro lado, a diminuição excessiva do grau de enchimento de um reator MBBR traz consequências indesejadas para o processo, como o aumento da carga poluidora específica. A Figura 2.23, que representa a operação de um MBBR para redução de carga orgânica de um efluente gerado em uma indústria de pesticidas, mostra que tal ação leva a um aumento do tempo necessário para que o reator entre em regime permanente em termos de DQO do efluente final e, conseqüentemente, de eficiência de redução de DQO (CHEN et al., 2006).

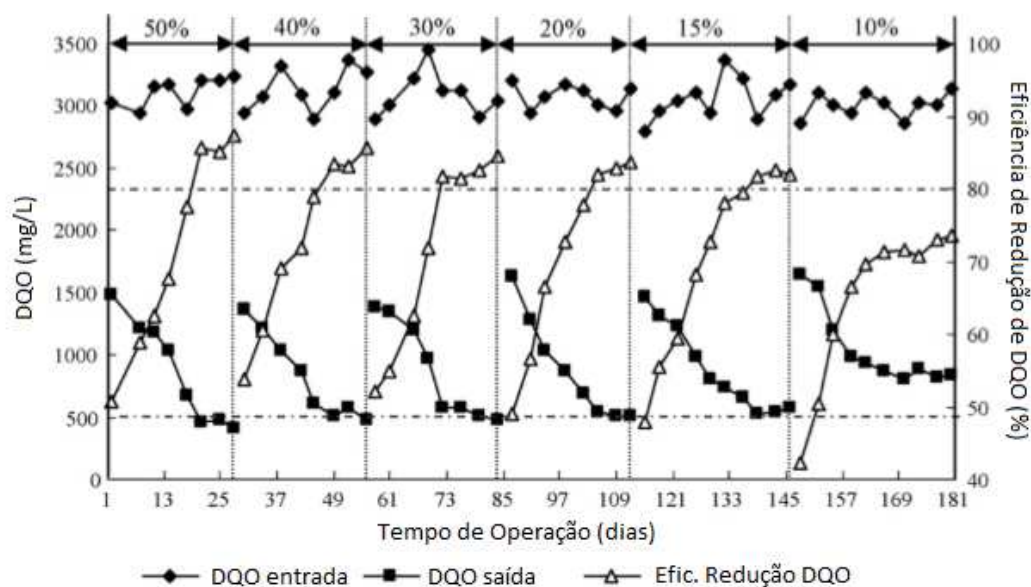


Figura 2.23. – Efeito do Grau de Enchimento na remoção de DQO em um efluente da indústria de pesticidas. Fonte: CHEN et al., 2006.

A flexibilidade proporcionada por essa variável permite a expansão de plantas existentes, inclusive de Lodos Ativados, com a simples inserção de suportes no meio reacional (exemplo ilustrado na Figura 2.24) e de gradeamento simples, para retenção da biomedia no reator biológico. Evidente que todo o sistema de aeração do reator também deve ser revisto, já que mais microrganismos estarão disponíveis e, conseqüentemente, o consumo de oxigênio deverá aumentar.



Figura 2.24. – Enchimento de um reator MBBR. Fonte: BIODOS (2013).

1.6.3.3. Espessura do Biofilme

Como em qualquer processo envolvendo biofilmes, a difusão dos compostos no mesmo (tanto para dentro quanto para fora) é de extrema importância e, por causa disso, a espessura do biofilme é um parâmetro muito importante (ØDEGAARD, 1999). É de interesse para o processo MBBR, principalmente em termos de nitrificação, que o biofilme nos suportes seja formado até espessuras que, ao mesmo tempo em que aumentem a quantidade de microrganismos nitrificantes no reator, permitam a difusão de oxigênio e nutrientes para estes. Normalmente, a penetração do oxigênio em biofilmes é da ordem de 100 a 200 μm e, por essa razão, a espessura do biofilme deve estar nesta faixa (DE BEER et al., 1992).

Conforme exposto no item 2.3 deste trabalho, onde foi detalhado o processo de formação e desenvolvimento de microrganismos aderidos em superfícies, biofilmes muito espessos não permitirão que oxigênio e nutrientes difundam até as camadas mais internas, causando morte das células e posterior desprendimento do biofilme do suporte, aumentando a concentração de sólidos suspensos dentro do reator biológico, podendo levar a um choque de sólidos no decantador secundário, afetando sua performance e gerando efluente com teores de sólidos que podem estar acima das especificações requeridas pelo processo.

Por outro lado, biofilmes pouco espessos refletem uma menor concentração de bactérias nitrificantes que, conseqüentemente, podem levar a uma menor conversão de nitrogênio amoniacal em nitrito e nitrato. Dessa forma, é muito importante um controle da espessura do biofilme nos suportes, o que na prática é muito complicado.

A principal variável operacional para controle da espessura do biofilme nos suportes é a vazão de ar no reator biológico (ou, para reatores anóxicos, a velocidade dos agitadores). O aumento da vazão de ar causa uma maior turbulência dentro do reator, aumentando o cisalhamento das bolhas com os suportes – e dos suportes entre eles – forçando o desprendimento do biofilme em excesso. Entretanto, um aumento exagerado da aeração pode causar *bulking* no reator, de modo que todos os suportes passariam a flotar no

mesmo, afetando a eficiência de consumo de matéria orgânica e nitrificação do processo.

Em suma, o processo de controle da espessura do biofilme nos suportes de um reator MBBR ocorre pelo aumento ou diminuição da turbulência no reator, o que acaba sendo um processo mais prático, contando com a experiência da operação da planta, do que teórico.

1.6.3.4. Tempo de Residência Hidráulico (TRH)

O tempo de residência hidráulico (TRH) é definido pela razão entre o volume do reator e sua vazão. Teoricamente, esse tempo deve ser o necessário para que o reator seja capaz de degradar os contaminantes de interesse até níveis desejados, e isso dependerá evidentemente das quantidades e tipos de contaminantes presentes no efluente (ØDEGAARD, 2006).

Dessa forma, é possível concluir que, em plantas que objetivam nitrificação, por ser um processo que requer maiores tempos para desenvolvimento das bactérias nitrificantes, é esta reação que definirá o TRH ideal para o reator MBBR (SCHNEIDER, 2010).

Com todo fundamento teórico apresentado, desde a formação do efluente a ser estudado neste trabalho, os tratamentos de efluente prévios, o tratamento biológico propriamente dito e suas principais reações, com maior foco na nitrificação, e o processo MBBR, será apresentada a seguir a metodologia adotada para este trabalho.

2 METODOLOGIA

2.1. Seleção da Refinaria

A escolha da refinaria para aplicação da metodologia científica foi baseada em características inerentes desta, principalmente em termos da caracterização dos óleos processados na mesma, considerados ricos em nitrogênio (> 0,1% da composição), e também pela simplicidade do tratamento na ETDI existente hoje no local.

Esta refinaria processa, dentre outros em menor quantidade, óleos nacionais pesados produzidos em terra (*on shore*), principalmente nos campos Fazenda Alegre e Fazenda Belém. Uma característica inerente desses óleos é o efluente com alto teor de nitrogênio amoniacal gerado quando processados, o que torna ainda mais importante a remoção deste contaminante a fim de atender as legislações vigentes de descarte de efluentes líquidos. Uma caracterização básica destes dois petróleos, em comparação aos óleos submarinos Roncador e Jubarte, pode ser encontrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. – Caracterização básica dos Petróleos Roncador, Jubarte, Fazenda Alegre e Fazenda Belém, com destaque ao Teor de Nitrogênio (PETROBRAS, 2013).

Comparação entre os Petróleos					
Parâmetro	Unidade	Roncador	Jubarte	F.Alegre	F.Belém
Densidade	°API	18	16,8	13,2	12,7
Densidade @ 4°C	-	0,9459	0,9506	0,974	0,9774
Ponto de Fluidez	°C	-24	-19	12	0
Viscosidade Cinemática @ 50°C	mm ² .s ⁻¹	119,6	293,4	2276	1477
Resíduo de Carbono	%m.m ⁻¹	6,4	7,7	11,4	11,6
Enxofre	%m.m ⁻¹	0,688	0,56	0,31	1,23
Nitrogênio	%m.m⁻¹	0,146	0,132	0,109	0,157
Número de Acidez Total	mg KOH.g ⁻¹	2,69	3,35	0,8	1,24
Hidrocarbonetos Saturados	%m.m ⁻¹	44	44,8	35,7	2,73
Hidrocarbonetos Aromáticos	%m.m ⁻¹	26,1	31,3	24,6	-
Hidrocarbonetos Resinas	%m.m ⁻¹	27,93	21,6	32,4	-
Hidrocarbonetos Asfaltenos	%m.m ⁻¹	1,94	2,3	7,3	-
Níquel	mg.kg ⁻¹	15	12	42	34
Vanádio	mg.kg ⁻¹	23	22	6	81
Parafinas	%m.m ⁻¹	-	3,16	1,6	3
Asfaltenos	%m.m ⁻¹	-	2,3	7,3	2,73

A ETDI atual dessa refinaria é muito simples, contendo apenas processos físico-químicos convencionais, como gradeamento e caixa de areia para remoção de sólidos sedimentáveis grosseiros, Separadores Água-Óleo do tipo API e Flotadores por Ar Dissolvido, visando principalmente a remoção de óleo livre. Os efluentes contendo concentrações de nitrogênio amoniacal superiores aos limites impostos pelas legislações ambientais são segregados e enviados para tratamento externo, indicando a necessidade de um tratamento biológico visando principalmente nitrificação, o que se mostrou mais um motivo para a escolha desta refinaria.

Somam-se a todas estas características inerentes à refinaria escolhida a intenção do órgão ambiental local de restringir o limite de lançamento de nitrogênio amoniacal até valor inferior ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), ficando ainda mais evidente a necessidade de um processo que remova tal contaminante.

2.2. Caracterização da Planta Piloto

A configuração escolhida para a avaliação é a do MBBR Puro, contendo apenas tanque de aeração e decantador secundário, sem recirculação de lodo. O reator de MBBR utilizado para o estudo é exatamente o mesmo utilizado por SCHNEIDER (2010), que avaliou a operação desse mesmo sistema MBBR utilizando efluente da Refinaria Duque de Caxias (REDUC), no Rio de Janeiro: material acrílico, com volume útil de 5 L. O decantador secundário, também de acrílico, possui 17 cm de altura, 22 cm de largura e 5 cm de profundidade, com dreno de fundo para retirada do excesso de lodo.

Um fluxograma de processo simplificado do sistema montado no laboratório da refinaria escolhida para o estudo está demonstrado na Figura 3.1.

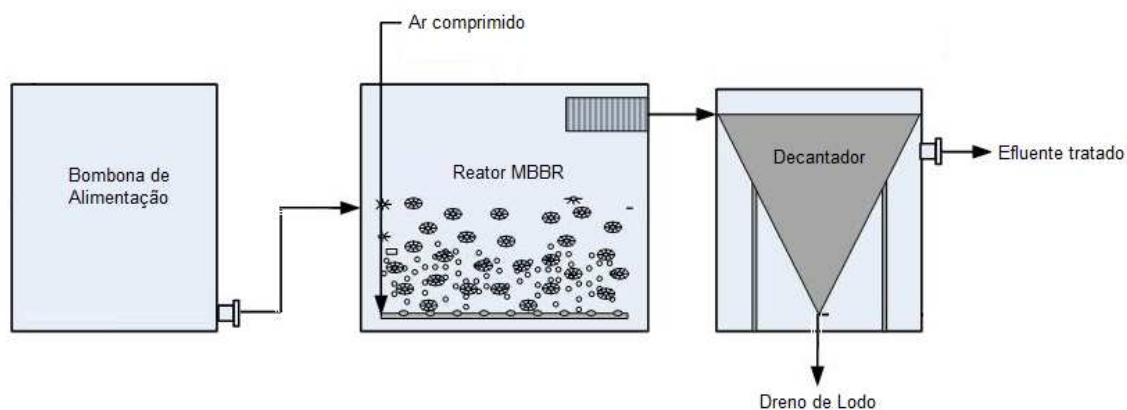


Figura 3.1. – Esquema do processo simulado em bancada.

Entretanto, diferentemente do trabalho feito com efluente da REDUC, o suporte utilizado foi o modelo BWT15, da empresa *Biowater Technology*, feito de polietileno de alta densidade e com área específica de $820 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ (BIOWATER, 2013). As dimensões de cada suporte são: $15 \times 15 \times 5 \text{ mm}$. O fator de enchimento utilizado foi de 50% (2,5 L do reator foram preenchidos com os suportes para biofilme), configurando uma área total para crescimento de biofilme de $2,05 \text{ m}^2$. Os suportes são feitos de polietileno de alta densidade (PEAD). Uma pequena tela metálica foi utilizada para evitar perda de suportes para o decantador secundário.

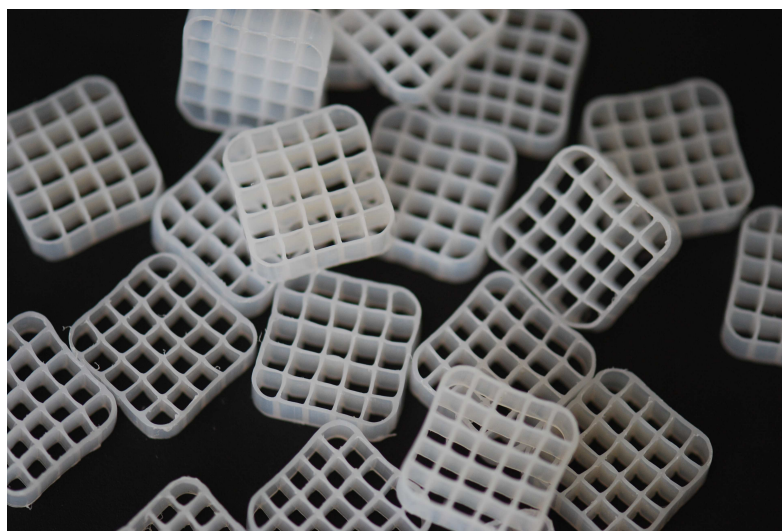


Figura 3.2. – Modelo de biomedica BWT15 da Biowater utilizado no estudo.

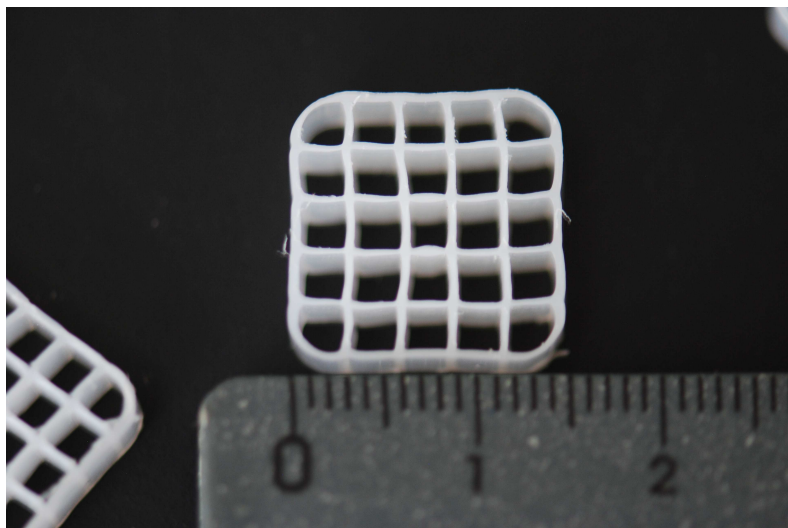


Figura 3.3. – Dimensão do suporte BWT 15 da Biowater.

A aeração foi feita utilizando o sistema de ar comprimido do laboratório da refinaria e um sistema de difusor de bolhas poroso tubular com 8,5 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, o mesmo utilizado por SCHNEIDER (2010).

A operação da planta e todos os testes foram feitos no laboratório da refinaria escolhida para o estudo. As análises de cromatografia de íons, a fim de se quantificar, principalmente, nitrito e nitrato, foram as únicas feitas fora da refinaria, no Laboratório de Controle da Poluição das Águas (LABPOL/COPPE).

As metodologias analíticas utilizadas no estudo seguiram procedimentos padronizados pela *Standard Methods* (APHA, 2005), e estão listados na Tabela 3.2. A única análise que não utilizou metodologia da APHA (2005) foi a de Sólidos Sedimentáveis, parâmetro legislado pela Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), com limite de 1 mL.L^{-1} , e padronizado pela norma técnica brasileira NBR 9896/1993 (ABNT, 1993), que utiliza o Cone Imhoff graduado e devidamente calibrado para medição.

A planta-piloto foi operada durante 130 dias ininterruptos. Foi testada a performance do sistema para três tempos de retenção hidráulica (TRH) diferentes: 12h, 9h e 6h, a partir da variação da vazão de carga, que transitou entre 10 e 20 L.d^{-1} .

Tabela 3.2. – Metodologia analítica adotada no estudo. A tabela apresenta parâmetros analisados, o método analítico e o protocolo segundo *Standard Methods* (APHA, 2005).

Parâmetro Analisado	Método	Protocolo
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Colorimétrico	5220
Nitrogênio Amoniacal	Colorimétrico de Nessler	4500-C
Nitrito	Cromatografia Iônica	4110
Nitrato	Cromatografia Iônica	4110
Condutividade	Condutimétrico	2510
Alcalinidade	Titulométrico	2320-B
pH	Potenciométrico	4500
Sólidos Suspensos Totais	Gravimetria	2540-D
Fenóis	Fotométrico Direto	5530
Teor de Óleos e Graxas (TOG)	Gravimetria	5520

O sistema completo, abrangendo reator biológico e decantador secundário, pode ser observado na Figura 3.4.



Figura 3.4. – Sistema MBBR utilizado na avaliação.

2.3. Efluente Utilizado

O efluente utilizado no estudo foi uma mistura de duas correntes de efluentes típicas da refinaria em estudo:

- Água armazenada nos tanques dreneiros: esses tanques, além de correntes com teores de nitrogênio amoniacal acima de 20 mg.L^{-1} , também recebem correntes oleosas típicas de refinarias de petróleo, como purgas de dessalgadoras de petróleo;

- Corrente contaminada após flotação: se trata do atual efluente tratado para descarte no mar, via emissário submarino, que a refinaria pratica.

A Tabela 3.3 apresenta os valores de amônia, alcalinidade e condutividade medidos para preparação da mistura de alimentação. A premissa utilizada para a qualidade da alimentação foi manter a DQO sempre entre 100 e 300 mg.L⁻¹, concentração de amônia entre 60 e 90 mg.L⁻¹ e a condutividade entre 1 e 2 mS.cm⁻¹. As proporções de cada efluente utilizado na mistura foram calculadas por estequiometria.

Dosagens de fósforo, como nutriente, e barrilha, como alcalinizante, eram feitas na bombona de alimentação. A dosagem de fósforo se fez necessária, pois a água contaminada após flotação, uma das correntes de processo que compõem a carga da planta utilizada no estudo, por já ter passado por processos de coagulação e floculação, já teve grande parte de seu fosfato precipitado sob forma de sais pouco solúveis em água.

Tabela 3.3. – Análise da coleta dos tanques dreneiros e da saída do flotador.

Semana de Operação	N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)		Alcalinidade (mg.L ⁻¹)		Condutividade (mS.cm ⁻¹)	
	Dreineiro	Flotador	Dreineiro	Flotador	Dreineiro	Flotador
1	-	61,4	-	-	-	1,91
2	89	-	-	-	1,62	-
3	65	-	206	-	1,72	-
4	119	-	141	-	1,49	-
5	6,7	-	-	-	2,47	-
6	147	-	167	-	-	-
7	97	-	328	-	21,56	-
8	155	-	218	-	2,27	-
9	157	-	-	-	-	-
10	-	-	1269	-	65	-
11	112	-	373	-	2,84	-
12	32	-	175	-	1,31	-
13	485	-	1384	-	12,74	-
14	46	-	206	-	1,10	-
15	485	-	1352	-	11,22	-
16	200	-	600	-	4,79	-

2.4. Periodicidade das Análises

A metodologia para a periodicidade das análises seguiu recomendações feitas pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), em entendimento mútuo com o laboratório da refinaria, de modo a atender as necessidades do estudo em termos de mão-de-obra e equipamentos e, ao mesmo tempo, se adequar às necessidades do laboratório da refinaria, que dividiu seu tempo entre o suporte para o estudo e sua rotina laboratorial normal.

Os parâmetros selecionados para a análise são os mesmos utilizados no acompanhamento de estações de tratamento em outras refinarias de petróleo: Demanda Química de Oxigênio, Nitrogênio Amoniacal, Alcalinidade, pH, Vazão, Temperatura, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Sedimentáveis, Condutividade Elétrica, Fenóis e Óleos e Graxas.

Foi, então, implementada e seguida a periodicidade de análises conforme Tabela 3.4:

Tabela 3.4. – Periodicidade das análises dos parâmetros físico-químicos (E = entrada, S = saída e R = reator).

Parâmetro	SEG	TER	QUA	QUI	SEX	Origem do Efluente
DQO	X		X		X	E/S
Nitrogênio Amoniacal	X		X		X	E/S
Alcalinidade				X		E/S
pH				X		E/S
Vazão	X	X	X	X	X	E
Temperatura	X	X	X	X	X	R
Ajuste de Vazão	X	X	X	X	X	E/S
SST	X					E/R/S
Sólidos Sedimentáveis			X			S
Condutividade				X		E/S
Fenol		X				E/S
TOG				X		E/S

2.5. Aclimação do Reator

O inóculo utilizado para aclimação do biorreator foi lodo biológico de uma estação de tratamento de efluente sanitário próxima à refinaria estudada. A aclimação foi iniciada, já utilizando o efluente do estudo, com tempo de

residência hidráulica de 12h. Com apenas uma semana em operação, já foi possível observar o desenvolvimento de uma fina camada de biofilme nas biomedias, que foi crescendo ao longo do tempo. Após uma semana de operação, com a observação do desenvolvimento de um biofilme no suporte, iniciou-se o acompanhamento analítico, sendo a primeira bateria de análises correspondente ao 9º dia de operação da planta.

2.6. Avaliações

Dentre os fatores de influência na eficiência da nitrificação demonstrados nesse trabalho, foram avaliados:

- Conversão de nitrogênio amoniacal;
- Variações de pH e Alcalinidade;
- Teor de matéria orgânica (em termos de DQO);
- Teor de óleos e graxas;
- Inibição por Fenol.

A apresentação dos resultados e as discussões sobre os mesmos serão apresentadas a seguir.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira avaliação feita foi sobre a eficiência de nitrificação ao longo da operação da planta. Observa-se, pela Figura 4.1, que a eficiência esteve bem próxima dos 100% durante grande parte do tempo de operação. Na figura em questão, foram destacados seis conjuntos de pontos onde a eficiência de nitrificação apresentou valores menores ou iguais a 90%. Para cada conjunto destacado foi feita uma investigação a fim de se averiguar as causas para as quedas de eficiência de reação.

- Conjunto 1: evidenciada 37,8% de eficiência de nitrificação no 9º dia de operação. Motivo aparente: esta se tratou da primeira análise quantitativa de nitrogênio amoniacal de todo estudo. Como as condições do efluente de alimentação estavam dentro das premissas utilizadas em todo estudo, a conclusão foi de que a biota ainda não estava adaptada ao efluente de teste.
- Conjunto 2: evidenciadas 81% e 67,5% de eficiência de nitrificação nos dias 23 e 25 de operação. Motivo aparente: a baixa redução de DQO evidenciada no período (apenas 31,1%, para um valor final de DQO de 103 mg.L^{-1}) se mostrou um indicativo de inibição por matéria orgânica, possibilidade ilustrada no item 2.4.3.5 deste trabalho. Além disso, no 29º dia de operação, a alimentação do reator apresentou concentração de fenóis de $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$, acima do reportado na literatura como concentração inibitória para as bactérias nitrificantes.
- Conjunto 3: evidenciadas 90% e 83,4% de eficiência de nitrificação nos dias 32 e 42 de operação. Motivo aparente: aumento de condutividade para $2,55 \text{ mS.cm}^{-1}$ na alimentação do reator, fora do range utilizado como premissa dos testes, e da concentração de nitrogênio amoniacal, de 32 para 68 mg.L^{-1} , ainda dentro do limite estabelecido.
- Conjunto 4: evidenciada 79,2% de eficiência de nitrificação no 95º dia de operação. Motivo aparente: foi identificada uma concentração muito baixa de nitrogênio amoniacal na alimentação do reator ($2,4 \text{ mg.L}^{-1}$). A concentração de saída foi de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, limite de detecção do método

analítico utilizado. Tais valores motivaram um valor baixo de eficiência, entretanto sem nenhum motivo operacional.

- Conjunto 5: evidenciada 76,2% de eficiência de nitrificação no 119º dia de operação. Motivo aparente: a alimentação do reator apresentou concentração de nitrogênio amoniacal alta, de 134 mg.L^{-1} , o que prejudicou a biota em relação à nitrificação.
- Conjunto 6: evidenciada 61,3% de eficiência de nitrificação no 123º e último dia de operação da planta. Motivo aparente: altíssima concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação (215 mg.L^{-1}). Apesar do reator ainda obter remoção desse contaminante até $83,1 \text{ mg.L}^{-1}$, não foi suficiente para atingir uma eficiência acima de 90%.

As análises dos dias 119, 121 e 123 de operação evidenciaram altíssimas concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada do reator (respectivamente 134, 180 e 215 mg.L^{-1}). Apenas para o valor mais alto de nitrogênio amoniacal na entrada do reator (215 mg.L^{-1}) a planta não foi capaz de enquadrar o efluente dentro dos 20 mg.L^{-1} de nitrogênio amoniacal exigidos pela Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). Admitindo uma maior restrição quanto ao descarte de nitrogênio amoniacal, com um limite de 5 mg.L^{-1} , essas três análises não atenderiam ($31,9$, $17,5$ e $83,1 \text{ mg.L}^{-1}$ na saída do reator, respectivamente). Entretanto, quando a alimentação do reator atendeu às premissas da alimentação do reator, houve atendimento quase que integral desta legislação durante todo o tempo de acompanhamento analítico, o que é uma evidência de que o processo MBBR se mostrou altamente eficiência na conversão de nitrogênio amoniacal.

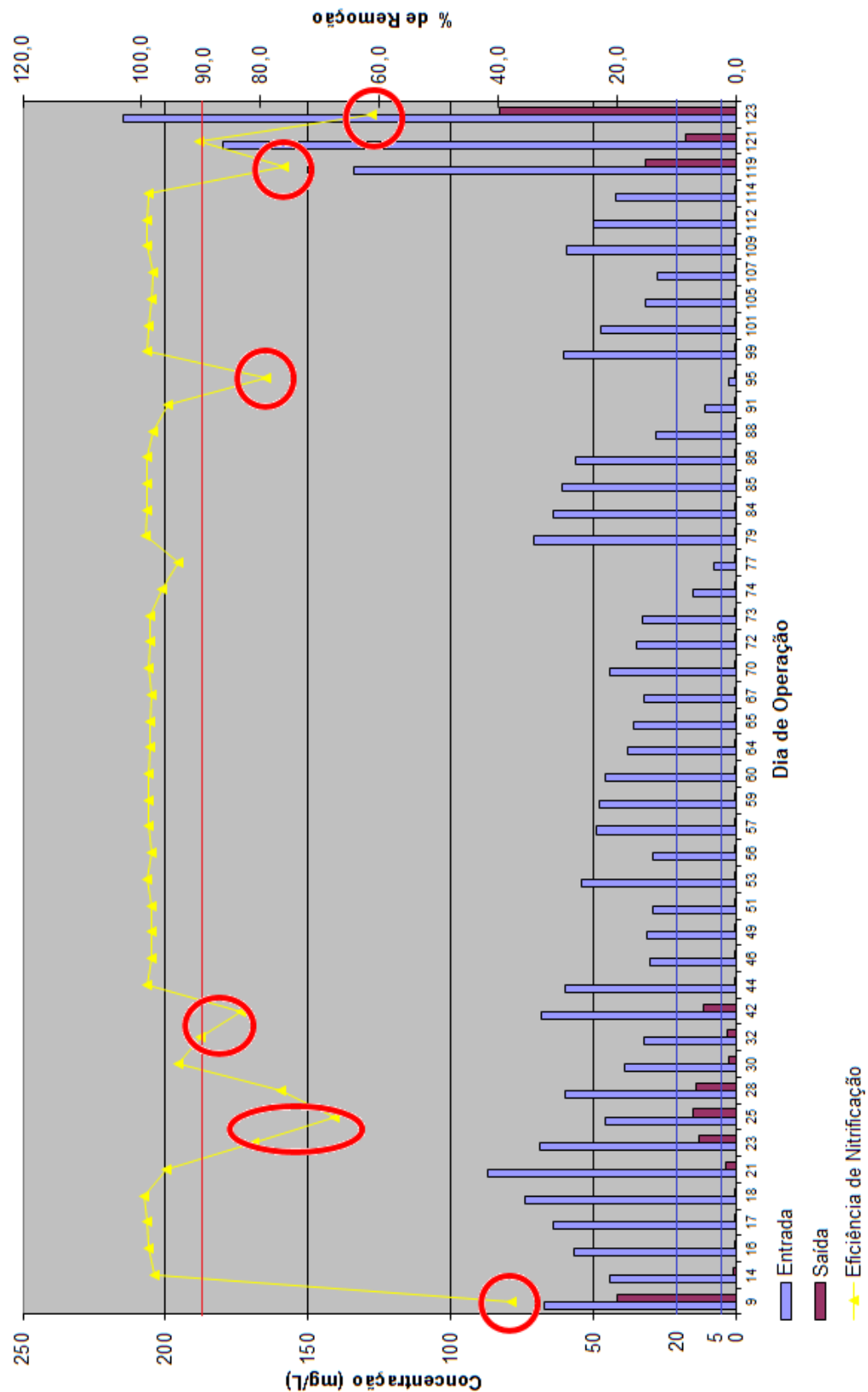


Figura 4.1. – Concentrações de Entrada e Saída de Nitrogênio Amônio no Reator (mg.L^{-1}) e Eficiência de Remoção de Nitrogênio Amônio (%). Em vermelho, estão representadas as medições em que a eficiência de nitrificação se mostrou menor ou igual a 90%.

Para verificação da ocorrência de nitrificação no reator, foram medidas as alcalinidades de entrada e saída do reator. Conforme visto no item 2.4.2 deste trabalho, uma característica do processo é o consumo de alcalinidade do meio reacional devido à formação de íons hidrogênio na reação. A Figura 4.2 mostra que, em todos os casos, houve redução de alcalinidade, ainda que barrilha estivesse sendo dosada no reator para garantia de alcalinidade no meio reacional, de forma a permitir as bactérias nitrificantes a exercerem sua função.

Em vermelho, assim como na Figura 4.1, foram destacados os pontos onde foram evidenciadas eficiências de nitrificação inferiores ou iguais a 90%. Os pontos marcados correspondem, respectivamente, aos conjuntos de pontos 1, 2, 3 e 4 listados anteriormente.

A formação dos íons hidrogênio, típica do processo de nitrificação, também pode ser evidenciada na Figura 4.3, que mostra a variação de pH entre entrada e saída do reator biológico. A expectativa, evidentemente, é de diminuição do pH, devido ao aumento da acidez do meio reacional. Entretanto, nos dias de operação 94 e 108, foi observado comportamento contrário, sem motivo aparente.

Após investigação, houve suspeita de que a limpeza da bombona de alimentação utilizando detergente, que passou a ser feita neste período do teste, possa ter afetado a análise de pH. Com a interrupção deste procedimento nas análises seguintes, a variação de pH voltou a mostrar a tendência de redução esperada.

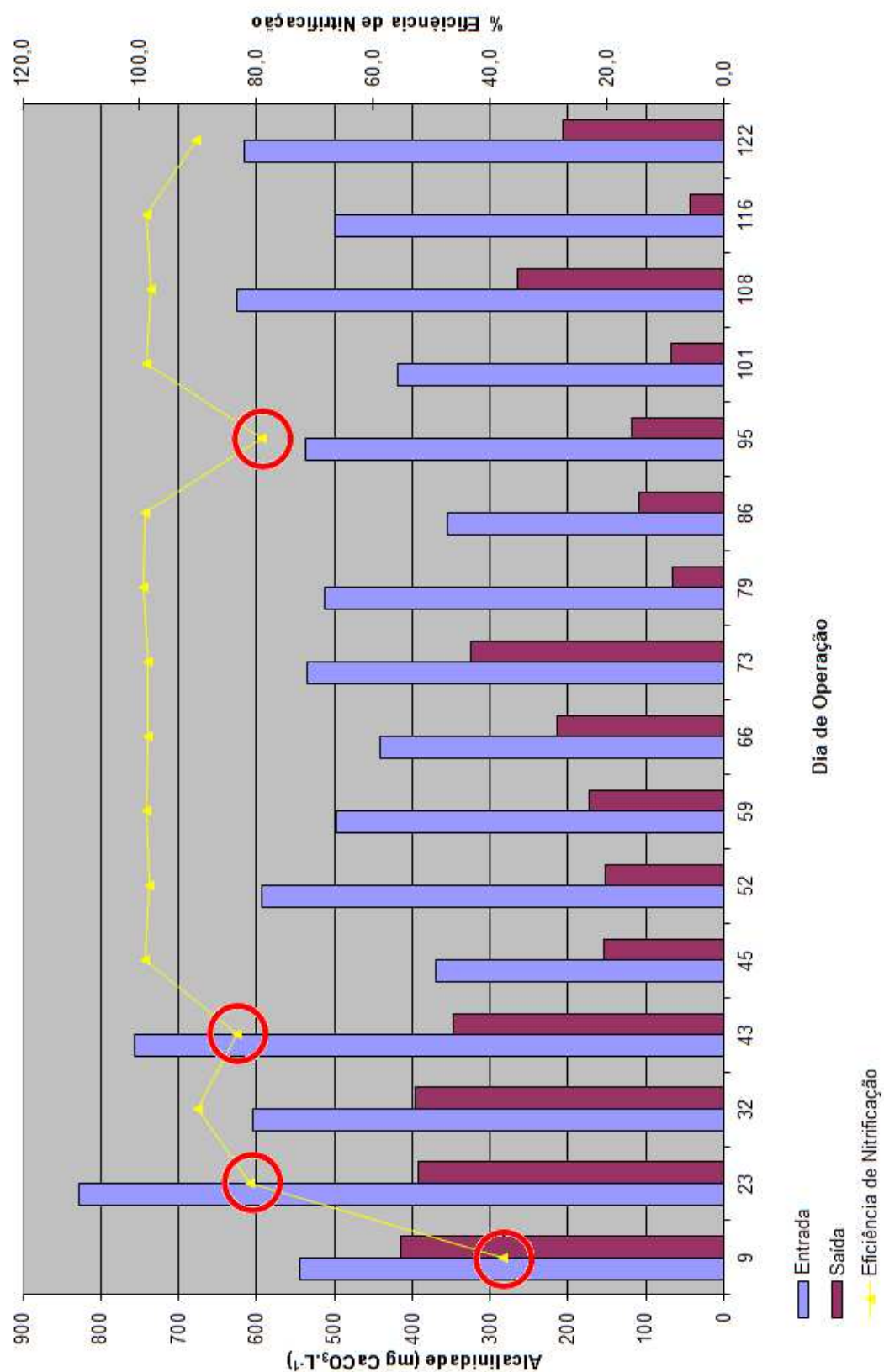


Figura 4.2. – Alcalinidade de Entrada e Saída do Reator ($\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) e Eficiência de Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%). Em vermelho, estão representadas as medições em que a eficiência de nitrificação se mostrou menor ou igual a 90%.

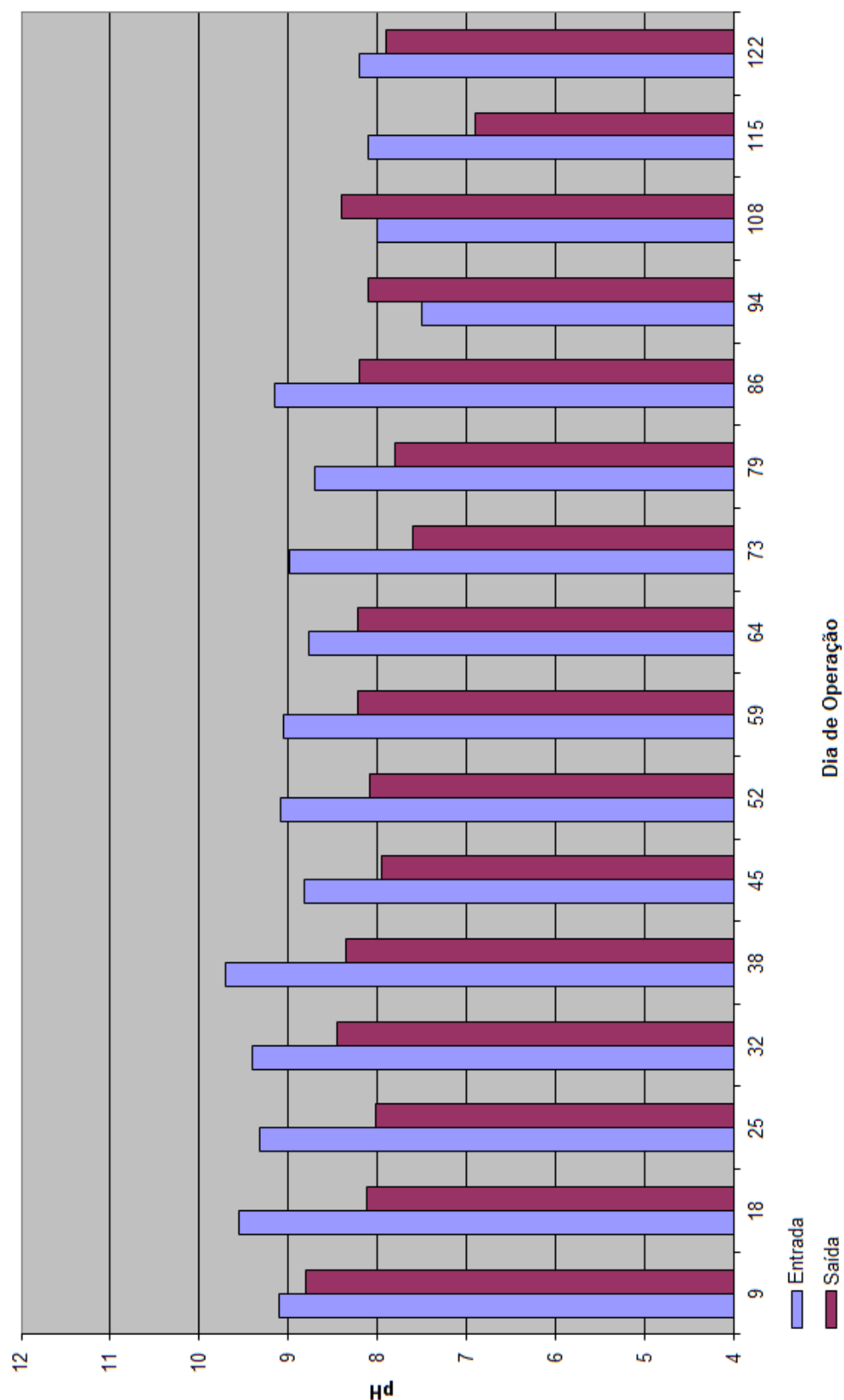


Figura 4.3. – pH de Entrada e Saída do Reator. Nas análises dos dias 94 e 108, foi evidenciado comportamento inesperado, com aumento do pH, provavelmente devido à interferência na análise causada pela limpeza da bombona de alimentação.

A avaliação da redução de DQO foi feita a partir da comparação dos resultados de entrada e saída desse parâmetro no reator. Conforme dados informados no Anexo B, até o 32º dia de operação da planta, foram evidenciadas reduções muito baixas. A Figura 4.4 mostra o comportamento da redução percentual de DQO ao longo da operação, sem os valores negativos plotados.

Os resultados da cromatografia dos dias 10 e 30 de operação, conforme Tabela 4.1, mostraram uma alta concentração de nitrito e uma baixa concentração de nitrato na saída do reator, um forte indicativo de nitrificação incompleta.

Tabela 4.1. – Concentrações de Nitrito e Nitrato na alimentação e na saída do reator

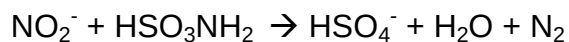
Dia de Operação	Dia 10		Dia 30		Dia 72	
	Entrada (mg.L ⁻¹)	Saída (mg.L ⁻¹)	Entrada (mg.L ⁻¹)	Saída (mg.L ⁻¹)	Entrada (mg.L ⁻¹)	Saída (mg.L ⁻¹)
Nitrito	13,9	72,5	0	146,2	0	0
Nitrato	17,2	20,6	10,3	17,5	2	159,7

O acúmulo de nitrito coincidiu com a redução da intensidade de aeração, após a instalação de um rotâmetro para medição da vazão de ar com escala limitada. Com o aumento da aeração, proporcionado pela remoção do rotâmetro, os resultados do 72º dia de operação mostram uma maior conversão de nitrito em nitrato, indicando nitrificação completa.

Neste mesmo período em que foi observado um aumento da DQO na saída, foram evidenciadas altas eficiências de remoção de todos os outros contaminantes, inclusive óleos e graxas (com exceção da primeira medição, que apresentou 10,3 mg.L⁻¹ na saída, os demais valores não ultrapassaram 1,0 mg.L⁻¹ na saída do reator) e fenóis (maior valor reportado na saída do reator: 0,14 mg.L⁻¹), mostrando que estava, de fato, havendo degradação de compostos orgânicos. Deste modo, suspeitou-se haver algum tipo de interferência na metodologia de análise de DQO.

O nitrito confere demanda química de oxigênio inorgânica. A alta concentração de nitrito explica a baixa remoção de DQO no primeiro mês de operação. Para eliminar a contribuição do nitrito, ácido sulfâmico (HSO₃NH₂) foi adicionado à amostra segundo recomendação do protocolo 5220-C do método

de análise de DQO (APHA, 2005). O ácido sulfâmico reduz o nitrito a nitrogênio molecular conforme reação a seguir:



Os resultados das análises de DQO dos dias 30 e 72 de operação da planta são apresentados na Tabela 4.2. A eficiência de remoção de DQO da amostra coletada no dia 30, eliminando-se a interferência do nitrito, é de 64%.

Tabela 4.2. – Resultados de DQO com adição de ácido sulfâmico, evidenciando o impacto da presença de nitrito nos resultados

Dia de Operação	Dia 30		Dia 72
Parâmetro	DQO	DQO (com ácido sulfâmico)	DQO (com ácido sulfâmico)
Entrada (mg.L ⁻¹)	343	343	214
Saída (mg.L ⁻¹)	289	123	107
Remoção (%)	15,8	64,2	50

Essa interferência do nitrito na análise de DQO afetou seriamente o gráfico de redução desse parâmetro, que apresentou muitas oscilações, conforme Figura 4.4. Em algumas análises, foram evidenciadas eficiências de redução de DQO negativas em função desse interferente (estes pontos não foram plotados).

Vale lembrar que a refinaria escolhida, pelo fato de utilizar petróleos pesados, gera efluentes com parcelas não-biodegradáveis da DQO relativamente altas, de modo que eram esperadas reduções baixas da DQO durante os testes, o que realmente ocorreu.

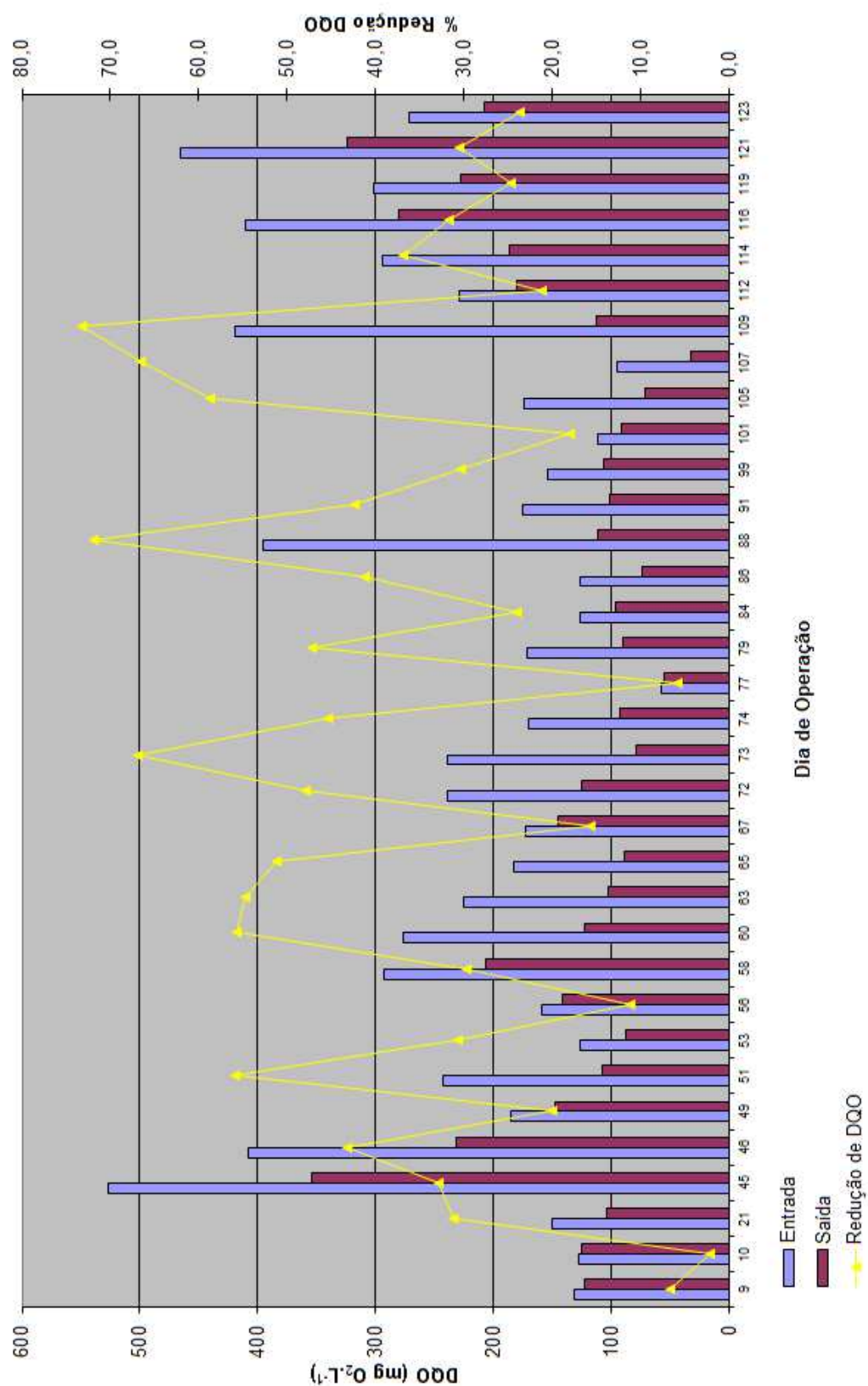


Figura 4.4. – Concentrações de Entrada e Saída de DQO no Reator (mg.L⁻¹) e Eficiência de Redução de DQO (%). Não foi possível evidenciar nenhuma tendência.

Além das avaliações supracitadas, mais dois tipos de inibição causados por contaminantes típicos presentes no efluente de refinarias foram estudados: por presença de óleos e graxas e pela presença de fenol. Como parte da carga da planta de teste era composta por drenagem de tanques de petróleo, um efluente que esteve em contato direto com o óleo, foi garantida a presença de óleos e graxas no reator biológico. As variações das concentrações de óleos e graxas com a eficiência de nitrificação estão plotadas na Figura 4.5.

A primeira medição, referente ao 18º dia de operação do MBBR, mostra que o sistema, em termos de eficiência de nitrificação, se comportou de forma robusta frente choques de carga de óleo. Mesmo em teores próximos de 100 mg.L⁻¹ (valor típico de um efluente tratado apenas em um Separador Água-Óleo do tipo API, de acordo com a experiência em refinarias já existentes), a planta conseguiu reduzir o contaminante a níveis próximos de 10 mg.L⁻¹, o que atenderia a Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) integralmente.

Nas demais medições, os teores de óleo na entrada foram sempre menores que 10 mg.L⁻¹, próximos aos valores encontrados tipicamente na saída de Flotadores a Ar Dissolvido em refinarias. É sempre desejável que o tratamento primário da ETDI lide quase que completamente com o óleo livre do efluente, mas a planta piloto demonstrou que possíveis choques de carga poderão não afetar a qualidade do efluente final, tanto em termos desse contaminante quanto em termos de nitrogênio amoniacal.

O ponto marcado em vermelho na Figura 4.5, onde houve eficiência de nitrificação abaixo de 90%, se refere ao conjunto de pontos 6, onde tal fato foi justificado por uma altíssima concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação da planta.

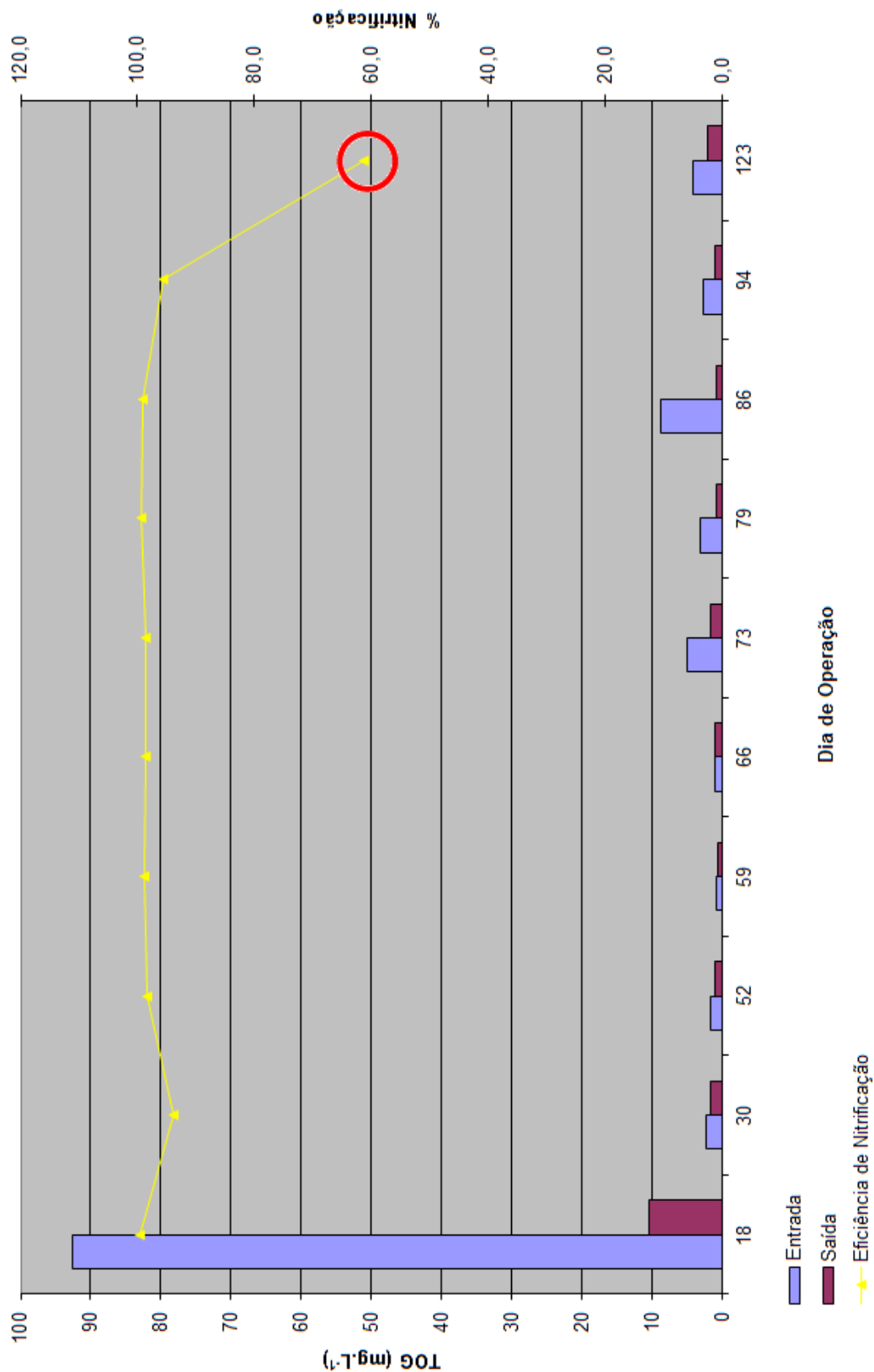


Figura 4.5. – Teor de Óleos e Graxas de Entrada e Saída do Reator (mg.L⁻¹) e Eficiência de Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%). Em vermelho, estão representadas as medições em que a eficiência de nitrificação se mostrou menor ou igual a 90%.

O fenol é um contaminante típico nas refinarias de petróleo pelo mundo, principalmente as que possuem processos de craqueamento visando produção de combustíveis como o Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e Coqueamento Retardado. A Figura 4.6 mostra as concentrações de fenol na entrada e na saída do reator, além da eficiência de nitrificação. No 29º dia de operação da planta, quando a alimentação do MBBR apresentou concentração de fenol de $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$, valor que vai de encontro ao valor mínimo para inibição reportado por Santiago (1997), foi evidenciada queda da eficiência de nitrificação de próximo de 99% até 76,5%, o que mostra claramente a tendência inibitória do fenol sobre as bactérias nitrificantes.

Ainda sobre a Figura 4.6, o segundo ponto destacado em vermelho representa um valor de eficiência de nitrificação de 61,3% motivado por uma altíssima concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação (215 mg.L^{-1}), aparentemente sem relação direta com a presença de fenol no reator.

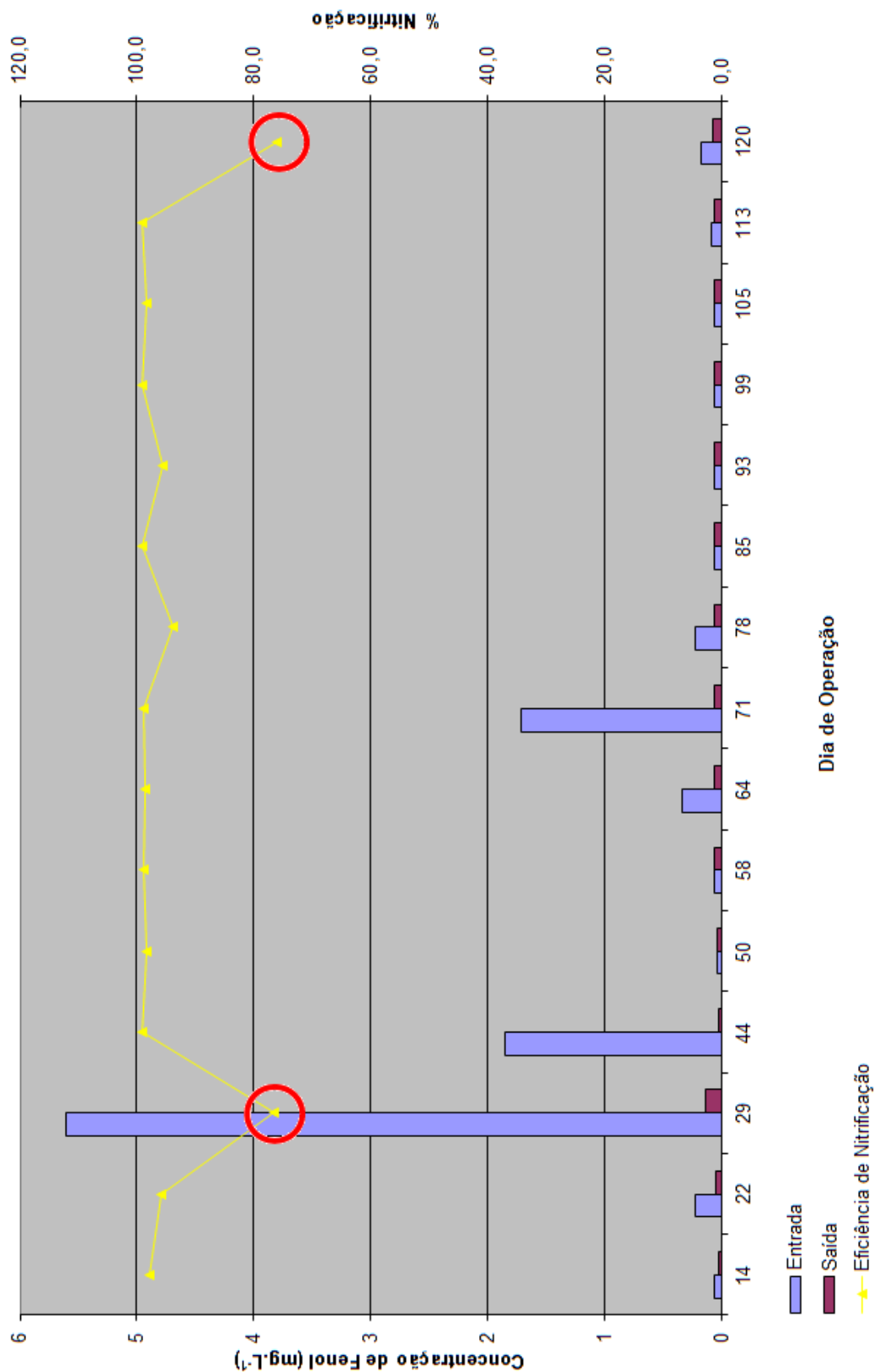


Figura 4.6. – Teor de Fenol de Entrada e Saída do Reator (mg.L^{-1}) e Eficiência de Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%). Em vermelho, estão representadas as medições em que a eficiência de nitrificação se mostrou menor ou igual a 90%.

4. CONCLUSÕES

O trabalho apresentado foi baseado na hipótese de que a tecnologia de tratamento biológico de efluentes *Moving Bed Biological Reactor* (MBBR), a partir do processo bioquímico de nitrificação, é capaz de reduzir a concentração de nitrogênio amoniacal em efluentes de refinarias de petróleo nacional, de forma a atender as legislações de padrões de descartes de efluentes em corpos hídricos em voga no Brasil.

Baseado em toda revisão bibliográfica deste trabalho, nos resultados experimentais obtidos, e nas discussões sobre os mesmos, foi possível concluir que:

- A tecnologia MBBR é absolutamente viável para o tratamento de efluentes de uma refinaria brasileira com alta concentração de nitrogênio amoniacal, principalmente no quesito nitrificação, atendendo as Resoluções CONAMA vigentes e possíveis atualizações da legislação estadual local, que apresenta tendência de aumento no rigor do limite de descarte de nitrogênio amoniacal.
- Além disso, a planta piloto se mostrou robusta frente a variações de carga contaminante, mantendo eficiências de nitrificação acima de 90% na maior parte do tempo (média de 93,1% de eficiência na conversão de nitrogênio amoniacal, com média de 2,3 mg.L⁻¹ deste contaminante na saída do reator, excluindo-se três pontos considerados *outliers*), o que atenderia até mesmo as legislações ambientais de descartes de efluentes mais restritivas.
- Foi evidenciada a nitrificação na planta piloto por meio de diversas observações como a diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal no efluente final, queda da alcalinidade e do pH do efluente após o reator. O pH de saída do reator, em média, se apresentou uma unidade de pH inferior ao de entrada, devido à formação de íons hidrônio, inerentes da nitrificação.
- Foram estudados os comportamentos do reator frente a altas cargas de amônia (inibição evidenciada em concentrações acima de 70 mg.L⁻¹ pode ter relação com a capacidade do próprio reator) e matéria orgânica

(observada inibição, entretanto o valor de DQO não foi conclusivo) e presença de inibidores típicos no efluente de refinarias, como óleos e graxas (não foi evidenciada queda de nitrificação mesmo com concentrações na alimentação na ordem de $92,5 \text{ mg.L}^{-1}$) e fenóis (inibição evidenciada em concentrações acima de 5 mg.L^{-1}).

- A prática experimental também evidenciou a necessidade de aeração adequada do reator, a fim de prover nitrificação total do efluente. A nitrificação parcial foi detectada a partir do aumento da DQO, causada pela presença dos íons nitrito. A recomendação é manter o reator com concentração de oxigênio dissolvido de pelo menos 3 mg.L^{-1} .
- A gestão dos efluentes na indústria é essencial para que esses parâmetros inibidores da nitrificação não atinjam valores que impactem na eficiência do reator biológico.

5. RECOMENDAÇÕES

O presente estudo motivou as seguintes recomendações para estudos futuros:

- Para melhor compreensão da sensibilidade do tratamento com o tipo de suporte utilizado, comparar resultados da planta utilizando suportes com diferentes superfícies específicas;
- Através de uma análise microscópica dos flocos biológicos separados no decantador secundário, avaliar se a utilização desse processo unitário é o ideal para a separação sólido-líquido, ou se outros processos, como a flotação, podem ser utilizados;
- Avaliar se as demais configurações do MBBR, como o BAS e o IFAS, possuem melhor eficiência de tratamento, principalmente quanto à nitrificação, em relação ao MBBR Puro, que foi a configuração utilizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M., MAGALHÃES, L., GURGEL, C. *Gerenciamento de resíduos sólidos perigosos: uma avaliação da gestão ambiental da borra oleosa na Petrobras/Lubnor*. Produto & Produção, v. 13, n. 3, pp. 75-93, 2012.
- AMORIM, Roberto da Silva. *Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo – Caso REPLAN*. 2005. 193f. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. *Perspectivas para o Desenvolvimento do Refino de Petróleo no Brasil*. 2002. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=2253>>. Acesso em 04/02/2014, 15:37:15.
- ANTHONISEN, A. C., LOEHR, R. C., PRAKASAM, T. B. S., SRINATH, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 48, n. 5, p. 835-852, 1976.
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21^a edição edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C., 2005.
- ARAUJO, Luiggia Girardi Bastos Reis de. *Avaliação da influência dos nutrientes metálicos nos processos de lodos ativados*. 187f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- AZEVEDO, C. A. L., KAYANO, C. A. S., ABREU, G. M. R., SALVESTRO, R. E. Reutilização de Efluentes Líquidos de uma Refinaria de Petróleo. 8^a Turma de Pós-Graduação em Controle da Poluição Ambiental. CENPAP, São José dos Campos, 225 p., 1999.
- BERNET, N., DANGCONG, P., DELGENÈS, J., MOLETTA, R. Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor. *Journal of Environmental Engineering*, v. 1, n. 127, p. 266-271, 2001.
- BEYCHOK, M. *Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants*. Londres, Inglaterra: John Wiley & Sons, 1967. 370p.
- BIODOS. BIODOS – Moving Bed Biofilm Reactor. Disponível em: <http://www.biodos.org/MBBR_01.htm>. Acesso em 18/06/2013, 16:30:00.
- BIOWATER. Biomedia da Biowater. Disponível em: <<http://www.biowatertechnology.com/br/tecnologia/biomedia/>>. Acesso em 20/09/2013, 15:00:00.

- BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias*. São Paulo: CETESB, 1993. 750p.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, mar. 2005.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução Nº 430, de 13 de Maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, n. 92, p. 89-98, mai. 2011.
- BRINDLE, K., STEPHENSON, T. The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 49, n. 6, pp. 601 – 610, 1996.
- BRITO, Ivana Regina Couto de. *Ecology of nitrification in oil refinery wastewater treatment systems*. 2009. 377f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – University of Newcastle, Newcastle, Inglaterra, 2009.
- CAMPOS, J., GARRIDO-FERNANDÉZ, J. M., MÉNDEZ, R., LEMA, J. M. Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresource Technology*, v. 68, n. 2, p. 141-148, 1999.
- CANZIANI, R., EMONDI, V., GARAVAGLIA, M., MALPEI, F., PASINETTI, E., BUTTIGLIERI, G. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill *leachate*. *Journal of Membrane Science*, n. 286, p. 202-212, 2006.
- CEARÁ (estado). Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Disponível em: <http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95>. Acesso em: 04 mar. 2015, 12:36:55.
- CERQUEIRA, A. C. Biorreator com Membranas. In: CURSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES, 2010, Rio de Janeiro. Apostila, Rio de Janeiro: Petrobras, 2010.
- CHEN, S., LING, J., BLANCHETON, J. Nitrification kinetics of biofilm as affected by Water quality factors. *Aquacultural Engineering*, n. 34, p.179-197, 2006.

- CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, n. 144, p. 577-584, 2006.
- CONAMA. O que é o CONAMA? Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 2 mai. 2013, 11:03:58.
- CORREA, Bruno Moraes. *Estudo sobre Hidrotratamento do Refino do Petróleo*. 36f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- DE BEER, D., VAN DEN HEUVEL, J. C., OTTENGRAF, S. P. P. Microelectrode Measurements of the Activity Distribution in Nitrifying Bacterial Aggregates. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, n. 2, p. 573-579, 1992.
- DEZOTTI, M., BASSIN, J. P., BILA, D. M. *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. 1ª Edição, Rio de Janeiro, Brasil: E-papers, 2008. 360p.
- DIEPOLDER, P., Is “zero discharges” realistic? *Hydrocarbon Processing*, v. 71, n.10. p. 129-131, out. 1992.
- DINÇER, A., KARGI, F. Salt inhibition kinetics in nitrification of synthetic saline wastewater. *Enzyme and Microbial Technology*, n. 28, p. 661-665, 2001.
- DONG, Z., LU, M., HUANG, W., XU, X. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *Journal of Hazard Materials*, v. 196, p. 123-130, 2011.
- DYREBORG, S., ARVIN, E. Inhibition of nitrification by creosote-contaminated water. *Water Research*, v. 29, n. 5, p. 1603–1606, 1995.
- ECKENFELDER, W. *Industrial Water Pollution Control*. Nova Iorque, Estados Unidos: McGraw-Hill, 1989. 400p.
- FAHIM, M., ALSAHHAFF, T., ELKILANI, A. *Introdução do Refino de Petróleo*. E-book. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 447p.
- FANG, H., CHOU, M., HUANG, C. Nitrification of Ammonia-Nitrogen in Refinery Wastewater. *Water Research*, v. 27, n. 12, p. 1761-1765, 1993.
- FIGUEROA, L., SILVERSTEIN, J. The effect of particulate organic matter on biofilm. *Water Environment Research*, v. 64, n. 5, p. 728–733, 1992.
- FIGUEROLA, E., ERIJMAN, L. Diversity of Nitrifying bacteria in a full-scale petroleum refinery wastewater treatment plant experiencing unstable nitrification. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, n. 1-3, p. 281–288, 2010.

- FITCH, M. W., MURPHY, J. B., SOWELL, S. S. Biological fixed-film systems. *Water Environment Research*, v. 71, n. 5, p. 638-656, 1999.
- FORD, D. L., CHURCHWELL, R. L., KACHTICK, J. W. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing of wastewaters. *Journal of Water Pollution Control Federation*, n. 52, p. 2726–2746, 1980.
- GIKAS, P. Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on - activated sludge and on other aerobic microorganisms: a review. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], v.159, [s. n.], p. 187-203, 2008.
- HALL, E. R., MURPHY, K. L. Sludge age and substrate effects on nitrification kinetics. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 57, n. 5, p. 413– 418, 1985.
- HARREMOES, P. Advanced Water Treatment as a Tool in Water Scarcity Management. Abstract. *Water Science & Technology*, v. 42, n. 12, p. 72-92, 2000. Disponível em: <<http://www.iwapublishing.com/template.cfm?name=iwaphome>>. Acesso em 04/06/2013, 18:00:33.
- HEM, L.J., RUSTEN, B., ØDEGAARD, H. Nitrification in a moving bed biofilm reactor. *Water Research*, v. 28, n. 6, p. 1425–1433, 1994.
- HENZE, M., HARRMOËS, P., LA COUR JANSES, J., ARVIN, E. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*. 3ª edição. Nova Iorque, Estados Unidos: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. 430p.
- HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M., EKAMA, G., BRDJANOVIC, D. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. 1ª edição. IWA Publishing, Londres, Inglaterra, 2008. 511p.
- HOANG, V., DELATOLLA, R., ABUJAMEL, T., MOTTAWEA, W., GADBOIS, A., LAFLAMME, E., STINTZI, A. Nitrifying moving bed biofilm reactor (MBBR) biofilm and biomass response to long term exposure to 1 °C. *Water Research*, v. 2014, n. 49, p. 215-224, 2013.
- HOCKENBURG, M., GRADY, C. Inhibition of nitrification effects of selected organic compounds. *Journal of Water Pollution Control Federation*, n. 49, p. 768 -777, 1977.
- IPIECA. *Petroleum Refining Water/Wastewater Use and Management – IPIECA Operations Best Practices Series*. Londres, Inglaterra, 2010. 60p.
- JONOU, S., VOSOUGHI, M., DAYLAMI, N. Study on nitrification and denitrification of high nitrogen and COD load wastewater in moving bed biofilm reactor. *Iranian Journal of Biotechnology*, v. 1, n. 2, p. 115-120, 2003.

- JULIASTUTI, S. R.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C.; BIXIO, D.; LODEWYCKX, E. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], B 100, [s. n.], p. 271-283, 2003.
- KELLY II, R. HENRIQUES, I., LOVE, N. Chemical inhibition of nitrification in activated sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 85, p. 683–694, 2004.
- KENARI, H., SARRAFZADEH, M., TAVAKOLI, O. An Investigation on the Nitrogen content of a Petroleum Refinery Wastewater and its Removal by Biological Treatment. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 7, n. 5, p. 391-394, 2010.
- KIM, Y., PARK, D., LEE, D., PARK, J. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 915–921, 2008.
- KIM, Y., PARK, H., CHO, K., PARK, J. Long term assessment of factors affecting nitrifying bacteria communities and N-removal in a full-scale biological process treating high strength hazardous wastewater. *Bioresource Technology*, v. 134, pp. 180–189, 2013.
- LAPARA, T.M., KONOPKA, A., NAKATSU, C., ALLEMAN, J.E. Thermophilic aerobic treatment of a synthetic wastewater in a membrane-coupled bioreactor. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 26, n. 4, p. 203–209, 2001.
- LAZAROVA, V., MANEM, J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Science & Technology*, v. 29, n. 10, pp. 2227-2245, 1995.
- LI, H., HAN, H., DU, M., WANG, W. Inhibition and recovery of nitrification in treating real coal gasification wastewater with moving bed biofilm reactor. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 4, p. 568–574, 2011.
- LING, J., CHEN, S. Impact of organic carbon on nitrification performance of different biofilters. *Aquacultural Engineering*, v. 33, n. 2, p. 150–162, 2005.
- MADONI, P. Sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analyses. *Water Research*, v.28, n.1, p.67-75, 1994.
- MADONI, P.; DAVOLI, D.; GORBI, G.; VESCOVI, L. Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. *Water Research*, v. 30, n. 1, p. 135-141, 1996.

- MANCUSO, P. C. S., SANTOS, H. F. *Reúso de Água*. 1ª edição. São Paulo: Manole, 2003. 576p.
- MARIANO, Jacqueline Barboza. *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. 2001. 289f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- MEIO FILTRANTE. Filtro Casca de Nozes - Solução para remoção de óleos da água. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=415>>. Acesso em: 12 out. 2014, 10:22:25.
- METCALF, E., EDDY, M. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4ª edição. Nova Iorque: McGraw Hill, 2003, 1819p.
- MICHAUD, L., BLANCHETON, J., BRUNI, V., PIEDRAHITA, R. Effect of particulate organic carbon on heterotrophic bacterial populations and nitrification efficiency in biological filters. *Aquacultural Engineering*, v. 34, n. 3, p. 224-233, 2006.
- MUELLER, J., WU, K., KACZMAREK, S. *Nitrification in refinery wastewater treatment*. In: 40th Industrial Waste Conference, West Lafayette, Estados Unidos. Proceedings of the 40th Industrial Waste Conference, Purdue University, p. 507 – 522, 1985.
- NEUFELD, R., GREENFIELD, J., RIEDER, B. Temperature, cyanide and phenolic nitrification inhibition. *Water Research*, v. 20, n. 5, p. 633–642, 1986.
- NICOLELLA, C., VAN LOOSDRECHT, M., HEIJNEN, J. Wastewater Treatment with particulate biofilm reactors. *Journal of Biotechnology*, v. 10, p. 1-33, 2000.
- NIKHITHA, P., SHIBU, K. *Removal of Phenol from Wastewater using Moving Bed Biofilm Reactor*. 10th National Conference on Technological Trends (NCTT09), n. 6-7, p. 24-27, 2009.
- NOGUEIRA, R., LAZAROVA, V., MANEM, J., MELO, L. Influence of dissolved oxygen on the nitrification kinetics in a circulating bed biofilm reactor. *Bioprocess Engineering*, n. 19, p. 441-449, 1998.
- NOVOTNIK, B., ZULIANI, T., SCANCAR, J., MILACIC, R. Inhibition of the nitrification process in activated sludge by trivalent and hexavalent chromium, and partitioning of hexavalent chromium between sludge compartments. *Journal Chemosphere*, n. 105, p. 87-94, 2014.
- ØDEGAARD, H., RUSTEN, B., WESTRUM, T. A new moving bed biofilm reactor – Applications and results. *Water Science and Technology*, v. 29, n. 10-11, p. 157–165, 1996.

- ØDEGAARD, H. *The Moving Bed Biofilm Reactor*. In: IGARASHI, T., WATANABE, Y., ASANO, T. TAMBO, N. *Water Environmental Engineering and Reuse of Water*. Hokkaido Press, p. 250–305, 1999.
- ØDEGAARD, H., GISVOLD, B., STRICKLAND, J. The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process. *Water Science and Technology*, v. 41, n 4–5, p. 383–391, 2000.
- ØDEGAARD, H. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. *Water Science and Technology*, v. 53, n. 9, p. 17-33, 2006.
- PEPPER, I. L., GERBA, C. P., BRUSSEAU, M. L. *Environmental and Pollution Science*. 2ª edição. Burlington, Estados Unidos : Academic Press, 2006. 450p.
- PETROBRAS. Refinarias: Conheça as Refinarias da Empresa – Petrobras. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/>>. Acesso em: 15 jun. 2013, 09:43:12.
- PROSSER, J.I. Autotrophic nitrification in bacteria. *Advances in Microbial Physiology*, n. 30, p. 125-181, 1989.
- RAMALHO, R. S. *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. 2ª edição. San Diego, Estados Unidos: Academic Press, 1983. 409p.
- RASMUSSEN, V. *The Kaldness Moving Bed biofilm process – an innovative solution to biological waste water treatment*. Kaldness Miljøteknologi AS, Noruega, 2011. 9p.
- ROSA, M. F., FURTADO, A. A. L., ALBUQUERQUE, R. T., LEITE, S. G. F., MEDRONHO, R. A. Biofilm Development and Ammonia Removal in the Nitrification of a Saline Wastewater. *Bioresource Technology*, n. 65, p. 135-138, 1998.
- SALVETTI, R., AZZELLINO, A., CANZIANI, R., BONOMO, L. Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors. *Water Research*, n. 40, p. 2981-2993, 2006.
- SANTIAGO, V. M. J. et al. *Nitrificação em biodisco*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz do Iguaçu. Anais do XIX Congresso Brasileiro de engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu: ABES, 1997. p. 958-970.
- SCHNEIDER, Elisângela Edila. *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*. 2010. 215f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

- SWAYER, J. Surface Waters: Ammonium is not Ammonia. Disponível em <<http://www.extension.iastate.edu/CropNews/2008/0421JohnSawyer.htm>>. Acesso em 04/04/2014, 15:05:30.
- SHORE, J., M'COY, W., GUNSCH, C., DESHUSSES, M. Application of a moving bed biofilm reactor for tertiary ammonia treatment in high temperature industrial wastewater. *Bioresource Technology*, v. 112, n. 2012, p. 51-60, 2012.
- SUDARNO, U., WINTER, J. GALLERT, C. Effect of varying salinity, temperature, ammonia and nitrous acid concentrations on nitrification of saline wastewater in fixed-bed reactors. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 5665–5673, 2011.
- UNESCO, *The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk*. Volume 1, Paris, França, UNESCO, 2012.
- VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. v. R. *O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações*. Campina Grande: epgraf, 1999. 472 p.
- VANPARYS B., BODELIER P., DE VOS P. Validation of the correct start codon of norX/nxrX and universality of the norAXB/nxrAXB gene cluster in Nitrobacter species. *Current Microbiology*, v. 53, p. 255-257, 2006.
- VEOLIA. “AnoxKaldnes Presentation”. Palestra apresentada na *Petrobras MBBR Workshop*, Rio de Janeiro, RJ, em dezembro de 2013.
- VEOLIA. “AnoxKaldnes™”. Disponível em: <<http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/mbbr/en/>>. Acesso em 07/05/2014, 23:07:08.
- VEOLIA. Veolia Water Technologies | AnoxKaldnes™ MBBR | Technical Details. Disponível em: <http://www.veoliawatertechnologies.com/mbbr/en/technical_details.htm>. Acesso em 27/10/2014, 13:10:00.
- VICTOR, Mario. *A batalha do petróleo brasileiro*. 1ª edição. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 1970. 405p.
- VIERO, Aline Furlanetto. *Avaliação do Desempenho de um Biorreator com Membranas Submersas para Tratamento de Efluente*. 2006. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- WILLERS, H., TEN HAVE, P. J. W., DERIKX, P. J. L., ARTS, M. W. Temperature-dependency of Nitrification and Required Anoxic Volume

for Denitrification in the Biological Treatment of Veal Calf Manure. *Bioresource Technology*, n. 43, p. 47-52, 1993.

- WOLFF, D., PAUL, E., COSTA, R. Influência do tipo de material suporte no desempenho de reatores biológicos de leito móvel na remoção de carbono e nitrificação de esgoto sanitário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, n. 2, p. 149-154, 2010.
- WOODARD, F. *Industrial Waste Treatment Handbook*. 2ª edição. Woburn, Estados Unidos: Butterworth–Heinemann, 2006. 518p.
- XIONG, X., HIRATA, M., TAKANASHI, H., LEE, M., HANO, T. Analysis of acclimation behavior against nitrification inhibitors in activated sludge processes. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 86, n. 2, p. 207–214, 1998.
- ZANG, S., WANG, Y., HE, W., WU, M., XING, M., YANG, J., GAO, N., PAN, M. Impacts of temperature and nitrifying community on nitrification kinetics in a moving-bed biofilm reactor treating polluted raw water. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, n. 2014, p. 242-250, 2013.
- ZANG, S., WANG, Y., HE, W., WU, M., XING, M., YANG, J., GAO, N., YIN, D. Responses of biofilm characteristics to variations in temperature and NH_4^+ -N loading in a moving-bed biofilm reactor treating micro-polluted raw water. *Bioresource Technology*, v. 131, n. 2013, p. 365-373, 2013.
- ZHU, S., CHEN, S. Effects of organic carbon on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering*, v. 25, n. 1, p. 1–11, 2001.

ANEXO A – LISTA DE REFERÊNCIAS DE MBBR DA ANOX KALDNES

Planta	País	Ano	Cargas	Volume do Reator (m ³)	Objetivos
Norsk Hydro Rafnes	Noruega	1998	230 kg DBO ₇ /d	85	Redução de DBO
Casco Products AB	Suécia	1998	58 kg TN/d	60	Pós-Desnitrificação
Exxon Chemicals	EUA	1998	13600 kg DBO ₅ /d	5000	Redução de DBO
Phillips Petroleum	EUA	1998	5450 kg DBO ₅ /d	1927	Redução de DBO
Samsung FC	Coréia do Sul	2000	8760 kg DBO ₇ /d	2800	Redução de DQO
Cosmo Oil Co. Ltd.	Japão	2001	740 kg DQO/d	336	Redução de DQO
SembCorp U.T.	Cingapura	2001	7600 kg DQO/d	1200	Redução de DQO
Nihon Kasei Co. Ltd	Japão	2003	-	-	Redução de DQO
Nanjing Chemical Ind. Park	China	2004	12500 kg DQO/d	2600	Redução de DQO
Idemitsu Kosan (Aichi)	Japão	2005	-	-	Redução de DQO
Sasol, Secunda	África do Sul	2005	6044 kg DBO/d	1294	Redução de DBO
Conoco-Phillips (Washington)	EUA	2005	1842 kg DBO/d	342	Redução de DBO
Luberzoil	EUA	2005	397 kg DBO/d	120	Redução de DBO
Conoco-Phillips (Whitegate)	Irlanda	2006	624 kg DBO/d	671	Redução de DBO
Valero - Ardmore	EUA	2006	1766 kg DBO/d 130 kg NH ₃ -N/d	5	Redução de DBO Nitrificação
Dhangdong Shanxian Chemicals Co. Ltd.	China	2007	6.456 kg DQO/d 486 kg NH ₃ -N/d	1317	Redução de DQO Nitrificação
Valero - St. Charles	EUA	2007	2334 kg DBO/d, 346 kg NH ₃ -N/d	2500	Redução de DBO Nitrificação

ANEXO B – RESULTADOS ANALÍTICOS

TRH (h)	Tempo (dias)	Tempo (Semanas)	Vazão (mL.h ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)			Carga DQO (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)		Amônia (mg.L ⁻¹)			Carga N-NH ₃ (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)		Condutividade (mS.cm ⁻¹)		Alcalinidade (mg.L ⁻¹)		pH		SST (mg.L ⁻¹)		Ssed (mg.L ⁻¹)	Fenóis (mg.L ⁻¹)		TOG (mg.L ⁻¹)	
				E	S	%Redução	E	Redução	E	S	%Remoção	E	Remoção	E	S	E	S	E	S	E	S	S	E	S	E	S
12	9	2	421,2	131	122	6,7	0,3	0	67	41,7	37,8	0,14	0,05	3,28	3,3	543,7	414,9	9,1	8,8							
	10		423	128	125	2,1																				
	11		380																			< 0,1	0,06	0,02		
12	14	3	380						44	0,907	97,9	0,08	0,08										0,06	0,02		
	15		429,9																							
	16		430						57	0,591	99,0	0,12	0,12									< 0,1				
	17		421	148	151	-2,0	0,3	0	64	0,593	99,1	0,13	0,13													
	18		420	145	148	-1,8	0,3	0	74	0,26	99,6	0,15	0,15	2,58	2,51			9,55	8,12	17,6	2,2				92,5	10,3
12	21	4	430	150	103	31,1	0,3	0,1	87	3,69	95,8	0,18	0,17													
	22		420																				> 0,22	0,05		
	23		420						69	13,1	81,0	0,14	0,1			828,4	392,9					< 0,1				
	24		421																							
	25		420						46	14,97	67,5	0,09	0,1	2,07	2,06			9,32	8,02	68	49					0,94
12	28	5	429	92	147	-60,8	0,2	-0,1	60	14,1	76,5	0,12	0,1													
	29		420																				5,6	0,14		

				DQO (mg.L ⁻¹)			Carga DQO (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)		Amônia (mg.L ⁻¹)			Carga N-NH ₃ (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)		Condutividade (mS.cm ⁻¹)		Alcalinidade (mg.L ⁻¹)		pH		SST (mg.L ⁻¹)		Ssed (mg.L ⁻¹)	Fenóis (mg.L ⁻¹)		TOG (mg.L ⁻¹)	
TRH (h)	Tempo (dias)	Tempo (Semanas)	Vazão (mL.h ⁻¹)	E	S	%Redução	E	Redução	E	S	%Remoção	E	Remoção	E	S	E	S	E	S	E	S	S	E	S	E	S
9	77	12	558	58	55	5,9	0,2	0	8	0,5	93,8	0,02	0													
	78		540																		0,3	> 0,22	< 0,06			
	79		540	172	91	47,2	0,4	0,2	71	0,5	99,3	0,18	0,2	1,81	1,76	512,6	66,23	8,7	7,8	2	46				3,05	0,71
	84	13	580	127	96	24,0	0,4	0,1	64	0,5	99,2	0,18	0,2													
	85		580						61	0,5	99,2	0,17	0,2										< 0,06	< 0,06		
6	86	13	840	126	74	41,3	0,5	0,2	56	0,5	99,1	0,23	0,2	1,89	1,96	353,9	107,9	9,16	8,21			0,5			8,7	0,73
	87		832,5																							
	88		840	395	111	71,9	1,6	1,1	28	0,5	98,2	0,11	0,1							260	30					
	91	14	820	175	101	42,3	0,7	0,3	11,1	0,5	95,5	0,04	0							67	113					
	92		840																							
	93		840	51	88	-71,8															6	< 0,06	< 0,06			
	94		840											1,82	1,84			7,5	8,1					2,67	1,01	
	95		820						2,4	0,5	79,2	0,01				537,4	118,8									
6	98	15																								
99	840		153	107	30,3	0,6	0,2	60,2	0,5	99,2	0,24	0,2										< 0,06	< 0,06			

[illegible]