

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Alan Pereira de Lima
Mariana Ferreira Nunes



TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES
OLEOSOS VISANDO À REMOÇÃO DE ÓLEOS E
GRAXAS EM REATORES DE LEITO FIXO

RIO DE JANEIRO

2024

Alan Pereira de Lima
Mariana Ferreira Nunes

TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES OLEOSOS VISANDO À REMOÇÃO
DE ÓLEOS E GRAXAS EM REATORES DE LEITO FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico e Químico Industrial.

Orientadores: João Paulo Bassin
Paula e Siqueira Lima

Rio de Janeiro

2024

Nunes, Mariana Ferreira; Lima, Alan Pereira de
Tratamento Biológico de Efluentes Oleosos Visando à Remoção de Óleos e
Graxas em Reatores de Leito Fixo / Mariana Ferreira Nunes, Alan Pereira de
Lima. – Rio de Janeiro, 2024. –
72 f.

Orientador: João Paulo Bassin.
Coorientadora: Paula e Siqueira Lima.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em
Química Industrial, 2024.

1. Água produzida. 2. Tratamento Biológico. 3. Biorreator. 4. Óleos e graxas. 5.
Tratamento de efluentes. I. Bassin, João Paulo, orient. II. Lima, Paula e Siqueira,
coorient. III. Título.

Alan Pereira de Lima
Mariana Ferreira Nunes

TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES OLEOSOS VISANDO À REMOÇÃO
DE ÓLEOS E GRAXAS EM REATORES DE LEITO FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico e Químico Industrial

Aprovado em 03 de dezembro de 2024.

João Paulo Bassin, Doutor, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Paula e Siqueira Lima, Doutora, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Isabelli Dias Bassin, Doutora, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Tássio Baêta Zille Gontijo, Mestre, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro
2024

AGRADECIMENTOS – ALAN PEREIRA DE LIMA

A realização deste trabalho só foi possível graças ao apoio de pessoas especiais, que estiveram ao meu lado durante toda essa jornada acadêmica. Primeiramente, aos meus pais, Elias Ricardo Pinheiro de Lima e Maria de Fátima Pereira de Lima, minha eterna gratidão por toda a educação, apoio, incentivo e força que me deram ao longo dos anos. Vocês foram e sempre serão a base de todas as minhas conquistas; sem vocês, nada disso seria possível.

Agradeço aos meus orientadores, João Paulo Bassin e Paula Siqueira Lima, por todo aprendizado, suporte e paciência. Suas orientações foram fundamentais para a realização deste trabalho, e o conhecimento transmitido ficará comigo para sempre.

Aos colegas do LabPol, minha sincera gratidão por toda a ajuda e pela disposição em colaborar sempre que precisei. A convivência com vocês foi enriquecedora e tornou esta etapa mais agradável e produtiva.

A todos os meus professores e à Escola de Química da UFRJ, agradeço por todo o conhecimento e experiência proporcionados ao longo dos anos. Cada lição aprendida foi essencial para minha formação acadêmica e pessoal.

Um agradecimento especial à minha dupla de trabalho, Mariana Ferreira Nunes, por estar ao meu lado nesta jornada. Sua parceria, apoio e colaboração foram essenciais para que chegássemos até aqui.

A todos os meus amigos, que estiveram ao meu lado nos momentos de estudo e também de descontração, meu muito obrigado. Obrigada por compartilharem momentos únicos e tornarem essa experiência ainda mais especial e marcante.

A Petrobras pelo auxílio financeiro, tornando possível a realização deste trabalho.

Por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade, meu mais sincero agradecimento. Esta vitória é de todos nós.

AGRADECIMENTOS – MARIANA FERREIRA NUNES

Gostaria de agradecer à toda a minha família, em especial à minha mãe Fátima Liz e ao meu pai Maurício, por todo o amor, apoio, incentivo, dedicação e investimento na minha criação e educação. Obrigada por sempre apoiarem minhas decisões e escolhas. Eu não teria chegado até aqui se não fosse por vocês. Ao meu irmão Vitor por todo apoio, amizade, paciência e parceria durante toda a minha vida não só acadêmica. A minha avó Vóssia (*in memorian*) por sempre ter acreditado em mim e ter investido nos meus estudos para que eu pudesse chegar à UFRJ. A minha avó Maria Adélia e meu avô Sylvio (*in memorian*) por sempre torcerem, apoiarem e acreditarem no meu potencial. À minha madrinha Helena e meu tio Wagner por todo o apoio, amor e por terem aberto a porta da casa deles para que eu pudesse ter um ambiente tranquilo para trabalhar e estudar quando precisei.

Aos meus orientadores Paula e Siqueira Lima e João Paulo Bassin por toda a dedicação, paciência e conhecimento compartilhado. Obrigada por todo o suporte, oportunidade e aprendizado.

Aos meus colegas (e ex colegas) de LabPol e LabBio, por todo conhecimento adquirido como também por tornarem essa trajetória mais leve, nossos horários de almoço e piadas de quinta série estarão sempre comigo. Gostaria de agradecer em especial ao Tássio, por todo o apoio não só dia a dia como também durante a elaboração desse trabalho. Obrigada por toda amizade, parceria e ajuda.

Aos meus (muitos) amigos dos mais variados ciclos que sempre estiveram ao meu lado, compartilhando alegrias e tristezas, me incentivando e me proporcionando momentos importantes e especiais.

Ao meu amigo e dupla de TCC Alan Lima por ter compartilhado comigo não só esse trabalho como também tantos outros momentos durante todos os anos de faculdade.

Aos membros da banca, obrigada pelo tempo dedicado, conhecimento compartilhado e pela disponibilidade.

À Petrobrás pelo incentivo por meio do projeto, fornecendo o auxílio financeiro para que fosse possível a realização deste trabalho.

Agradeço também a todos os meus professores e à Escola de Química da UFRJ por todo conhecimento transmitido ao longo dos últimos anos.

RESUMO

LIMA, Alan Pereira de; NUNES, Mariana Ferreira. Tratamento Biológico de Efluentes Oleosos Visando à Remoção de Óleos e Graxas em Reatores de Leito Fixo. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química e Química Industrial - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A água produzida (AP) é um resíduo associado à produção de petróleo, podendo conter poluentes como ácidos orgânicos, óleos e graxas, cujas concentrações variam entre plataformas produtoras. O teor de óleos e graxas (TOG) do efluente é um parâmetro crucial para o seu descarte, devendo estar em conformidade com as legislações locais. A adequação desses teores pode ser alcançada por meio de tratamentos físicos e químicos, os quais nem sempre são eficazes na redução dos valores-alvo, especialmente quando há elevada quantidade de óleos dissolvidos e dispersos na AP. Como resultado, a água inadequada gerada em ambientes marinhos é armazenada em tanques de drenagem, conhecidos como tanques *slop* para aguardar o seu transporte para estações em terra (*onshore*). Uma solução promissora para esse problema é o tratamento biológico, que apresenta capacidade de eliminar poluentes oleosos e não somente transferir para outra fase aquosa ou sólida. O presente estudo propõe-se a selecionar microrganismos capazes de reduzir o TOG presente na AP em condições anaeróbias para valores exigidos pela legislação brasileira. Para isso, reatores biológicos anaeróbios preenchidos com suporte *Aquaporousgel* (APG) foram testados para o tratamento da AP. O Reator 1 foi inoculado com lodo proveniente de estação de tratamento de efluentes salinos contendo óleos e graxas, enquanto o Reator 2 foi inoculado com a bactéria *Marinobacter nauticus*, conhecida por sua capacidade degradadora de alguns compostos orgânicos. Inicialmente, os reatores foram alimentados com AP sintética para simular o efluente contaminado e posteriormente com AP proveniente de plataformas reais. Os resultados mostraram que os reatores foram eficazes na remoção de TOG da AP sintética, alcançando 79% de eficiência no Reator 1 e 73% no Reator 2. Em relação à alimentação com AP real das plataformas, a redução de TOG foi de 48% no Reator 1 e 45% no Reator 2. A eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) para os reatores operando com AP sintética foi de 73% para o Reator 1 e 63% para o Reator 2 e de 35% e 42% para AP real respectivamente. Os reatores biológicos demonstraram ser eficazes na redução de TOG e DQO da AP, possibilitando o seu descarte em conformidade com a legislação ambiental.

Palavras-chave: Água produzida. Tratamento biológico. Biorreator. Óleos e graxas.

ABSTRACT

LIMA, Alan; NUNES, Mariana. **Tratamento Biológico de Efluentes Oleosos Visando à Remoção de Óleos e Graxas em Reatores de Leito Fixo.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química e Química Industrial - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Produced water (PW) is a byproduct of oil production that can contain various pollutants such as organic acids, oils and greases, with concentrations varying between production platforms. The total oil and grease (TOG) content in the effluent must meet local disposal regulations. Proper levels of TOG can be reached through physical and chemical processes, which are often insufficient, especially when the wastewater contains considerable dissolved and dispersed oils. Consequently, produced offshore is stored in slop tanks until it can be sent to onshore stations. Biological treatment emerges as a promising solution to this issue, capable of removing oily pollutants and not only transfer for a different solid or liquid phase. This study aims to select microorganisms capable of reducing TOG in PW to below 29 mg/L, as required by Brazilian legislation. Two 500 mL biological reactors filled with Aquaporousgel (APG) support for PW treatment were used. Reactor 1 was inoculated with sludge from a wastewater treatment plant, while Reactor 2 was inoculated with *Marinobacter nauticus* bacteria. Initially, synthetic PW simulating contaminated effluent was used to feed the organisms in the reactor, followed by PW from the platform. After 660 days of operation, microbial communities adapted to the reactor conditions, remained active during the test period. The reactors achieved significant TOG reduction: Reactor 1 reduced synthetic PW TOG by 79% and platform PW TOG by 48%, while Reactor 2 reduced synthetic PW TOG by 73% and platform PW TOG 45%. Chemical oxygen demand (COD) removal efficiencies were also notable, with Reactor 1 achieving 73% for synthetic water and 35% for platform PW, and Reactor 2 achieving 63% for synthetic wastewater and 41% for platform PW. As one can see, the selection and adaptation of microbial cells capable of treating PW for oil pollutants was successful. Overall, the biological reactor effectively reduced TOG and COD from synthetic and platform PW, ensure compliance with disposal regulations.

Keywords: Produced Water. Biological Treatment. Bioreactor. Oil and Grease.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 3.1 - Histórico e Previsão de Produção e Injeção de AP na Bacia de Campos (Petrobras, 2007).</i>	19
<i>Figura 3.2 - Fluxograma do sistema utilizado para tratamento de água produzida em ambiente offshore. Fonte: elaboração própria</i>	25
<i>Figura 3.3 - Ilustração do ciclo de crescimento de um biofilme por uma única bactéria em uma superfície sólida. Adaptado de SHARMA et al., 2023.</i>	30
<i>Figura 3.4 - Exemplos de suporte: Mutag biochip (a), Biobob (b), APG (c).</i>	32
<i>Figura 4.1 - Biorreatores anaeróbios para a seleção de microrganismos degradadores de óleo.</i>	34
<i>Figura 4.2 - Condições de estipuladas aos reatores 1 e 2 durante o período de aclimatação e de operação contínua.</i>	35
<i>Figura 4.3 - Testes de biodegradação de células isoladas dos reatores.</i>	39
<i>Figura 5.1 - TOG de entrada e de saída dos reatores 1 e 2 durante todo período de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.</i>	46
<i>Figura 5.2 - Eficiência de redução de TOG apresentada pelos reatores durante o tempo de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.</i>	47
<i>Figura 5.3 - DQO de entrada e saída dos reatores durante o tempo de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.</i>	51
<i>Figura 5.4 - Eficiência de remoção de DQO apresentada pelos reatores durante o tempo de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.</i>	52
<i>Figura 5.5 - Concentração de nitrato na entrada e na saída dos reatores 1 e 2 durante todo período de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.</i>	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Compostos presentes na água produzida.	21
Tabela 3.2 - Parâmetros da água produzida.	23
Tabela 4.1 - Composição do efluente sintético.	36
Tabela 4.2 - Composição da solução de micronutrientes.	37
Tabela 5.1 - Parâmetros físico-químicos do efluente real P1.	44
Tabela 5.2 - Valores de TOG de entrada e saída dos reatores 1 e 2 no regime 2.	49
Tabela 5.3 - DQO de entrada e saída dos reatores 1 e 2 no regime 2.	54
Tabela 5.4 - Concentração de nitrato na entrada e saída dos reatores 1 e 2 no regime 2. ..	56
Tabela 5.5 - Teor de SST, SSV e SSF dentro dos Reatores 1 e 2 durante os regimes 1 e 2. ...	57
Tabela 5.6 - Condições experimentais dos testes de biodegradação.	58
Tabela 5.7 - Valores de TOG inicial e final no teste de biodegradação do Reator 1.	58
Tabela 5.8 - Valores de TOG inicial e final no teste de biodegradação do Reator 2.	59
Tabela 5.9 - Valores de DQO inicial e final no teste de biodegradação das células do Reator 1.	60
Tabela 5.10 - Valores de DQO inicial e final no teste de biodegradação das células do Reator 2.	60
Tabela 5.11 - Valores de nitrato inicial e final no teste de biodegradação das células do Reator 1.	61
Tabela 5.12 - Valores de nitrato inicial e final no teste de biodegradação das células das células Reator 2.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos
AN	Ácidos Naftênicos
ANP	Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis.
AP	Água Produzida
APG	<i>Aquaporousgel</i>
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CMM	Culturas Microbianas Mistas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido Etileno Diamino Tetracético
ETE	Estações de Tratamento de Efluentes
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
HPA	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
MRON	Materiais Radioativos de Ocorrência Natural
O&G	Óleos e Graxas
RSB	Reatores Sequenciais em Batelada
SAnBR	Reator Sequencial de Batelada Anóxico
SGB	Serviço Geológico Brasileiro
SPE	Substâncias Poliméricas Extracelulares
SD	Sólidos Dissolvidos
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SF	Sólidos Fixos
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TEBAR	Terminal Marítimo Almirante Barroso

TOG Teor de Óleos e Graxas

TRH Tempo de Retenção Hidráulica

UASB Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UAnFB Biorreator de leito fixo anóxico ascendente

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVO	18
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	ÁGUA PRODUZIDA.....	19
3.2.	TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA	23
3.3.	TRATAMENTO BIOLÓGICO	26
3.4.	TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS	26
3.5.	MICRORGANISMOS ANAERÓBIOS	28
3.6.	BIORREATORES	29
3.7.	BIORREATOR DE BIOMASSA ADERIDA EM LEITO FIXO	31
4.	METODOLOGIA.....	34
4.1.	SISTEMA OPERACIONAL	34
4.2.	EFLUENTE SINTÉTICO	35
4.3.	EFLUENTE REAL.....	36
4.4.	MONITORAMENTO DOS REATORES.....	37
4.5.	METODOLOGIA ANALÍTICA	39
4.5.1.	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	39
4.5.2.	Teor de óleos e graxas (TOG).....	40
4.5.3.	Teor de Sólidos.....	41
4.5.4.	Nitrato (NO_3^-).....	42
4.5.5.	Nitrito (NO_2^-).....	42
4.5.6.	Nitrogênio Ammoniacal.....	42
4.5.7.	Fósforo	43
4.5.8.	Salinidade.....	43
4.6.	TESTE DE BIODEGRADAÇÃO	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL	44
5.2.	AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)	45
5.3.	REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA (DQO)	50

5.4.	REMOÇÃO DE NITRATO	55
5.5.	TEOR DE SÓLIDOS.....	57
5.6.	TESTE DE BIODEGRADAÇÃO	58
6.	CONCLUSÕES.....	62
7.	REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial cresce a cada ano. O petróleo é um produto chave nesse setor, de tal forma que essa indústria desempenha um papel relevante para as questões econômicas e políticas dos países. De acordo com a Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos (AIE), a demanda de petróleo mundial em 2023 ultrapassou os 100 milhões de barris por dia (AIE, 2024). No Brasil, as atividades petrolíferas ganharam mais força e destaque após a descoberta de novos campos em camadas pré-sal em 2007, o que permitiu dobrar o quantitativo das reservas do país. A descoberta das novas reservas brasileiras fortaleceu a economia, colocando o país em uma posição de destaque frente aos produtores de petróleo (SGB, 2014). Em 2022, a produção de petróleo do Brasil correspondia a 4% da produção mundial, o que colocou o país como o 9º maior produtor em escala global (IBP, 2023). No ano seguinte, a produção teve um aumento de aproximadamente 12,6%, o que equivale a 3,4 milhões de barris de petróleo produzidos por dia, atingindo o recorde histórico (ANP, 2023).

Com o aumento na exploração mundial de petróleo nos últimos anos, o consumo deste produto também cresceu, tornando-se equivalente à produção, o que impõe uma pressão constante no setor. Assim como em outras atividades industriais, a indústria petrolífera gera resíduos e coprodutos durante suas operações. A água produzida (AP) é um dos efluentes extraídos do assoalho oceânico juntamente com o óleo. A AP é composta não apenas pela água naturalmente aprisionada nos poços, mas também pela água injetada no reservatório e pela água utilizada nas etapas de beneficiamento do óleo. O volume e a composição desse efluente podem variar de acordo com as características geológicas do poço, o tempo de exploração do reservatório e as técnicas de beneficiamento utilizadas. Portanto, as características dessa água podem variar de plataforma para plataforma (THOMAS, 2004).

A composição da AP é bastante complexa, contendo diversos materiais e compostos solúveis e insolúveis. A fração insolúvel pode ser constituída por partículas rochosas, materiais corroídos de equipamentos e canos, bactérias, hidrocarbonetos, entre outros. Quanto à fração solúvel, são encontrados metais, íons minerais, ácidos naftênicos, benzeno, tolueno e outras substâncias (OJAGH *et al.*, 2020). A AP, por ser principalmente água do mar, geralmente apresenta teores de salinidade superiores a 32 gCl⁻/L (SANTOS *et al.*, 2022). O manejo adequado desse resíduo é crucial, pois entre os compostos associados a ele podem estar diversas substâncias tóxicas e poluentes para os seres vivos. Portanto, seu descarte deve ser realizado sem prejudicar o meio ambiente.

O destino dos efluentes gerados em plataformas normalmente é o despejo no mar, mas para tal é necessário tratamento adequado. O óleo nesse efluente é de grande preocupação devido aos seus efeitos tóxicos em organismos marinhos. Essas moléculas podem existir na forma livre, dispersas, estabilizadas em emulsões ou solubilizadas, e devem ser removidas da água para evitar impactos ambientais (MIADONYE & AMADU, 2023). O seu tratamento consiste na separação da fase aquosa da fase orgânica através de métodos físicos, como hidrociclonagem, flotação, decantação, etc. Os métodos mais utilizados aproveitam da diferença de gravidade e densidade entre as partículas e o meio sendo altamente eficazes na remoção de óleo livre. No entanto, a fração de óleo emulsionado e dissolvido está estabilizada em gotículas menores que 20 µm (MOTTA, 2013). A eficiência desses processos na separação dessas pequenas gotículas é bastante limitada, além de requerer áreas consideráveis de implantação, gastos de energia e geração de novos resíduos. Dependendo do tipo de efluente, a fração solúvel e/ou dispersa pode representar uma quantidade significativa que não é adequada para descarte. Portanto, o tratamento desses resíduos em ambientes marinhos torna-se um desafio maior, uma vez que as plataformas oferecem limitações como pequena área disponível, dificultando a implantação de novos sistemas e de armazenamento de resíduos.

O tratamento biológico é amplamente utilizado em terra para o tratamento da AP. Estações de tratamento de efluentes (ETE) com lodo ativado são utilizadas para reduzir as frações emulsionadas e dissolvidas de óleos e graxas (O&G) presentes nos efluentes, como a ETE do Terminal Marítimo Almirante Barroso (TEBAR). No entanto, transportar grandes quantidades de AP das plataformas para as ETEs pode ser bastante dispendioso. Além disso, o tratamento em terra está sujeito a legislações mais rigorosas em comparação aos ambientes marinhos. É necessário não apenas que a quantidade de O&G seja adequada, mas também que os níveis de nitrogênio, fósforo e amônia estejam dentro dos limites regulamentares. Esse mesmo conceito de tratamento biológico pode ser aplicado diretamente nas plataformas para garantir que os efluentes atendam aos critérios necessários para o descarte ambientalmente seguro (AHMADUN *et al.*, 2009).

Conforme mencionado anteriormente, a AP apresenta altos níveis de salinidade (superior a 32 gCl⁻/L), os quais podem desnaturalizar enzimas celulares, romper estruturas celulares e desidratar organismos (LIN *et al.*, 1998). Por essa razão, a busca por bactérias halotolerantes capazes de degradar o óleo presente na AP é de grande interesse tecnológico. Outro desafio relevante é o manejo do lodo excessivo, o qual muitas vezes não pode ser adequadamente disposto em plataformas. Além disso, o baixo teor de oxigênio dissolvido (menor que 1 mgO₂/L) em áreas mais profundas dos tanques *slop*, tanque de grandes volumes

onde a água inadequada é armazenada para posterior envio à ETEs, também é um obstáculo a ser superado. Portanto, os microrganismos de interesse devem ser capazes de sobreviver a essas condições de oxigenação. Bactérias facultativas seriam capazes de atuar em todo volume do tanque *slop* e têm seu crescimento limitado em condições de anaerobiose, o que reduz significativamente a geração de lodo.

Nesse contexto, é crucial aprimorar essa tecnologia para viabilizar o tratamento da AP, especialmente focando na remoção da fração dissolvida de óleo, em condições de pouca oxigenação e alta salinidade (superior a 32 gCl⁻/L). Este estudo teve como objetivo remover óleos e graxas da AP em biorreatores de leito fixo de forma contínua, selecionando microrganismos capazes de tolerar as condições impostas. Esses microrganismos selecionados podem ser utilizados no tratamento de AP em plataformas tanto em uma solução biotecnológica adicionada aos tanques *slops*, quanto em uma tecnologia de biorreatores anaeróbios acoplados a esses tanques. A eficiência da biodegradação foi avaliada para verificar a viabilidade dessa tecnologia.

2. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento de água produzida sintética e real em biorreatores contínuos de leito fixo visando a remoção de óleos e graxas.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar efluentes reais provenientes da indústria de petróleo para avaliar sua composição físico-química;
- Aclimatar e selecionar microrganismos às condições de baixa oxigenação e alta salinidade existentes nos tanques *slop*;
- Avaliar a capacidade de degradação de óleos e graxas presentes em efluentes sintético e reais em biorreatores de leito fixo;
- Comparar o desempenho de diferentes culturas microbianas na degradação de óleo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ÁGUA PRODUZIDA

A exploração petrolífera em áreas marinhas tem se intensificado nos últimos anos devido à alta demanda energética global. Durante o processo de extração, diversos resíduos são gerados, sendo a água produzida o mais impactante em termos de volume. A água produzida consiste principalmente de água do mar que foi naturalmente represada nos reservatórios durante o processo de formação do petróleo. Durante a produção, essa água é extraída junto com o óleo e trazida para a superfície (NEFF *et al.*, 2011). Essa corrente de produção é composta por uma fase aquosa e outra orgânica. A proporção entre a AP e óleo na produção de um poço varia ao longo de sua vida. No início, o volume de água removido é baixo comparado ao de óleo. Entretanto, com o decorrer dos anos de exploração, essa proporção aumenta abruptamente, chegando próximo a 100% em volume ao fim da vida econômica dos poços (THOMAS, 2004). A Figura 3.1 apresenta os volumes de AP e óleo extraídos da bacia de Campos ao longo dos anos e demonstra a proporção de produção óleo:água nos reservatórios.

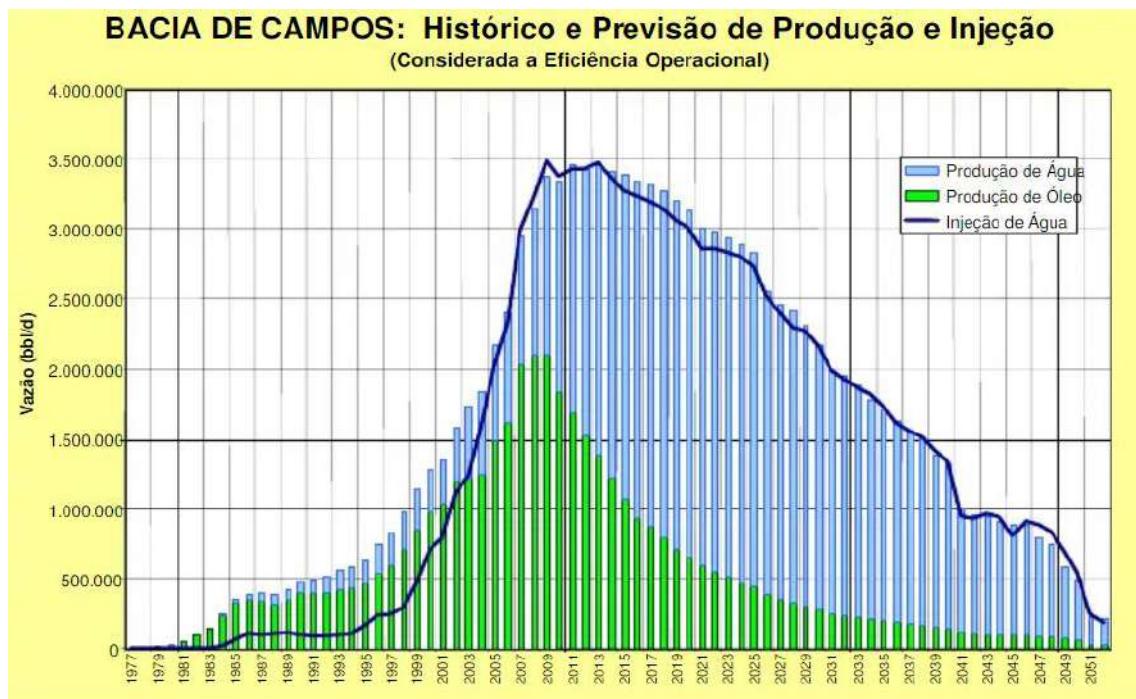


Figura 3.1 - Histórico e Previsão de Produção e Injeção de AP na Bacia de Campos (Petrobras, 2007).

A retirada de petróleo causa uma redução na pressão interna do poço, logo o seu fluxo acaba sendo reduzido. A fim de manter a produtividade, a água produzida é reinjetada nos poços. Além disso, o excesso de efluente que não é injetado é descartado no oceano. A intensificação dessas práticas tem ocorrido devido ao aumento das atividades petrolíferas. Uma vez que a AP apresenta em sua composição compostos poluentes, a reinjeção ou descarte sem o devido tratamento podem contribuir com a poluição marinha (CORREIA & BEZERRA, 2015).

A composição da AP varia de acordo com o tipo de reservatório em que se encontra, assim como com a sua localização geográfica, características de formação geológica e o tipo de hidrocarboneto produzido (NASIRI & JAFARI, 2017). Os principais poluentes presentes na AP são compostos orgânicos. A presença dessas substâncias na fase aquosa se deve ao prolongado tempo de contato com o óleo nos reservatórios. Além disso, o processamento aplicado em plataforma para extração do óleo pode promover a dispersão e quebra em gotículas do óleo em água. Assim, o óleo presente na água pode ser classificado em três categorias com base no tamanho das partículas:

- **Livre:** Consiste em óleos dispersos sob a forma de gotas com diâmetros acima de 100 μm . Esta fração é composta por hidrocarbonetos pouco solúveis, como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) com mais de 4 anéis, fenóis de cadeia com mais de 9 carbonos e parafinas. Separadores gravitacionais são altamente eficazes na remoção do óleo livre da solução aquosa, alcançando eficiências superiores a 99% (MOTTA, 2013).
- **Disperso:** São óleos dispersos na forma de gotículas com diâmetros variando entre 15 e 150 μm . Esses hidrocarbonetos estão estabilizados na fase aquosa devido ao seu pequeno tamanho de gota. A separação dessa fração pode ser eficientemente realizada por hidrociclonagem (MOTTA, 2013).
- **Emulsionado e Dissolvido:** As partículas desta fração possuem diâmetros inferiores a 15 μm . Os compostos mais comuns nesta fase incluem benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), ácidos naftênicos, fenóis com menos de 9 carbonos e HPA com menos de 4 anéis (MOTTA, 2013). Devido à alta estabilidade na fase aquosa, as técnicas convencionais de tratamento em plataformas apresentam eficiências de separação inferiores em comparação com as outras frações.

O petróleo é inicialmente processado na plataforma de exploração, onde ocorre a separação das fases orgânica e aquosa. Este processo remove mais de 99% do óleo livre presente, além de partículas sólidas e gases. Entretanto, a fase aquosa ainda pode conter frações de óleo emulsionado e dissolvido. Essas frações remanescentes requerem tratamentos específicos para sua remoção de maneira eficiente.

Após o tratamento inicial e a remoção do óleo livre, a AP ainda apresenta uma mistura altamente complexa de diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Compostos fenólicos, ácidos carboxílicos, naftênicos, BTEX e HPA são encontrados na fase aquosa, enquanto a fase livre é composta predominantemente por n-alcanos. Quanto aos compostos inorgânicos, a AP contém metais, íons minerais, sais e materiais radioativos de ocorrência natural (MRON) (OJAGH *et al.*, 2020). Os valores típicos dos compostos encontrados para a AP estão apresentados na Tabela 3.1 (LIU *et. al.*, 2021).

Tabela 3.1 - Compostos presentes na água produzida.

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
Cálcio (Ca)	13	74,000	Cloro (Cl)	46,100	250,000
Sódio (Na)	132	150,000	Sulfato (SO_4^{2-})	210	15,000
Bromo (Br)	46	1200	Carbonato (CO_3^{2-})	30	450
Potássio (K)	24	4300	Bicarbonato (HCO_3^-)	77	15,000
Magnésio (Mg)	8	6000	Sulfito (SO_3^{2-})	/	10
Ferro (Fe)	<0.1	100	Nitrogênio Amoniacial	10	300
Alumínio (Al)	310	410	Chumbo (Pb)	0.002	8.8
Boro (B)	5	95	Estrôncio (Sr)	0.02	6250
Bário (Ba)	1.3	850	Titanio (Ti)	<0.01	0.7
Cádmio (Cd)	<0.005	0.2	Zinco (Zn)	0.01	35
Cromo (Cr)	0.02	1.1	Arsênio (As)	<0.005	0.3
Cobre (Cu)	<0.002	1.5	Mercúrio (Hg)	<0.001	0.002
Lítio (Li)	3	50	Prata (Ag)	<0.001	0.15
Manganês (Mn)	<0.004	175	Berílio (Be)	<0.001	0.004
Total BTEX	0.73	24.1	C3-dibenzotiofenos	0.003	0.089
Benzeno	0.032	14.97	Fluoreno	0.0041	0.067
Tolueno	0.058	5.86	Acenafteno	0.0003	0.015
Etil Benzeno	0.086	0.57	Criseno	0.0006	0.015
m- xileno	0.258	1.29	Fenóis	0.009	23

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
p- xileno	0.074	0.34	Ácidos Orgânicos Totais	0.001	10,000
o- xileno	0.221	1.06	Ácido fórmico	26	584
Naftaleno	0.194	0.841	Ácido acético	8	5735
C1- naftalenos	0.309	2.9	Ácido propanóico	36	98
C2- naftalenos	0.145	3.21	Ácido butanóico	-	46
C3- naftalenos	0.056	2.08	Ácido pentanóico	-	33
Fenantreno	0.009	0.11	Ácido oxálico	-	495
C1-fenantreno	0.017	0.32	Ácido malônico	-	1540
C2-fenantreno	0.014	0.365	Ácidos alifáticos	1.8	120
C3-fenantreno	0.009	0.27	Ácido benzólico	0.13	16
Dibenzotiofeno	0.001	0.023	C1-ácido benzólico	0.089	16
C1-dibenzotiofeno	0.006	0.103	C2-ácido benzólico	0.043	3.8
C2-dibenzotiofeno	0.004	0.12			

Os ácidos naftênicos (AN) são um dos poluentes presentes na fase solúvel ou emulsificada com considerável toxicidade para peixes, animais e plantas devido a sua característica surfactante. Eles são encontrados em óleos biodegradados, pesados e em AP geradas no processo de extração. Esses compostos são uma classe de ácidos carboxílicos saturados, predominantemente monocarboxílicos, constituídos de um ou mais anéis fundidos de ciclopentano e/ou ciclo-hexano, podendo ou não ser alquilados. Os ácidos acíclicos também fazem parte desse grupo, tal como ácidos dicarboxílicos ou ácidos contendo anéis aromáticos, que podem estar presentes em pequenas quantidades (GRUBER *et al.*, 2012). Os AN representam um grande problema para o refino e craqueamento do petróleo, uma vez que apresenta efeito corrosivo em linhas de transferência de massa e calor, nas seções de entrada e refluxo de colunas, além de condensadores na área de destilação das refinarias. (GRUBER *et al.*, 2012).

A Tabela 3.2 apresenta os valores médios para os principais parâmetros da AP (NASIRI e JAFARI, 2017; LIU *et. al.*, 2021). O teor de óleos e graxas (TOG) é o parâmetro que quantifica os óleos e graxas presente na AP. Como pode ser observado, o TOG apresenta uma grande variação entre as águas sendo encontrado valores entre 2-565 mg/L. A salinidade da água também é um parâmetro que deve ser observado, uma vez que pode chegar a valores maiores que 300 g/L. Com relação a matéria orgânica presente, os parâmetros de demanda química de

oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) são as principais referências de análise, podendo apresentar valores típicos entre 1220-2600 mg/L e 0-1500 mg/L, respectivamente.

Tabela 3.2 - Parâmetros da água produzida.

Parâmetros	Mínimo	Máximo
Densidade (kg/m ³)	1014	1140
Tensão Superficial (dyn/cm)	43	78
Condutividade (μS/cm)	4200	58,600
Salinidade (mg/L)	1000	>300.000
Teor de óleo e graxas (mg/L)	2	565
Carbono Orgânico Total (mg/L)	—	1500
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	1220	2600
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	1,2	1000
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	100	400.000
pH	4,3	10
Fenóis (mg/L)	0,009	23
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	10	300
Cloreto (mg/L)	80	200.000
Bicarbonato (HCO ₃ [−]) (mg/L)	77	15.000
Sulfato (SO ₄ ^{2−}) (mg/L)	2	15.000

3.2. TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Como relatado no tópico anterior, a AP pode apresentar salinidade superior a 300 g/L, conter toxinas, metais e MRONs, além de consideráveis teores de O&G e outras matérias orgânicas na sua composição (FARAG; HARPER, 2014). Sendo assim, o descarte desse efluente sem o devido tratamento pode afetar as espécies locais. Ao entrar em contato com o ser humano, a AP pode causar problemas como doenças de pele e irritações e caso seja ingerida, intoxicações graves. O tratamento desse resíduo previamente ao seu descarte, a fim de minimizar o seu impacto ao meio ambiente, deve ser realizado adequando-se aos requisitos exigidos pela legislação ambiental.

No Brasil, a legislação que prevê o descarte de efluentes oleosos em ambientes marinhos é determinada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A resolução n° 393 do CONAMA determina que o TOG médio mensal máximo em águas destinadas ao descarte em corpos hídricos em ambiente *offshore* é de 29 mg/L (CONAMA, 2007). Com relação às águas

utilizadas para injeção em poços de petróleo, o TOG máximo permitido é de 5 mg/L. O valor mais restritivo para reinjeção se deve à possibilidade do bloqueio dos espaços porosos das rochas (PETROBRAS, 2007).

A fim de se adequar aos padrões exigidos pelas resoluções do CONAMA, as indústrias petrolíferas aplicam métodos para o tratamento de efluentes oleosos. Os métodos aplicados podem ser baseados em processos físicos, químicos e biológicos. Dentre os principais métodos de tratamento em áreas oceânicas, podemos citar:

- Hidrociclones: equipamentos que, através da formação de um escoamento em espiral, geram um campo centrífugo no seu interior, promovendo a separação do óleo devido à diferença de densidade entre as fases. Esse equipamento não é eficiente para remoção de óleos emulsificados e solúveis (SILVA *et al.*, 2022);
- Separadores gravitacionais: tanques no qual ocorre o escoamento horizontal da água produzida permitindo a separação de fases através da força gravitacional (SILVA *et al.*, 2022);
- Flotação: ar é borbulhado na solução presente no seu interior, o que faz com que as gotículas de óleo dispersas na água adiram ao ar, reduzindo sua densidade e promovendo sua ascensão (SILVA *et al.*, 2022).

Uma possível sequência de processos utilizada em ambiente *offshore* para remoção do óleo na água produzida é apresentada na Figura 3.2 (PETROBRAS, 2007). De acordo com a imagem, um separador trifásico é utilizado inicialmente para recepção da corrente de água e óleo. Neste equipamento, as fases aquosa, oleosa e gasosa são separadas. Em seguida, há um tratador eletrostático que irá receber o óleo e irá promover a remoção da água residual. A água obtida no separador trifásico juntamente com a água residual do tratador eletrostático é direcionada para uma bateria de hidrociclones. Esse equipamento permite a remoção majoritária do óleo disperso. Por fim, a água poluída ainda é submetida a uma nova flotação para um polimento. Apesar de ser submetida a todos esses processos para remoção de óleos, a AP ainda pode conter valores significativos de O&G. A maioria dos compostos oleosos poluentes encontra-se dissolvida. A AP que apresentar um valor de TOG acima do permitido para o descarte é direcionada para tanques conhecidos como *slop*.

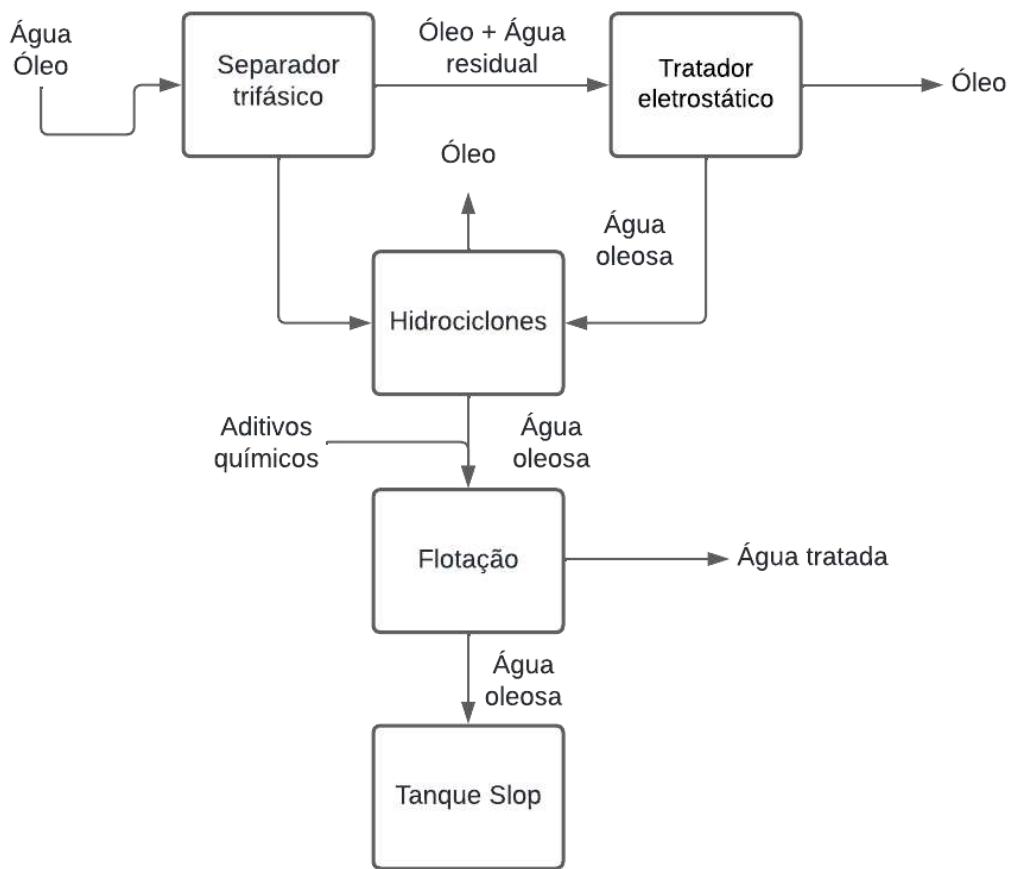


Figura 3.2 - Fluxograma do sistema utilizado para tratamento de água produzida em ambiente offshore. Fonte: elaboração própria

Os tanques *slop* são grandes recipientes nos quais a água contaminada é armazenada. A sua finalidade é a separação gravitacional do óleo residual e armazenamento para posterior transporte a ETE em terra ou para recirculação nas etapas de tratamento. O tempo de armazenamento nos mesmos não pode ser prolongado, pois além de permitir o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que provocam a corrosão dos equipamentos, ainda ocupam grandes volumes das plataformas. Portanto, busca-se diminuir o tempo de residência nessas unidades. (PETROBRAS, 2007).

O tratamento biológico é uma abordagem sustentável, eficiente e de baixo custo. Além disso, destaca-se pela sua capacidade abrangente de tratar uma ampla gama de poluentes. Dessa forma, acredita-se que a sua aplicação para o tratamento dos poluentes remanescentes seja adequada.

3.3. TRATAMENTO BIOLÓGICO

O tratamento biológico consiste na utilização de bactérias, leveduras e/ou plantas para degradar ou transformar contaminantes presentes em ambientes diversos, em substâncias inertes ou inofensivas. Esses microrganismos utilizam os contaminantes orgânicos como fontes de carbono para multiplicação celular e produção energia. Os organismos podem realizar o consumo e, consequentemente, quebra das moléculas, por vias aeróbias e/ou anaeróbias/anóxicas. Nas rotas metabólicas aeróbias, o oxigênio presente é utilizado pelos microrganismos para a oxidação e decomposição da matéria orgânica. Já nos processos anaeróbios e/ou anóxicos, processos sem a presença de oxigênio, outro composto pode assumir o seu lugar como acceptor final de elétrons podendo ser nitrato, sulfato, compostos orgânicos e outros. Devido à falta de oxigênio em processos fermentativos, a matéria orgânica pode ser convertida em diferentes gases, principalmente metano e dióxido de carbono (MASSEY e POHLAND, 1978).

De acordo com DÍAZ (2004), a degradação do petróleo e seus derivados refinados por microrganismos é muito mais rápida em condições aeróbias do que em condições anaeróbias. Apesar disso, muitas vezes os cenários ambientais apresentam escassez de oxigênio uma vez que o gás não apresenta alta difusão em líquidos e sólidos. A biodegradação em condições anaeróbias oferece várias vantagens em comparação ao método aeróbio, incluindo menor produção de lodo e redução no consumo de energia. No entanto, apresentam maior sensibilidade às condições ambientais e menor eficiência.

Novas tecnologias permitiram com que as diferenças nas eficiências de degradação entre organismos aeróbios e anaeróbios fossem contornadas, apesar da sua discrepância em relação às taxas de crescimento (LETTINGA, 1996). SANGHAMITRA *et al.* (2020) reportou a degradação de até 70% de O&G por microrganismos em regime batelada sob condições anaeróbias. Esse estudo apontou a capacidade de organismos no tratamento de águas oleosas em condições anaeróbias.

3.4. TRATAMENTO BIOLÓGICO ANAERÓBIO PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são divididos em várias categorias com base em suas estruturas e propriedades. Dentre os hidrocarbonetos encontrados na AP podemos citar

os saturados, como alkanos, os hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, os hidrocarbonetos insaturados, como alcenos e alcinos, além dos hidrocarbonetos de cadeia ramificada, de cadeia longa, e até pequenas quantidades de heterocompostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Alguns compostos inorgânicos estão presentes no petróleo em teores variados sendo considerados como impurezas (THOMAS, 2001).

A maior parte dos componentes orgânicos da AP pode ser biodegradada. No entanto, a aplicação de microrganismos para a remoção desses componentes ainda precisa de avanços significativos. Isso se deve à presença de substâncias tóxicas introduzidas no sistema durante a extração, que podem ter efeitos negativos sobre os microrganismos utilizados no processo de biodegradação. Além disso, como mencionado anteriormente, a presença de sais pode afetar o metabolismo microbiano uma vez que desnaturam certas enzimas e surfactantes. A complexidade de componentes presente na AP (Tabela 3.1) dificilmente será consumida em sua totalidade por um único organismo. Dessa forma, culturas microbianas mistas (CMM) são mais indicadas na aplicação de tratamentos biológicos. A cultura mista, por ter uma grande biodiversidade, apresenta organismos produtores de diversas enzimas e que possuem diferentes rotas metabólicas, de tal forma que a degradação dos diferentes compostos ocorrerá de maneira simultânea (MOLINA *et al.*, 2009).

Na literatura são encontrados poucos trabalhos focados na utilização de sistemas anaeróbios para tratamento de AP. Dentre esses trabalhos, a maioria dos estudos foca em reatores do tipo anaeróbio de fluxo ascendente (em inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, UASB). O sistema consiste em células fixas e auto imobilizadas na forma de leito de lodo sedimentado no fundo do reator e uma camada superior de líquido. A principal vantagem desta tecnologia é que ela possibilita a produção e recuperação de gases combustíveis. Assim, o reator é capaz de gerar produtos com alto poder calorífico com baixo consumo de energia enquanto trata águas residuais. RINCON *et al.* (2003) analisaram a biodegradabilidade anaeróbia de três categorias de água produzida (AP) extraídas de campos petrolíferos venezuelanos, associadas a petróleos leves, médios e pesados. O estudo foi conduzido em escala laboratorial utilizando reatores UASB operando em condições mesófilas (37 °C), sem agitação ou recirculação interna. A eficiência dos reatores no tratamento dos efluentes foi avaliada com base na remoção de DQO, alcançando uma redução de 87% para a AP de petróleo leve, 20% para a de petróleo médio e 37% para a AP de petróleo bruto. Portanto, o estudo demonstrou a capacidade do reator UASB no tratamento eficaz de diferentes AP contaminadas.

O estudo de HUANG *et al.* (2021) explorou a capacidade de tratamento AP da Bacia do *Greater Green River* (Wyoming) por processo biológico anaeróbio. O efluente a ser tratado

apresentava concentrações de 13.590 mg/L de COT e 46.580 mg/L DQO. Além disso, diversos compostos orgânicos como alcanos, tetraetilenoglicol e outros foram identificados nessa solução. A partir de sistemas de reatores anaeróbios inoculados com um consórcio microbiano proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais de cervejaria, a DQO foi reduzida em mais de 90%. GHORBANIAN *et al.* (2014) compararam o desempenho de um biorreator de leito fixo anóxico ascendente (UAnFB) com um reator sequencial de batelada anóxico (SAnBR) na remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Eles investigaram as taxas de remoção de HTP em diferentes concentrações de entrada, com um tempo de retenção hidráulica de 24 horas. As taxas médias de remoção de HTP para concentrações de 950, 1450 e 2500 mg/L foram respectivamente de 99,9%, 99,6% e 93,7%, para o UAnFB, e 99,7%, 98,5% e 87,7%, respectivamente, para o SAnBR.

3.5. MICRORGANISMOS ANAERÓBIOS

Nas últimas décadas, houve um grande avanço na tecnologia da microbiologia, o que ajudou a entender melhor como as diferentes comunidades microbianas convivem e se relacionam em diferentes ambientes. Em ambientes naturais sob condições físico-químicas adequadas, como temperatura e pH dentro de limites específicos, juntamente com a presença de fontes de nutrientes necessários, uma comunidade microbiana se estabelecerá e prosperará. Apesar de muitas espécies demonstrarem a capacidade de crescer em determinado ambiente quando cultivadas em cultura pura, nem todas se tornam membros estáveis da comunidade ao serem transferidas para esse ambiente (MEERS & JANNASCH, 1973). Deste modo, algumas espécies naturais são difíceis de cultivar em laboratório como culturas puras. Essa dificuldade é explicada pela importância das interações entre as espécies em populações microbianas mistas.

Ao contrário da cultura pura, a CMM envolve o crescimento de diversas espécies simultaneamente. Essas culturas apresentam estabilidade em sua comunidade populacional não tendo variações significativas dos indivíduos caso não haja perturbação no sistema (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006). Ao estudar bactérias de CMM, pode-se explorar as dinâmicas interativas entre diferentes linhagens, incluindo competição por recursos e cooperação em ambientes desafiadores (MEERS & JANNASCH, 1973). Reflete-se, portanto, mais fielmente as condições encontradas em ecossistemas naturais, onde diferentes microrganismos coexistem e interagem. Na biodegradação de hidrocarbonetos complexos, é essencial a colaboração entre diferentes espécies de seres para a completa mineralização dos compostos do petróleo em

dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) ou metano (CH₄) e água. Segundo URURAHY (1998), individualmente bactérias são capazes de metabolizar um número restrito de hidrocarbonetos, porém, em uma comunidade, a interação com outros organismos pode favorecer a degradação de diferentes compostos. Reforçando este conceito, LEAHY e COLWELL (1990) afirmam que organismos isolados metabolizam apenas partes limitadas dos substratos, enquanto populações mistas aumentam a capacidade enzimática necessária para degradar misturas complexas.

Deste modo, os microrganismos quando em uma CMM apresentam maior assimilação de misturas complexas de hidrocarbonetos, como as que são encontradas em petróleo bruto. Isso ocorre pela ampliação de aparatos enzimáticos específicos necessários na degradação desses compostos, bem como pelo fenômeno de cometabolismo, já que um composto transformado por uma determinada espécie pode resultar em uma substância útil para outra (RICHARD & VOGEL, 1999).

Organismos capazes de degradar O&G, por meio de enzimas extracelulares que promovem a miscibilidade dessas moléculas, têm sido identificados. Bactérias em cultura pura isoladas de ambientes oleosos, como também CMM, capazes de promover a degradação de hidrocarbonetos em diferentes condições de operação foram reportadas na literatura. (FATHERPURE, 2014; WARTELL *et al.*, 2021; BHATTACHARYYA *et al.*, 2022).

Estudos apontam que a *Marinobacter nauticus* é uma potencial degradadora de óleo, encontrada em salmouras de campos de petróleo, solos salinos, águas superficiais e profundas do mar, neve marinha, entre outros ambientes. Esta bactéria é formadora de biofilme, facultativa mixotrófica, capaz de realizar reações redox utilizando tanto o oxigênio quanto o nitrato como aceitores finais de elétrons (SINGER *et al.*, 2011). HUU *et al.* (1999) relataram a degradação de n-hexadecano, pristano e alguns componentes presentes em óleo cru pela *Marinobacter nauticus*, além de seu crescimento em salinidades de 0 a 20%. Resultados preliminares mostraram a redução de 41% de hidrocarbonetos saturados, 52% de aromáticos e 20% de asfaltenos em testes de 7 dias.

3.6. BIORREATORES

Os biorreatores propiciam um ambiente controlado no qual organismos vivos podem prosperar, se reproduzir e efetuar suas atividades biológicas sob circunstâncias monitoradas e regulamentadas. Em um biorreator, vários processos químicos, físicos e, naturalmente, biológicos ocorrem de tal forma que podem ser utilizados para a produção de produtos biológicos, tratamento de águas residuárias e resíduos em geral (PEREIRA JR, 2008). O

funcionamento adequado de um reator requer controle de parâmetros fundamentais para a sobrevivência dos organismos, tais como temperatura, pH, aeração, agitação, fornecimento de nutrientes e outros.

Nos reatores biológico, os organismos podem se desenvolver em suspensão ou aderidos. No crescimento suspenso, a biomassa cresce de forma dispersa no meio líquido. Esta forma de crescimento é encontrada em sistemas que incluem reatores de lodo ativado, reatores em batelada sequencial (RBS) e reatores de coluna de bolhas. Já no crescimento aderido, a biomassa cresce sobre um meio suporte, formando um biofilme. Um biofilme pode ser entendido como uma estrutura complexa de células e produtos celulares presentes de forma imobilizada em uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares que são capazes de formar espontaneamente aglomerados. Estes sistemas englobam reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado e reatores de biofilme em leito móvel (VON SPERLING, 1995).

O desenvolvimento desse biofilme passa por cinco estágios: fixação inicial, fixação irreversível com produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE), desenvolvimento e maturação da estrutura e dispersão das células, como mostrado na Figura 3.3.

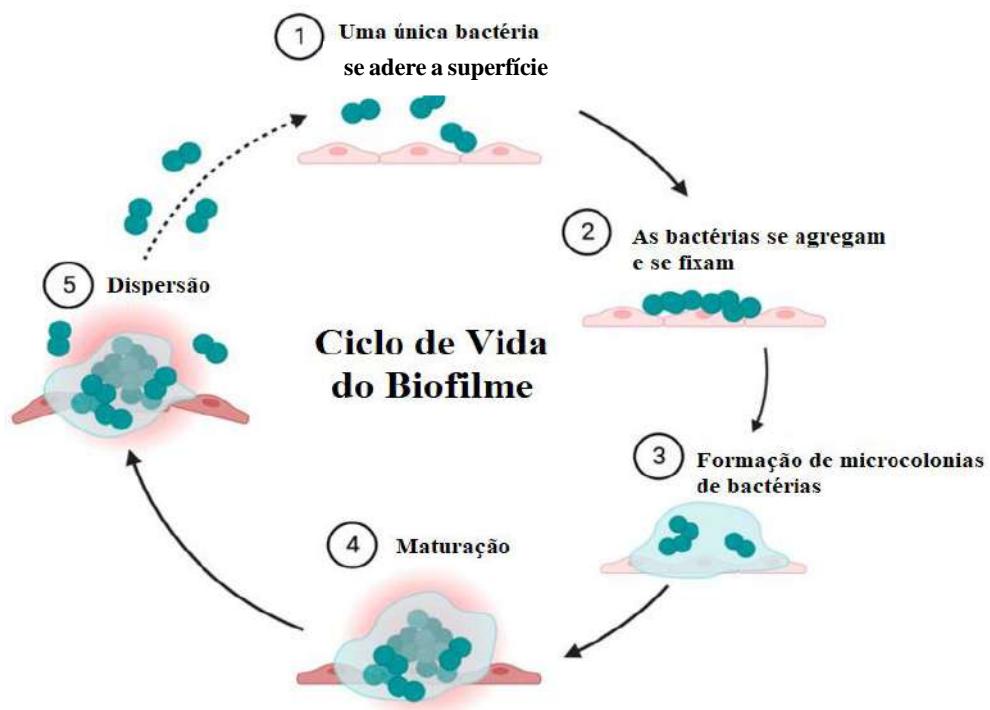


Figura 3.3 - Ilustração do ciclo de crescimento de um biofilme por uma única bactéria em uma superfície sólida. Adaptado de SHARMA *et al.*, 2023.

A formação de um biofilme começa com uma célula planctônica que precisa interagir com uma superfície para se fixar. Inicialmente, as bactérias planctônicas individuais se

aproximam da superfície e se prendem de forma reversível, um processo influenciado por fatores como níveis de nutrientes, pH e temperatura da superfície. Em seguida, as bactérias começam a se agrupar e a se prender de forma irreversível à superfície. Após essa etapa, desenvolve-se uma matriz externa complexa e multicamadas de biomoléculas, incluindo a formação de microcolônias e a secreção de substância polimérica extracelular (EPS). A secreção de polissacarídeos pelas bactérias formadoras de biofilme permite a agregação, adesão e tolerância à superfície, melhorando a colonização. À medida que o biofilme amadurece, ele adquire uma estrutura tridimensional sustentada por componentes da matriz extracelular produzidos pelas próprias bactérias. Finalmente, os biofilmes totalmente maduros se desprendem, permitindo que as células bacterianas retomem o estado planctônico e estabeleçam novos biofilmes em outras localizações (SHARMA *et al.* 2023).

Nos últimos anos, o interesse por processos de biofilme no tratamento de águas residuais aumentou significativamente devido à sua capacidade de enfrentar a crescente limitação de espaço nas unidades de tratamento de efluentes. Esses sistemas são bastante compactos e capazes de tratar um volume maior de efluente em um espaço menor do que reatores em suspensão (FUJII *et al.*, 2013). Além disso, os reatores de biofilme têm sido preferidos em relação aos processos convencionais com biomassa suspensa por vários motivos. Um dos principais é a capacidade de operar com altas concentrações de biomassa, o que permite maior carga, eficiente remoção de compostos orgânicos e maior estabilidade frente a variações no afluente. Pelo biofilme crescer aderido às biomídias, não há a necessidade de retrolavagem ou reciclo da biomassa, o que é apontado como outra vantagem em relação aos sistemas de biomassa suspensa (ØDEGAARD *et al.*, 1994; ØDEGAARD, 2006; RUSTEN *et al.*, 2006).

3.7. BIORREATOR DE BIOMASSA ADERIDA EM LEITO FIXO

O reator de leito fixo consiste em um reator biológico no qual a biomassa está aderida sobre um material suporte, formando um biofilme. Alguns materiais de suporte têm sido empregados neste tipo de reator, tais como: polietileno de baixa densidade, espuma de poliuretano e cerâmica. Entre os suportes, pode-se citar as biomídias Mutag Biochip, *Aquaporousgel* (APG) e Biobob. A Mutag biochip, explicitada na Figura 3.4 (a) é feita de polietileno e apresenta uma área superficial de $5500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (SANTANA, 2023). A Biobob (Figura 3.4 (b)), por sua vez, é composta por anéis de polietileno preenchidos com espumas de poliuretano e apresenta uma área superficial de $94.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (BIOPROJ, 2018). A APG

(Figura 3.4(c)) é uma espuma de poliuretano e apresenta área superficial de $3.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (COELHO *et al.*, 2023).

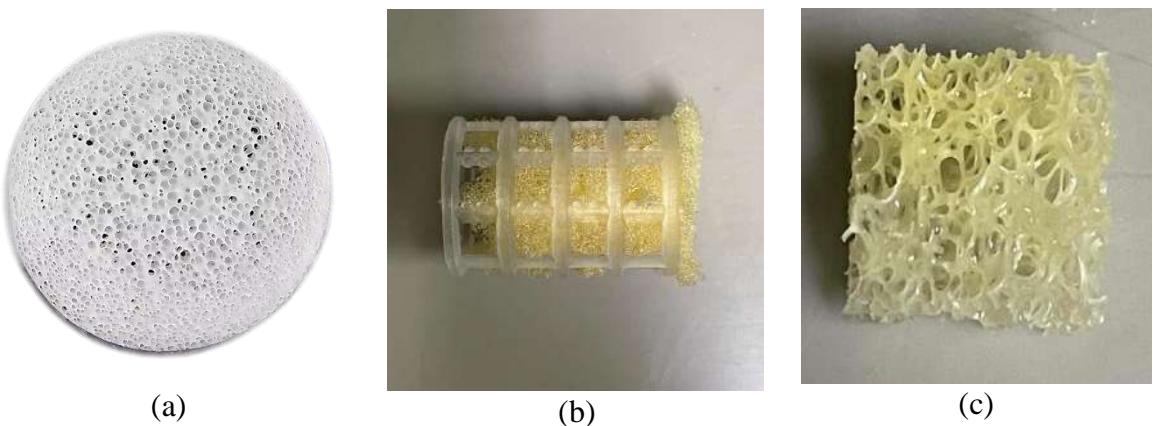


Figura 3.4 - Exemplos de suporte: Mutag biochip (a), Biobob (b), APG (c).

A escolha do material adequado para ser utilizado como suporte é fundamental para a formação do biofilme e retenção da biomassa no reator. Isso porque a aderência do biofilme depende das características físico-químicas do suporte, sendo as superfícies porosas e rugosas mais propícias do que as lisas. Além disso, o tamanho e quantidade dos poros também influenciará no resultado final. (HUYSMAN, 1983)

As características do afluente que irá ser tratado no reator também são fatores cruciais na escolha do suporte. Isso pois a água resíduária poderá interagir com o suporte, podendo causar obstrução dos poros a depender das suas características.

Esta configuração de reator oferece como vantagens, a capacidade de manter uma alta concentração de biomassa ativa mesmo em baixas taxas de hidráulicas; alto desempenho e estabilidade operacional; e baixo teor de sólidos suspensos no efluente. (CUEL *et al.*, 2011; MOCKAITIS *et al.*, 2014).

O crescimento microbiano em um biofilme depende do transporte de componentes vitais, como matéria orgânica, oxigênio e nutrientes. Esses componentes são adsorvidos na superfície do biofilme e transportados por processos de difusão através do filme líquido, da interface líquido/biofilme e, por fim, pelo biofilme, onde são metabolizados pela comunidade microbiana (BASSIN; DEZOTTI, 2018, p. 38).

Outro ponto a ser considerado é que os processos de biofilme, em geral, podem ter maior potencial de remoção de componentes de águas resíduárias principalmente devido à grande variedade de grupos funcionais microbianos presentes nesses ambientes.

FERREIRA *et al.*, (2024) obteve remoção estável de cerca de $64\% \pm 5\%$ de DQO a 10°C e $68\% \pm 8\%$ a 40°C em reator de biofilme de leito móvel (MBBR) para tratamento de AP de diferentes campos petrolíferos com TRH variando de 1 a 4 dias. Juntamente com a remoção de contaminantes, a toxicidade da AP também foi reduzida (64-89%) pelo MBBR em ambas as temperaturas, indicando possível eliminação de compostos orgânicos dissolvidos, como fenóis, naftalenos e BTEX. Em testes, observou-se que em alta temperatura (40°C) alcançou-se uma cinética até oito vezes mais rápida. O biofilme aderido às biomídias foi capaz de lidar com AP com alto TOG em água proveniente de produção instável, bem como alta salinidade (69-90 g Cl/L), mostrando-se uma opção viável para o tratamento desse efluente.

4. METODOLOGIA

4.1. SISTEMA OPERACIONAL

Neste trabalho, foram colocados em operação dois biorreatores com a finalidade de selecionar microrganismos capazes de degradar óleos e graxas de efluentes oleosos provenientes de plataformas de petróleo (Figura 4.1). O sistema é formado por biorreatores de leito fixo contendo biomassa microbiana imobilizada em suportes na forma de biofilme.

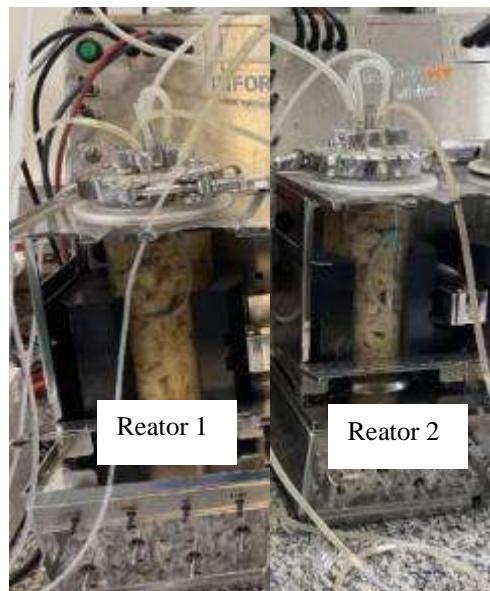


Figura 4.1 - Biorreatores anaeróbios para a seleção de microrganismos degradadores de óleo.

O Reator 1 foi inoculado com 50 mL de lodo de ETE (TEBAR). Já para o Reator 2, células de *Marinobacter nauticus* foram cultivadas em meio de cultura rico e o reator foi inoculado com 50 mL desse cultivo. Em ambos os reatores foi utilizado *Aquaporousgel* (APG) como suporte. A biomídia APG, de poliuretano, apresenta uma área superficial de 3000 m²/m³.

Os reatores apresentaram 500 mL de volume útil e foi mantido um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 12 h. Para manter o sistema em condições anaeróbias, borbulhou-se nitrogênio gasoso durante toda a operação, a fim de manter a concentração de oxigênio dissolvido nula.

A aclimatação deu-se de maneira gradual conforme mostrado na Figura 4.2. Durante o primeiro mês, a operação foi realizada em modo batelada, em condições aeróbias e alimentação com meio de cultura. Após o primeiro mês, o regime batelada e a aeração foram mantidos,

porém a alimentação passou a ser realizada com efluente sintético suplementado com óleo livre (óleo separado por decantação simples das amostras de água produzida real recebidas). No terceiro mês, por sua vez, condições anaeróbias foram implementadas, por meio de borbulhamento de nitrogênio, a fim de aclimatar e selecionar microrganismos facultativos anaeróbios.



Figura 4.2 - Condições de estipuladas aos reatores 1 e 2 durante o período de aclimatação e de operação contínua.

4.2. EFLUENTE SINTÉTICO

Com o objetivo de manter as condições iniciais constantes, a alimentação dos biorreatores foi conduzida, primeiramente, com efluente sintético preparado em laboratório, e posteriormente, utilizando águas residuárias obtidas de plataformas. A operação foi então dividida em dois regimes:

- Regime 1 (I): operação com efluente sintético;
- Regime 2 (II): operação com efluente oriundo de plataformas de petróleo.

A fim de simular a água produzida, o efluente sintético foi composto por uma salmoura, que teve sua composição adotada de acordo com trabalhos da literatura (VIEIRA *et al.* 2005; SHARGHI *et al.*, 2013; DUDEK *et al.*, 2017) e suplementada com 0,714 g/L de óleo livre separado de amostras de água produzida de plataformas, sendo essa a única fonte de carbono disponível. Vale ressaltar que, como mencionado anteriormente, o óleo livre é composto majoritariamente por n-alcanos de cadeias longas e o óleo da AP real, majoritariamente, por ácidos naftênicos. Também foi adicionado 0,382 g/L de cloreto de amônio (NH_4Cl), como fonte de nitrogênio amoniacal e uma mistura de 0,044 g/L de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e 0,056 g/L de fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) como fonte de fósforo. Além disso, utilizou-se nitrato de sódio (NaNO_3) em concentração de 0,730 g/L como fonte de nitrato,

que servia como acceptor final de elétrons, e 0,150 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) a fim de estabilizar o pH. A composição final do efluente sintético está descrita na Tabela 4.1. O processo de dispersão e dissolução dos sais e do óleo foi realizado em dispersor rotor-estator (Turrax) a 22.000 rpm por 15 min.

Tabela 4.1 - Composição do efluente sintético.

Composto	Concentração (g/L)
CaCl_2	0,708
KCl	0,441
MgCl	2,626
NaHCO_3	0,150
NaCl	29,25
NH_4Cl	0,382
KH_2PO_4	0,044
K_2HPO_4	0,056
Na_2SO_4	0,049
NaNO_3	0,730
Óleo	0,714

4.3. EFLUENTE REAL

Após 604 dias em operação no Regime 1, os reatores passaram a ser alimentados com efluentes oriundos de plataformas de petróleo (Regime 2). Para isso, amostras foram analisadas a fim de serem caracterizadas de acordo com a concentração de nitrato, fósforo, amônia, nitrito e DQO presente, assim como de TOG, salinidade, sólidos totais (ST), dissolvidos (SD) e suspensos (SS) e pH.

Foi recebido efluente de plataforma que iremos chamar de P1 que, após ser caracterizado, foi suplementado com macro e micronutrientes (Tabela 4.2) a fim de adequar-se às necessidades microbiológicas das células. Posteriormente, os reatores 1 e 2 foram alimentados com efluente P1.

Tabela 4.2 - Composição da solução de micronutrientes.

Composto	Concentração (mg/L)	Composto	Concentração (mg/L)
Cloreto de Manganês II (MnCl ₂)	3220	Molibdato de Amônio ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄)	1036
Cloreto de Cobalto II (CoCl ₂)	880	Sulfato de Cobre (CuSO ₄)	1004
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	5540	Sulfato ferroso (FeSO ₄)	2728
Sulfato de Zinco (ZnSO ₄)	12354	Ácido etileno diamino tetracético (EDTA)	5000

Fonte: Bassin (2008); Vishniac e Santer (1957).

4.4. MONITORAMENTO DOS REATORES

As análises de DQO, relacionadas à matéria orgânica, e de nitrato (NO₃⁻) foram feitas semanalmente de amostras coletadas no início e fim do ciclo, por meio de análises colorimétricas, conforme Standard Methods (APHA, 2005). A análise de teor de óleos e graxas (TOG) também foi realizada periodicamente por meio de espectrometria no infravermelho no equipamento Eracheck X (Eralytics), conforme o método ASTM D8193 do Standard Methods. Todas as análises foram feitas em triplicatas a fim de garantir uma confiabilidade dos dados. As eficiências de remoção foram calculadas através da Equação (4.1):

$$Ef. Remoção_i(\%) = \frac{(T_{O,i} - T_{12h,i})}{T_{O,i}} \times 100 \quad (4.1);$$

Sendo:

i: parâmetros (DQO, NO₃⁻ e TOG);

Ef. Remoção: eficiência de remoção dos parâmetros mencionados (%);

T_O: concentração do parâmetro na alimentação do reator (mg/L);

T_{12h}: concentração do parâmetro no efluente do reator (mg/L).

Os sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF); sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF); sólidos dissolvidos totais (SDT), voláteis (SDV) e fixos (SDF) foram determinados, pelo método gravimétrico, conforme Standard Methods (APHA, 2005).

4.5. TESTE DE BIODEGRADAÇÃO

A fim de avaliar a capacidade de biodegradação dos microrganismos de cada reator, testes em batelada foram realizados.

As células dos reatores 1 e 2 foram isoladas e cultivadas individualmente em meio Marine Broth 2216 (Merck) para que fossem utilizadas nos testes. As bactérias foram, posteriormente, centrifugadas em centrífuga NT 812 (Novatécnica), tiveram o sobrenadante descartado e, após serem ressuspensas, foram inoculadas em concentração celular de 100 mg/L em frascos *Schott* de 1L contendo efluente sintético. A concentração celular foi determinada por meio de uma correlação entre a turbidez do meio e a massa de células presente. Esse cálculo foi determinado por meio da técnica de peso seco, onde houve a construção de uma curva de calibração utilizando-se o próprio microrganismo. Após o cultivo da bactéria em meio rico por determinado período, as células foram centrifugadas e concentradas. O material foi levado à estufa para secagem a 90°C e as células concentradas foram pesadas em balança analítica repetidas vezes até que fosse constatada massa constante. Os sólidos foram, então, ressuspensos em meio líquido em diferentes concentrações e a turbidez da solução medida por espectrofotometria de absorção em comprimento de onda de 600 nm, a curva foi criada e uma correlação entre a absorbância e a diluição foi obtida, permitindo a determinação da massa de células nos ensaios.

A avaliação da biodegradação de óleos e graxas por essas células foi realizada com efluente sintético composto por salmoura suplementada com ácidos naftênicos, tendo sido adicionados 77 mg/L de ácido ciclohexano carboxílico e 120 mg/L de ácido adamantano-1-carboxílico.

Os nutrientes, por sua vez, foram adicionados e calculados em relação à quantidade de carbono, resultando na adição de 971 mg/L de NaNO_3 , 70 mg/L de KH_2PO_4 e 90 mg/L de K_2HPO_4 . Além disso, adicionou-se solução de micronutrientes (Tabela 4.2) na concentração de 0,5 mL/L. O processo de dispersão e dissolução dos sais e ácidos naftênicos na água foi realizado em Turrax a 22.000 rpm por 15 min.

Cada teste foi realizado em 4 frascos, sendo 2 frascos com inóculo dos microrganismos isolados de cada reator e o efluente sintético e 2 frascos considerados “brancos”, não tendo adição de células, a fim de se comportarem como uma espécie de controle do experimento.

As garrafas foram mantidas à temperatura ambiente e com borbulhamento de N₂ constante por 7 dias, como mostrado na Figura 4.3. Amostras foram coletadas e analisadas em relação à DQO, nitrato e TOG no início e no final do experimento, a fim de determinar a eficiência de biodegradação dos mesmos.



Figura 4.3 - Testes de biodegradação de células isoladas dos reatores.

4.6. METODOLOGIA ANALÍTICA

4.6.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessário para oxidar quimicamente os compostos orgânicos presentes em uma amostra. A metodologia de análise adotada baseia-se na redução do íon Cr⁺⁶ para Cr⁺³ conforme descrito no método colorimétrico 5220 do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para a determinação da DQO, adiciona-se, a tubos de ensaio contendo 2 mL de amostra, 1,2 mL de uma solução digestora (composta de dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico) e 2,8 mL de uma solução catalítica (composta de ácido sulfúrico e sulfato de prata). Posteriormente, os tubos são colocados em bloco digestor à 150°C por 2h, a fim de promover a reação de oxidação química da matéria orgânica presente na amostra. A leitura da absorbância foi feita em espectrofotômetro DR 3900 (HACH Company) em um comprimento de onda de 420 nm e a DQO foi calculada através de uma curva de calibração construída com padrões de biftalato de potássio.

Essa análise, entretanto, sofre interferência por cloretos presentes na amostra quando estão em concentração superiores à 2 mg/L (KAYAALP *et al.*, 2010). Portanto, a fim de minimizar as interferências resultantes da salinidade do efluente, as amostras foram diluídas de forma que se enquadrassem à concentração de cloretos inferiores à 2 mg/L.

4.6.2. Teor de óleos e graxas (TOG)

Para a determinação do TOG dos reatores, foi utilizado espectroscopia de infravermelho no equipamento *Eracheck X* (Eralytics). A escolha desse método está ligada à rapidez de resposta e a necessidade de menor volume de amostra em comparação ao método gravimétrico.

Para essa análise, requer-se uma extração líquido-líquido e, para isso, utilizou-se cerca de 200 mL de amostra e 25 mL de ciclohexano, resultando em um fator de enriquecimento de 8. A mistura da amostra com o ciclohexano foi submetida à agitação manual por 2 minutos. Após a separação das fases, cerca de 3 mL de fase orgânica foi injetada no *Eracheck X*. Esse equipamento é capaz de determinar a concentração de óleo na amostra, baseando-se nas curvas de calibração feitas previamente com os compostos utilizados como modelos de hidrocarbonetos. A fase orgânica foi acidificada com H₂SO₄ até pH 2 e o processo foi repetido para determinação do TOG dissolvido.

A determinação do TOG nos testes de biodegradação, por sua vez, foi realizada por meio do método gravimétrico, descrito no protocolo internacional 5520-B (APHA, 2005). Para isso, uma extração líquido-líquido foi realizada. Em aproximadamente 1 L de amostra, foi adicionado 30 mL de hexano, após agitação manual por 2 minutos, a separação das fases foi realizada em funil de separação. Esse procedimento foi realizado três vezes para garantir que a separação entre as fases orgânica e aquosa fosse atingida completamente. Posteriormente, a fase orgânica foi filtrada em papel de filtro com sulfato

de sódio anidro, para que houvesse a retenção da umidade, e depositada em um recipiente de massa previamente conhecida. Após esse processo, o recipiente foi submetido a um evaporador a 55°C para que todo o solvente fosse removido. O TOG, então, foi determinado pela variação dos pesos do recipiente antes e após a extração.

4.6.3. Teor de Sólidos

A determinação dos sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF) foi realizada, respectivamente, através das metodologias descritas nas seções 2540 D e 2540 E do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para isso, cadiinhos com membranas de vidro foram inseridos, inicialmente, em mufla da marca Pyrotec a 560 °C por 1 h. Após resfriados, foram pesados em balança analítica (Mettler Toledo) e determinou-se o peso 1 (P1). Posteriormente, filtrou-se as amostras nas membranas e levou-se à estufa à 105°C por um período de 18-24 h. Após esse período, os cadiinhos foram resfriados e pesados, novamente, determinando o peso 2 (P2). Por fim, calcinou-se as amostras em mufla a 560°C por 1 h e, após resfriados, o peso 3 (P3) foi determinado.

A concentração dos sólidos suspensos foi calculada a partir dos pesos medidos e do volume de amostra empregado, conforme equação 4.2, 4.3 e 4.4.

Para os sólidos totais (ST), foi utilizada a mesma metodologia descrita previamente. Entretanto, para estes, a filtração não foi realizada, tendo a amostra colocada diretamente nos cadiinhos.

O teor de sólidos dissolvidos (SD) foi calculado pela diferença do teor de sólidos totais e do teor de suspensos totais, conforme equação 4.5

Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para garantir a confiabilidade dos dados.

$$SST = \frac{P2 - P1}{Volume\ da\ amostra} \quad (4.2);$$

$$SSV = \frac{P2 - P3}{Volume\ da\ amostra} \quad (4.3);$$

$$SSF = \frac{P3 - P1}{Volume\ da\ amostra} \quad (4.4);$$

$$SD = ST - SST \quad (4.5);$$

4.6.4. Nitrato (NO_3^-)

Para a determinação de nitrato utilizou-se o método colorimétrico de brucina (APHA, 2005). Para isso, 1,25 mL da amostra, previamente filtrada em membranas de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm , é adicionada a tubos de ensaio, juntamente à 0,25 mL de uma solução de brucina (composta de sulfato de brucina, ácido sulfanílico e ácido clorídrico) e 2,5 mL de uma solução de ácido sulfúrico diluída. Posteriormente, os tubos são fechados, homogeneizados e colocados em ambiente escuro por 10 minutos. Após esse tempo, é adicionado 2,5 mL de água destilada, novamente fechados, homogeneizados e colocados no escuro por mais 20 minutos. Então, a leitura da absorbância foi feita em espectrofotômetro DR 3900 (HACH Company) em um comprimento de onda de 410 nm e a concentração de NO_3^- foi calculada através de uma curva de calibração construída com padrões de nitrato de sódio (NaNO_3).

4.6.5. Nitrito (NO_2^-)

Para a determinação de Nitrito, utilizou-se o método colorimétrico de NED. (APHA, 2005). Para isso, 5,0 mL da amostra, previamente filtrada em membranas de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm , e 0,20 mL de solução indicadora de NED (composta por sulfanilamida, n-naftiletilenodiamina bicloridrato e ácido fosfórico) foram adicionadas a tubos de ensaio. Posteriormente, os tubos foram fechados e homogeneizados. A leitura da absorbância foi feita em espectrofotômetro DR 3900 (HACH Company), após 10 minutos, em um comprimento de onda de 543 nm e a concentração de NO_2^- foi determinada através de uma curva de calibração construída com padrões de Nitrito de Sódio (NaNO_2).

4.6.6. Nitrogênio Amoniacal

A concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada por meio de método colorimétrico (TABACCO *et al.*, 1979). A amostra foi previamente filtrada em membranas de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm e adicionou-se 1,0 mL da amostra e 2,0 mL do Reagente 1 (salicilato de sódio, nitroprussiato de sódio

e EDTA) em tubos de ensaio. Os tubos foram fechados e homogeneizados e, então, adicionou-se 2,0 mL do Reagente 2 (hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio). Posteriormente à nova homogeneização, os tubos foram colocados em um bloco digestor à temperatura de 37°C por 5 minutos. Após esse tempo, a leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro DR 3900 (HACH Company) em um comprimento de onda de 680 nm e a determinação da concentração de Nitrogênio Amoniacal foi realizada por meio de uma curva de calibração previamente construída com padrões de cloreto de amônio (NH_4Cl).

4.6.7. Fósforo

A análise de fósforo total foi determinada através do método colorimétrico do ácido molibdoavanadato fosfórico (APHA, 2005). Nesse método, ocorre a reação do fósforo com o molibdato que, em meio ácido e na presença do íon vanadato, produz um complexo de cor amarelada. A amostra foi previamente filtrada em membranas de nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 μm e adicionou-se 1,0 mL da amostra, 4,0 mL de água destilada e 1,0 mL da solução de metavanadato-molibdato em tubos de ensaio. Os tubos foram fechados e homogeneizados e, após 10 minutos, a leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro DR 3900 (HACH Company) em um comprimento de onda de 420 nm. A concentração foi determinada por meio de uma curva de calibração previamente construída com padrões de fosfato monopotássico (KH_2PO_4).

4.6.8. Salinidade

A salinidade da amostra foi determinada em termos de cloreto. Para isso, foi utilizado o método titulométrico de Mohr (APHA, 2005). Este método consiste em uma titulação utilizando nitrato de prata como titulante e cromato de potássio como indicador. Neste processo, o Cl^- presente na amostra irá reagir com o Ag^+ . Quando a precipitação do cloreto for completa, o excesso de íons prata irá reagir com os íons cromato, formando um precipitado vermelho e indicando o ponto final da titulação. Sendo possível, dessa forma, determinar a concentração de cloretos presente na amostra. Soluções padrão de cloreto de sódio foram preparadas e submetidas ao mesmo método, a fim de garantir confiabilidade no procedimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL

Inicialmente foi realizada a caracterização do efluente P1 oriundo de plataforma de petróleo, os seus principais parâmetros físico-químicos estão descritos nas tabelas Tabela 5.1. Observa-se que a concentração de nitrato presente na água é muito próxima de zero. Tendo em vista, também, que a concentração de fósforo se encontrava aquém da necessária para suprir as necessidades microbianas, foram calculados e adicionados estes nutrientes no efluente, a fim de oferecer o melhor ambiente possível para os microrganismos.

Sendo assim, tendo como base a relação de DQO:N:P para remoção da matéria orgânica em condições anóxicas (DQO/N: 5; N/P: 5), adicionou-se nutrientes suficientes para atingir a concentração de 170,6 mgN/L e 34,1 mgP/L para que a relação fosse atendida (Rijn et al., 2006). Além desses fatores, o pH da água encontra-se ácido, o que também foi corrigido com adição de NaOH, levando o pH a 7,0. Por fim, adicionou-se uma solução de micronutrientes (Tabela 4.2) na proporção de 0,5mL/L ao efluente.

Pela Tabela 5.1, pode-se observar, também, que os sólidos totais eram predominantemente compostos por sólidos fixos (SF), apresentando uma relação SF/ST de aproximadamente 86%. Esse teor elevado pode estar relacionado à alta salinidade encontrada nas amostras, em torno de 27 gCl⁻/L.

Tabela 5.1 - Parâmetros físico-químicos do efluente real P1.

Parâmetros físico-químicos	Valor
Ph	5,0
Salinidade (gCl ⁻ /L)	26,65
DQO (mg/L)	853
N Amoniacial (mgN/L)	350,55
Nitrato (mgN/L)	*
Nitrito (mgN/L)	0,002
Fósforo (mgP/L)	*
TOG total (mg/L)	26 ± 3
TOG dissolvido (mg/L)	7 ± 1
ST (g/L)	27,89

SV (g/L)	3,98
SF (g/L)	23,91
SST (g/L)	0,49
SSV (g/L)	0,03
SSF (g/L)	0,46
SDT (g/L)	27,42
SDV (g/L)	3,96
SDF (g/L)	23,46

* Valores abaixo do limite de detecção

5.2. AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)

A Figura 5.1 ilustra o TOG de entrada e saída dos reatores 1 e 2 ao longo de todo o período de operação nos Regimes 1 e 2. Vale ressaltar que os reatores passaram por um período de aclimatação dos microrganismos e, devido a isso, as análises de TOG começaram a ser feitas e expressadas neste trabalho apenas a partir do dia 100. Durante o período de aclimatação, também ocorreu a estabilização dos reatores, havendo a saturação dos suportes com óleo. Dessa forma, podemos garantir que, de fato, o óleo removido ocorreu devido às atividades microbianas e não por absorção nos suportes.

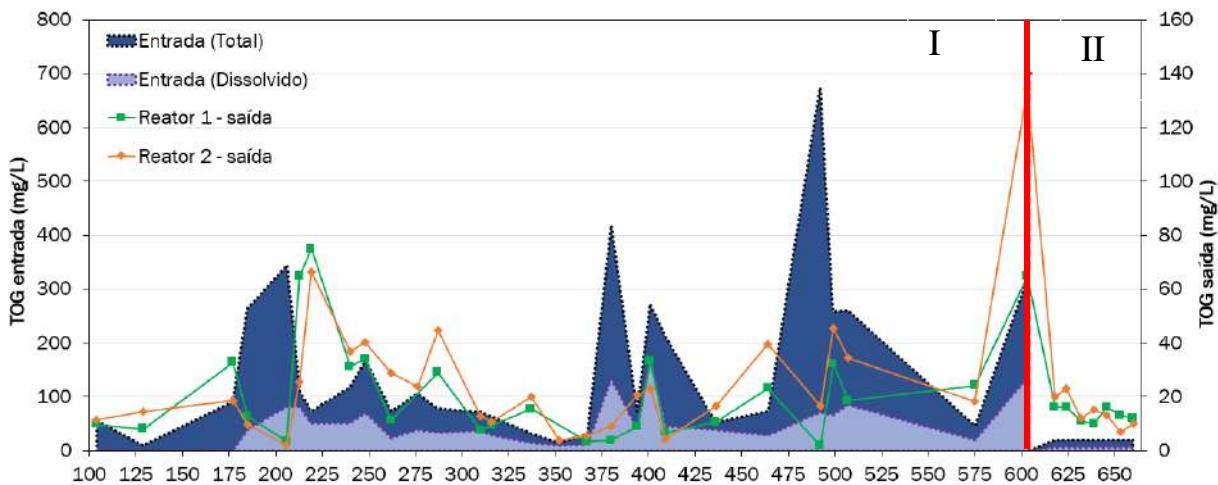


Figura 5.1 - TOG de entrada e de saída dos reatores 1 e 2 durante todo período de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.

Conforme pode-se observar, o TOG na entrada dos reatores durante o regime 1 variou abruptamente. Isso se deu devido à dificuldade da dissolução do óleo em água. Semanalmente, foram preparados 28 L do efluente para alimentar os reatores. Durante os primeiros meses de trabalho, a salmoura foi preparada em frascos Schott de 5 L e adicionado, no mesmo, 20 g de óleo, equivalente a 0,714 g/L após diluições necessárias. Essa garrafa era levada ao Turrax a 22.000 RPM por 15 minutos, a fim de proporcionar a dissolução dos sais e do óleo. Posteriormente, essa solução era transferida para uma bombona de 30 L à qual era adicionado 23 L de água proporcionando sua diluição. Entretanto, ao perceber a variação brusca do TOG, este processo foi modificado. Como uma tentativa de promover uma maior estabilidade na alimentação dos reatores e uma maior dissolução de óleo, a massa total de 20 g de óleo passou a ser adicionada em frações de 4 g. Dessa forma, 4 g eram adicionadas em 5 frascos Schott de 5 L contendo salmoura e todas eram levadas ao Turrax a 22.000 RPM por 15 minutos. Posteriormente a este processo, eram adicionados aos 25 L de efluente, 3 L de água promovendo a diluição necessária.

As eficiências na redução do TOG dos dois biorreatores ao longo do período experimental seguem apresentadas na Figura 5.2. Observa-se, durante o regime com efluente sintético, uma alta eficiência de remoção de TOG em todos os reatores, sendo 79% no Reator 1 e 73% no Reator 2, em média. O Reator 1, que apresentou maior eficiência média, foi inoculado com lodo do TEBAR, e o Reator 2 foi inoculado com *Marinobacter nauticus*, ambos com APG como material suporte para imobilização das bactérias. Acredita-se que o Reator 1 apresentou um resultado mais satisfatório quanto à remoção do TOG em efluente sintético em relação ao

Reator 2 porque foi inoculado com lodo do TEBAR, que por ser um consórcio de organismos, apresenta uma maior diversidade microbiana. Segundo LEAHY e COLWELL (1990), os organismos isolados metabolizam apenas partes limitadas dos substratos, enquanto CMM aumentam a capacidade enzimática necessária para degradar misturas complexas. Entretanto, apesar de ter apresentado uma eficiência um pouco inferior, o reator inoculado com *Marinobacter nauticus* também apresentou um resultado satisfatório, mostrando ser capaz de remover compostos oleosos, assim como mostrado na literatura (HUU *et al.*, 1999).

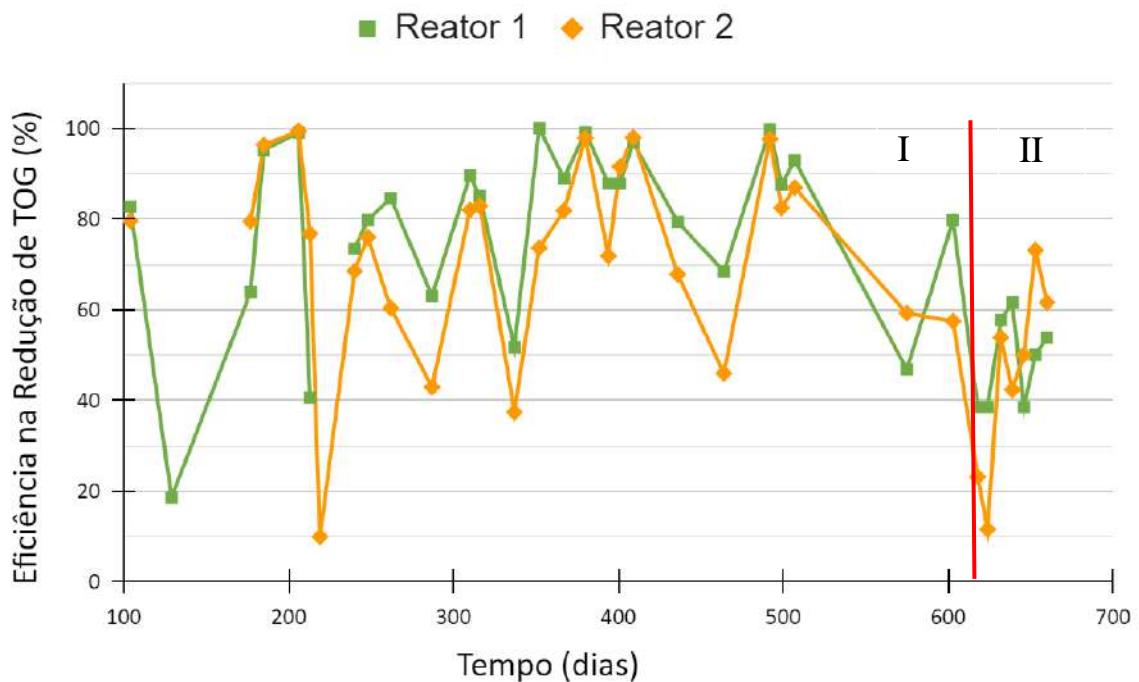


Figura 5.2 - Eficiência de redução de TOG apresentada pelos reatores durante o tempo de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.

Ambos os reatores apresentaram eficiências de remoção acima de 70% na maioria das amostras analisadas, variando entre aproximadamente 50% e 100% e 40% e 99%, respectivamente. O TOG encontrado na saída ficou, em média, em torno de 19,2 mg/L para o reator 1 e 26,9 mg/L para o reator 2. Tendo em vista que o TOG máximo em águas destinadas ao descarte em corpos hídricos é de 29 mg/L, ambos os reatores apresentaram resultado médio de acordo com os padrões da legislação brasileira para descarte do efluente em corpos hídricos. (CONAMA, 2007). Dessa forma, pode-se concluir que os reatores foram capazes de tratar o efluente oleoso sintético e mantê-lo de acordo com os padrões da legislação brasileira durante a maior parte de sua operação em Regime 1.

Observa-se que os reatores seguem a mesma tendência de oscilação nos percentuais de eficiência de remoção. Este fato pode ser explicado pela flutuação na concentração de TOG na entrada. Uma vez que estes recebem a mesma corrente de alimentação, ao diminuir drasticamente a concentração de óleo nesta, observa-se que ambas as microbiotas apresentam uma diminuição na sua eficiência, necessitando de um tempo de adaptação. Isso porque ocorre a diminuição na quantidade e variedade na oferta de compostos orgânicos. A remoção é reduzida como consequência da pressão sofrida pelos organismos. Após certo período mantendo a disponibilidade de compostos orgânicos, a eficiência dos reatores para a remoção do TOG voltou a aumentar.

Vale ressaltar que a comunidade microbiana estabelecida dentro dos reatores não necessariamente corresponde àquelas que foram inoculadas inicialmente. Uma vez que o efluente utilizado para alimentação dos reatores não é estéril, possivelmente microrganismos do ambiente e/ou presentes no óleo e na matriz do efluente podem ter sido introduzidos nos reatores. As condições impostas aos reatores possivelmente selecionaram parte desses organismos que foram adicionados ao acaso durante o processo de operação. Dessa forma, a flora bacteriológica presente nos sistemas pode apresentar características semelhantes. Consequentemente, o comportamento dos reatores para o consumo de óleos e graxas apresentou-se semelhante.

Em relação ao Regime 2, os valores de TOG dissolvido e TOG total na entrada mantiveram-se constantes ao longo dos dias de tratamento, com 7 mg/L e 26 mg/L respectivamente e apresentaram eficiência de remoção média em torno de 48% para o Reator 1 e 45% para o Reator 2. Os reatores começaram a ser alimentados com o efluente real P1 no dia 604 de operação, tendo a primeira análise de TOG realizada após 14 dias nesse regime, a fim de oferecer um período de adaptação para as células dos reatores.

Comparando com a literatura, VIEIRA *et al.*, (2003) reportaram uma eficiência de remoção de TOG de 54% em água produzida proveniente de ambiente *onshore* de Carmópolis (Sergipe, Brasil) por lodo ativado de ETE. O resultado encontra-se próximo ao obtido no Reator 1 e a maior eficiência pode ser associada ao fato de, em VIEIRA *et al* (2003), a AP apresentar uma maior quantidade de TOG afluente (79 mg/L) e maior TRH (15 dias), além de uma salinidade de 9,3 g/L.

SHPINER *et al* (2009), por sua vez, reportaram a eficiência de remoção de TOG de 82% em água produzida sintética, preparada com óleo livre, por um consórcio de microrganismos. O experimento foi conduzido com TRH de 6 dias e alimentado com efluente sintético de salinidade de 6 gNaCl/L e 400 - 500 µL/L de TOG. Comparando ao encontrado no Regime 1,

o estudo atingiu uma eficiência de remoção de TOG próxima ao relatado na literatura. A eficiência de remoção levemente superior apresentada por SHPINER *et al* (2009), pode ter sido atingida devido ao fato de a salinidade da água sintética utilizada ser baixa (6 mgNaCl/L) quando comparada à utilizada no Regime 1, além do sistema ter apresentado um TRH superior (6 dias).

Como observado na Tabela 5.2 e Figura 5.1, os níveis de TOG na saída do Reator 1 e Reator 2 mostraram uma variabilidade ao longo dos dias de tratamento nesse regime. Para o Reator 1, os valores iniciais nos dias 618 e 624 são de 16 mg/L, ligeiramente inferiores ao TOG total de entrada (26 mg/L), apresentando uma remoção modesta de TOG em torno de 39%.

Tabela 5.2 - Valores de TOG de entrada e saída dos reatores 1 e 2 no regime 2.

Dia de operação	Entrada TOG	Entrada	Saída	Saída
	Dissolvido (mg/L)	TOG Total (mg/L)	Reator 1 (mg/L)	Reator 2 (mg/L)
618	7	26	16	20
624	7	26	16	23
632	7	26	11	12
639	7	26	10	15
646	7	26	16	13
653	7	26	13	7
660	7	26	12	10

Já o Reator 2 apresentou níveis de TOG relativamente mais baixos nos dias 618 e 624 quando comparados aos de entrada, com valores de 20 mg/L e 23 mg/L, apresentando eficiências em torno de 23% e 12%, respectivamente. Estes níveis de remoção iniciais mais baixos de TOG podem ser atribuídos às condições iniciais como a aclimatação dos microrganismos à nova matriz.

Sabendo que a água real utilizada para alimentação no Regime 2 possui uma concentração de TOG consideravelmente inferior à utilizada no Regime 1 e por ser uma matriz mais complexa, com a presença de vários diferentes compostos, as microbiotas precisam de um tempo de aclimatação. Isso porque, devido à introdução de novos compostos e à matéria orgânica ofertada encontrar-se em concentrações drasticamente mais baixas, a atividade dos

microrganismos é prejudicada e, assim como observado no Regime 1, a tendência é que a eficiência de remoção de TOG seja reduzida.

Após isso, há uma redução significativa de TOG nas saídas dos reatores nos dias 632 a 639, alcançando eficiência de remoção de 54% e 42% para o Reator 1 e 2, respectivamente. Nas últimas semanas de operação, o Reator 1 apresentou uma eficiência em torno de 52%, e manteve-se praticamente constante, enquanto o Reator 2 atingiu o pico de eficiência chegando a 73%. Esta crescente na eficiência de remoção indica que as microbiotas foram capazes de se adaptar às novas condições impostas, mostrando-se aptas a degradar óleos e graxas ainda que em meios salinos com baixa oferta de matéria orgânica.

O Reator 1 apresentou uma menor oscilação nas eficiências em relação ao Reator 2, possivelmente porque o lodo TEBAR possuía uma maior diversidade microbiana. Culturas mistas, como o lodo do TEBAR, tendem a aumentar a capacidade enzimática necessária para degradar misturas complexas. Isso significa que, em ambientes com maior diversidade microbiana, como no Reator 1, há uma maior habilidade de consumir diferentes substratos de maneira consistente, resultando em menor variação nas eficiências ao longo do tempo. Em contraste, o Reator 2, inoculado com *Marinobacter nauticus*, requer um período mais longo para alcançar essa mesma estabilidade, fato observado com o gradativo crescimento na eficiência de remoção, observando um pico em 73% de remoção.

Observa-se que durante todo o período de operação em Regime 2, o TOG do efluente utilizado para alimentar os reatores já se apresentava abaixo de 29 mg/L, limite imposto pela legislação e observa-se que, ainda assim, os reatores foram capazes de reduzir o TOG. Na saída do Reator 1, o TOG variou entre 11 e 16 mg/L. A saída do Reator 2, por sua vez, variou entre 7 e 23 mg/L. Dessa forma, pode-se afirmar que tanto o lodo TEBAR quanto a *Marinobacter nauticus* foram capazes de tratar o efluente oleoso proveniente das indústrias petrolíferas, sendo capazes de reduzir o TOG.

5.3. REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA (DQO)

A Figura 5.3 apresenta a concentração de matéria orgânica (medida em termos de DQO) na entrada e na saída dos reatores 1 e 2 durante todo o período de operação. Observa-se uma variação abrupta na concentração de entrada durante do Regime 1, isso porque a matéria orgânica presente no efluente é o óleo e, como foi mostrado no tópico 5.2, houve dificuldade para que a adição e solubilização do mesmo na salmoura fossem mantidas estáveis.

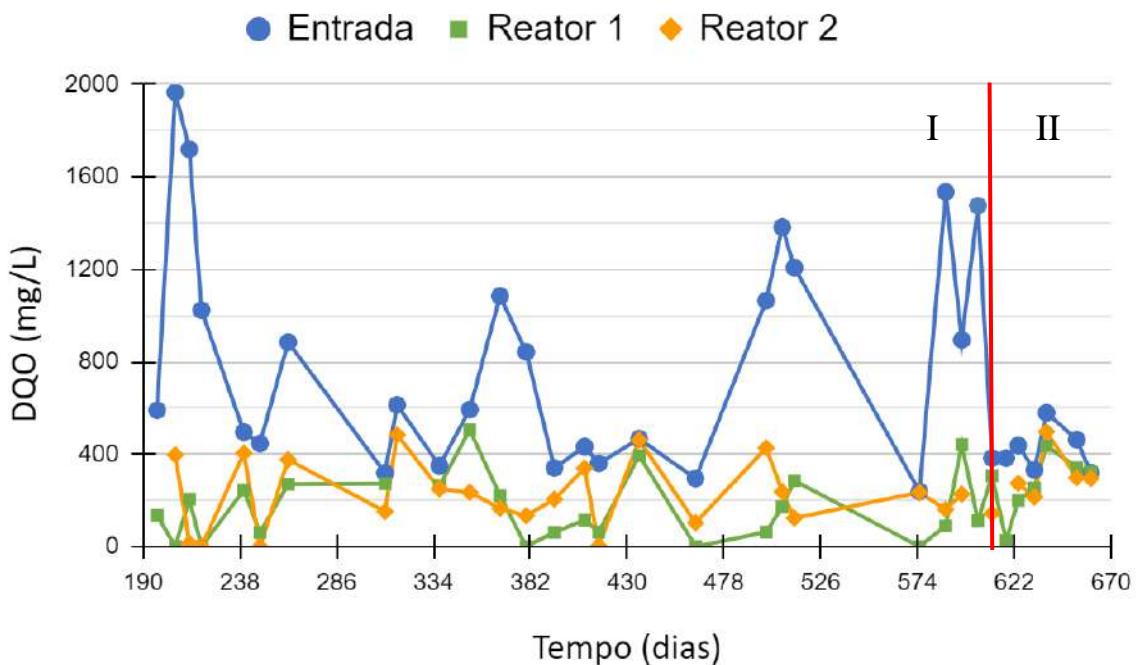
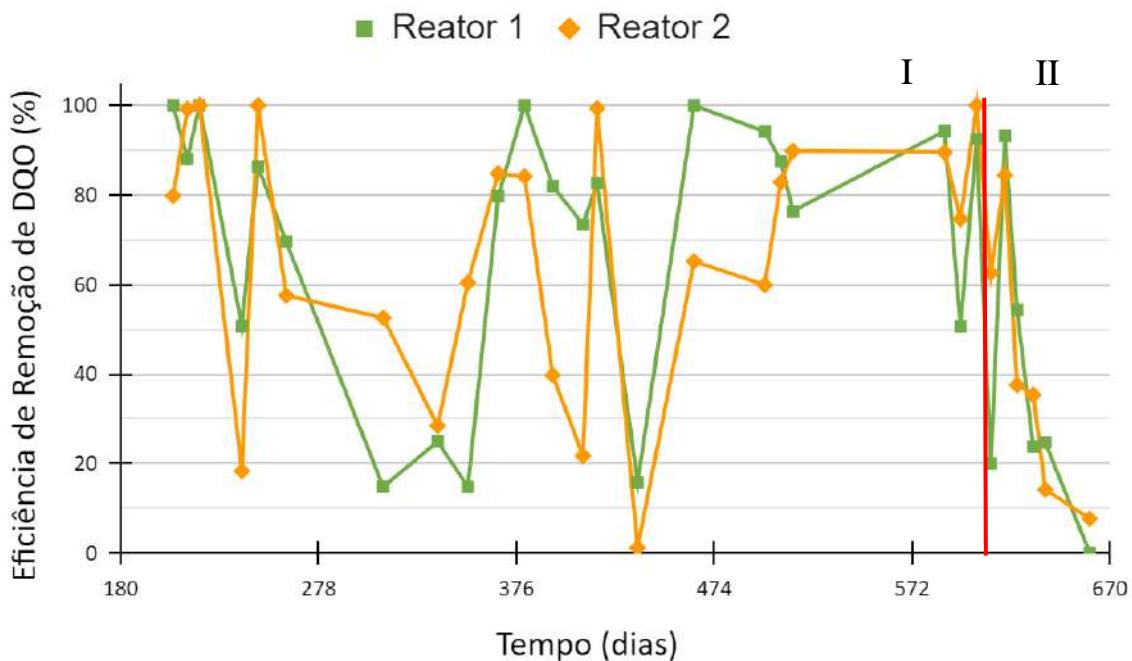


Figura 5.3 - DQO de entrada e saída dos reatores durante o tempo de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.

As eficiências de remoção dos biorreatores estão apresentadas na Figura 5.4. Nota-se que durante os dois regimes houve remoção de DQO em ambos os reatores. O Reator 1 apresentou uma eficiência de aproximadamente 73% no Regime 1 e 35% no Regime 2, enquanto o Reator 2, 63% e 42%, respectivamente. Vale ressaltar que, tendo em vista as eficiências de remoção de óleos e graxas durante o Regime 1, os percentuais de remoção de DQO apresentam a tendência esperada. Isso porque os reatores 1 e 2, que apresentaram maior e menor redução de TOG, respectivamente, também apresentaram o maior e menor valor de remoção de DQO. Tal fato é esperado, uma vez que o efluente sintético é composto por salmoura, micronutrientes e óleo, sendo o último a única matéria orgânica presente. Sendo assim, ao observar redução de TOG na saída dos reatores, sabe-se que óleo foi consumido e, portanto, espera-se que seja observado, também, uma redução na DQO.



Dessa forma, comparando os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, pode-se concluir que a eficiência de remoção de DQO foi satisfatória, uma vez que os reatores atingiram eficiências próximas às encontradas em tratamento biológico em condições aeróbias (KARDENA et. al, 2017), além de terem apresentado remoção superiores a alcançadas em condições anóxicas (LU et. al, 2009).

Em relação ao Regime 2, a DQO média na alimentação foi de 392 mg/L. Pode-se notar que este valor está significativamente abaixo do encontrado na caracterização da água (853 mg/L). Tal fato pode ser explicado pois, com a adição dos nutrientes na água real, os microrganismos nativos presentes nesta matriz podem ter sido “reativados”, havendo consumo de DQO e de nutrientes por estes, uma vez que intervalo entre a adição dos nutrientes e as análises foi entre 2 e 9 semanas. Observa-se, também, uma flutuação na DQO na corrente de entrada entre 319 e 589 mg/L, o que pode ser explicado pela ação dos microrganismos nativos, somado ao fato da matriz não ser homogênea, dificultando a amostragem e às interferências na análise de DQO pela salinidade da água.

Apesar da diminuição da DQO na entrada em relação à DQO obtida na caracterização do afluente do reator, o TOG manteve-se igual. A água produzida é composta pela soma de diversas correntes de efluentes produzidas em plataforma. Os efluentes que compõem o resíduo incluem águas subterrâneas extraídas durante a produção, água do sistema de drenagem, de chuva e utilizadas no processo de beneficiamento. Esses efluentes apresentam diversos poluentes, incluindo matéria orgânica não oleosa. Considerando esse cenário, é razoável supor que a redução de DQO observada no reservatório de alimentação possa ter sido decorrente da degradação dessa matéria orgânica não oleosa, que é facilmente biodegradável. Sendo assim, o TOG não será primariamente consumido pelas bactérias nativas da água.

Tabela 5.3 - DQO de entrada e saída dos reatores 1 e 2 no regime 2.

Dia de operação	Entrada (mg/L)	Saída	
		Reator 1 (mg/L)	Reator 2 (mg/L)
611	383	306	143
618	383	26	60
624	438	200	273
632	332	253	215
638	579	436	497
646	360	406	496
653	462	321	298
660	319	509	294

Como pode ser observado na Tabela 5.3, os reatores 1 e 2, no início da operação no Regime 2, demonstraram um desempenho promissor, com eficiências de remoção aumentando significativamente nos primeiros dias de operação. No entanto, a partir do dia 624, ambos os reatores começaram a mostrar uma queda gradual em suas eficiências de remoção de DQO.

Em relação ao Reator 1, após atingir 93% de remoção no dia 618, foi observada que sua eficiência sofreu uma queda chegando a uma remoção de apenas 54% no dia 624. Essa eficiência continuou a diminuir nos dias subsequentes. Similarmente, o Reator 2, após alcançar 84% de eficiência no dia 618, também experimentou uma queda contínua. Sendo assim, a eficiência de remoção de DQO não seguiu a tendência esperada. Isso pois se observa uma alta na eficiência de redução de TOG, enquanto ocorre uma redução na de DQO. Tal fato pode estar relacionado à diferentes compostos orgânicos poderem apresentar valores divergentes de DQO de acordo com a complexidade do composto. Moléculas orgânicas em estados mais oxidados, como ácidos naftênicos, apresentam valores de DQO menores quando comparadas a moléculas alifáticas (ALAM, 2015). Dessa forma, a degradação de óleos mais oxidados levará a uma menor redução de DQO do que quando a mesma massa de óleos menos oxidada é consumida.

O perfil de eficiência de remoção de DQO também apresentou variação durante a operação dos reatores. A eficiência de remoção manteve-se acima de 60% durante grande parte do regime 1, apresentando uma eficiência de remoção média em torno de 73% no Reator 1 e 63% no Reator 2. No regime 2, os reatores 1 e 2 apresentaram uma queda no percentual de remoção, chegando a aproximadamente 35% e 42%, respectivamente. Essa queda pode ser

associada ao fato do efluente utilizado na alimentação durante o Regime 2 ser mais complexo e os microrganismos terem tido um menor tempo de aclimatação.

5.4. REMOÇÃO DE NITRATO

A Figura 5.5 apresenta as concentrações de nitrato (mgN/L) na entrada e saída dos reatores 1 e 2, durante todo período de operação.

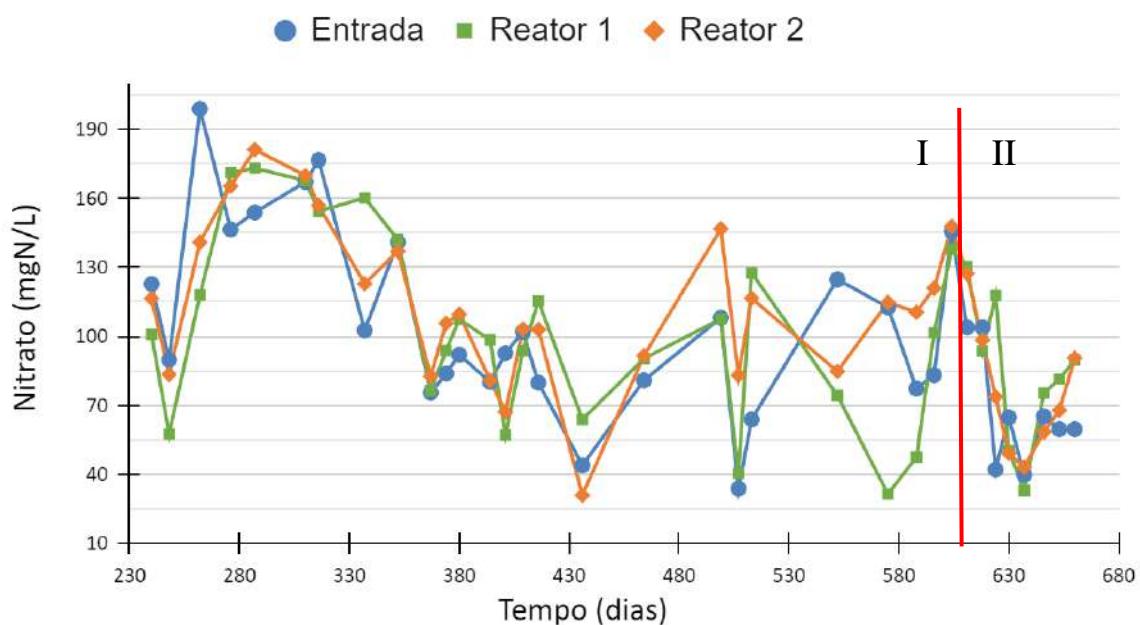


Figura 5.5 - Concentração de nitrato na entrada e na saída dos reatores 1 e 2 durante todo período de operação. O período I indica o regime 1, operado com efluente sintético e o período II, o regime 2, operado com efluente real.

As concentrações de nitrato na saída do reator apresentaram-se, em grande parte do período de operação, maiores do que na corrente de entrada, não havendo-se, portanto, remoção de nitrato. Este fato é observado durante os 2 regimes e não era o esperado, uma vez que o nitrato foi adicionado ao efluente a fim de ser utilizado como acceptor de elétrons para o metabolismo da célula.

Esse resultado divergente ao esperado pode ter ocorrido devido a presença de compostos nitrogenados no óleo que anteriormente às ações microbianas não eram detectadas nas análises, passando a ser apenas após à degradação. Dessa forma, os resultados são mascarados.

A eficiência de remoção se manteve perto ou abaixo de zero em grande parte do período de operação. Em relação ao Regime 2, como observado na Tabela 5.44, os reatores

apresentaram a mesma tendência observada no Regime 1, com concentrações de nitrato na saída iguais ou superiores às na entrada durante a maior parte da operação.

Tabela 5.4 - Concentração de nitrato na entrada e saída dos reatores 1 e 2 no regime 2.

Dia de operação	Entrada (mg/L)	Saída Reator 1 (mgN/L)	Saída Reator 2 (mgN/L)
611	103,8	130,3	127,2
618	103,8	93,5	98,3
624	42,0	117,7	73,6
632	64,7	50,2	49,1
639	39,7	33,0	43,0
646	65,1	75,3	58,4
653	59,6	81,4	67,8
660	59,6	89,7	90,5

Dessa forma, assim como observado no Regime 1, no Regime 2 não foi possível detectar remoção de nitrato do efluente. Por ser uma matriz complexa, pode apresentar compostos nitrogenados que interferiram na análise de nitrato, mascarando seu consumo. Sendo assim, não foi possível quantificar o consumo de nitrato no sistema.

A concentração média de nitrato na alimentação dos reatores 1 e 2 no regime 2 foi de 106,9 mgN/L. Assim como observado na DQO, a média de nitrato na alimentação dos biorreatores no regime (106,9 mgN/L) foi abaixo do adicionado após a caracterização da água (170,6 mgN/L). Tal fato pode ser explicado, novamente, pela ação dos microrganismos nativos do efluente que foram “reativados” após adição dos nutrientes, consumindo o nitrato. Observa-se também uma queda na concentração do mesmo ao passar das semanas, corroborando esta hipótese.

5.5. TEOR DE SÓLIDOS

O teor médio de sólidos suspensos dos reatores durante os 2 regimes está explicitado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Teor de SST, SSV e SSF dentro dos Reatores 1 e 2 durante os regimes 1 e 2.

Regime	Reator 1			Reator 2		
	SST (g/L)	SSV (g/L)	SSF (g/L)	SST (g/L)	SSV (g/L)	SSF (g/L)
1	2,482	0,695	1,787	2,091	0,756	1,335
2	1,802	0,487	1,315	0,931	0,255	0,676

A concentração de SSV no Reator 2 foi aproximadamente 1,1 vezes maior do que no Reator 1. Isso pode ser explicado pelo fato de que, ao alimentar os biorreatores com efluente sintético, os microrganismos presentes no lodo que são intolerantes a meios altamente salinos e, portanto, incapazes de se adaptar à essa matriz, foram eliminados. Por outro lado, o Reator 2, por sua vez, foi inoculado com *Marinobacter nauticus* e, segundo Martín *et al.* (2003), este microrganismo apresenta capacidade de suportar concentrações de até 20% de NaCl em matriz e degradar componentes de petróleo bruto, justificando o maior teor de SSV neste reator.

Ao alimentar os reatores com o efluente real, houve uma queda na concentração de SSV em ambos os reatores. A mudança no efluente de alimentação impôs uma nova pressão seletiva nos microrganismos, isso porque a nova solução pode apresentar diferente composição de substâncias orgânicas. As células que haviam sido adaptadas ao efluente sintético não necessariamente estavam capacitadas a se alimentar de diferentes compostos. Dessa forma, aquelas cujo metabolismo não é capaz de assimilar outros tipos de moléculas de carbono podem ter sido eliminadas. Além disso, como pode ser visto na Tabela 5.5, a concentração de sólidos suspensos voláteis no Reator 2 era maior do que a do Reator 1 para o primeiro regime. Com a mudança na alimentação, essa condição se inverteu, passando o Reator 1 a ter uma concentração de SSV maior do que o Reator 2. Isso porque, devido ao Reator 1 ter sido inoculado com uma cultura mista, a maior diversidade microbiana presente no mesmo favorece a sua adaptação, uma vez que a presença de algum inibidor na água pode afetar apenas determinados grupos de microrganismos. Entretanto, o Reator 2, por ter sido inoculado com *Marinobacter nauticus*,

caso ocorra a presença de algum inibidor na alimentação, irá sofrer mais drasticamente esses efeitos.

5.6. TESTE DE BIODEGRADAÇÃO

Como citado anteriormente, testes de biodegradação em batelada foram realizados a fim de avaliar a capacidade de biodegradação dos microrganismos de cada reator em matrizes menos complexas. A metodologia foi descrita no tópico 4.6 deste trabalho e as condições experimentais estão descritas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Condições experimentais dos testes de biodegradação.

Parâmetros	Condições
Concentração celular	0,100 g/L
Volume	1000 mL
Ensaios	Duplicata
Atmosfera	borbulhamento de N ₂
Tempo	7 dias
Efluente	Sintético
Tipo de óleo	ácido ciclohexano carboxílico – 0,077 g/L ácido 1-adamantano carboxílico – 0,120 g/L
Homogeneização	turrax (22.000 rpm por 15 minutos)

Os resultados da análise gravimétrica de TOG estão descritas nas Tabelas 5.7 e 5.8. Os frascos com os experimentos “brancos”, ou seja, sem adição de células, são considerados as amostras iniciais. Isso pois a análise de TOG pelo método gravimétrico requer um volume considerável para evitar erros analíticos, sendo no caso desse experimento, portanto, uma análise destrutiva, impossibilitando que a análise seja feita no início do experimento.

Os frascos onde houve adição de inóculo e, portanto, atividade microbiana, foram analisados após 7 dias e explicitados como amostra final.

Ao observar a Tabela 5.7, nota-se uma diminuição do TOG após os 7 dias de experimento, apresentando uma eficiência de remoção de aproximadamente 25% no teste de biodegradação com as células provenientes do Reator 1.

Tabela 5.7 - Valores de TOG inicial e final no teste de biodegradação do Reator 1.

Amostra	TOG (mg/L)
Inicial	103 ± 7
Final	77 ± 10

Em relação ao teste de biodegradação com as células provenientes do Reator 2, por sua vez, ao observar a Tabela 5.8, nota-se uma diminuição do TOG após os 7 dias de experimento, apresentando uma eficiência de remoção de 16%.

Tabela 5.8 - Valores de TOG inicial e final no teste de biodegradação do Reator 2.

Amostra	TOG (mg/L)
Inicial	96 ± 9
Final	80 ± 3

Dessa forma, observa-se que os microrganismos provenientes dos reatores foram capazes de atuar na degradação dos ácidos naftênicos, compostos representativos na fração de óleo dissolvido. Assim como observado nos reatores contínuos, a eficiência de remoção alcançada pelas células do Reator 1 foi superior à do Reator 2. Entretanto, o resultado foi aquém do esperado.

Se comparado com a ação nos biorreatores, nos quais apresentaram eficiência de remoção de 79% no Reator 1 e 73% no Reator 2, observa-se que as biomassas apresentaram uma eficiência significativamente inferior quando submetidas às condições do teste de biodegradação.

Tal diferença pode ser atribuída ao fato das células não terem sido submetidas à um tempo de aclimatação à esse efluente, diferentemente do que foi observado nos reatores contínuos. Além disso, os ácidos naftênicos adicionados ao efluente (ácido ciclohexanocarboxílico e ácido-1-adamantanocarboxílico) apresentam estrutura de difícil acesso aos microrganismos se comparado à hidrocarbonetos mais simples que podem estar presentes no óleo. De acordo com HOLOWENKO *et al.* (2002), compostos naftênicos com menor quantidade de carbonos, são preferencialmente selecionados pelos microrganismos. Sendo assim, o ácido ciclohexano carboxílico presente no efluente (77 mg/L) será preferencialmente biodegradado em relação ao ácido-1-adamantano carboxílico (120 mg/L).

Tendo em vista que o processo de biodegradação aqui estudado é anaeróbio e este possui uma taxa de biodegradação mais lenta quando comparado a processos aeróbios (GUNAWAN, 2014), a remoção dos ácidos mais complexos poderia vir a ser alcançada se o experimento fosse submetido a um intervalo maior do que 7 dias. Dessa forma, uma eficiência de remoção mais alta poderia ser obtida.

Os resultados de DQO estão descritas nas tabelas 5.9 e 5.10. Amostras foram coletadas no ponto inicial, assim que o experimento foi inoculado, e no ponto final, após 7 dias. Ao observar a Tabela 5.9, nota-se uma diminuição da DQO após os 7 dias de experimento, apresentando uma eficiência de remoção de 22%. A diminuição na DQO era esperada, uma vez que se observou, também, uma diminuição de 25% de TOG. Sabendo que a única matéria orgânica adicionada ao efluente foram os ácidos naftênicos e que esses apresentaram uma de remoção, era esperado, portanto, também uma diminuição na concentração da matéria orgânica.

Tabela 5.9 - Valores de DQO inicial e final no teste de biodegradação das células do Reator 1.

Amostra	DQO (mg/L)
Inicial	1598 ± 45
Final	1245 ± 49

Em relação ao teste de biodegradação com as células provenientes do Reator 2, por sua vez, ao observar a Tabela 5.10, nota-se uma diminuição de apenas 3% da DQO após os 7 dias de experimento. Essa eficiência encontra-se dentro do erro experimental e, por isso, não é possível afirmar que houve degradação. Tendo em vista que, assim como mencionado anteriormente, a única matéria orgânica presente no efluente são os ácidos naftênicos e que a biomassa do Reator 2 apresentou remoção de TOG (16%), esperava-se que fosse observada uma remoção de DQO. Essa inconsistência no resultado está possivelmente associada a algum erro experimental na análise, mascarando o consumo de DQO.

Tabela 5.10 - Valores de DQO inicial e final no teste de biodegradação das células do Reator 2.

Amostra	DQO (mg/L)
Inicial	498 ± 37
Final	482 ± 32

Os resultados de nitrato estão descritos nas tabelas 5.11 e 5.12. Amostras foram coletadas no ponto inicial, assim que o experimento foi inoculado, e no ponto final, após 7 dias. Ao observar a tabela 5.11, nota-se que as células provenientes do Reator 1 apresentaram um consumo expressivo de NO_3^- após os 7 dias de experimento. Estas apresentaram uma eficiência de remoção em torno de 91%.

Tabela 5.11 - Valores de nitrato inicial e final no teste de biodegradação das células do Reator 1.

Amostra	NO ₃ ⁻ (mgN/L)
Inicial	116 ± 6
Final	10 ± 1

Em relação ao teste de biodegradação com as células provenientes do Reator 2, por sua vez, ao observar a Tabela 5.12, também se nota uma diminuição do NO₃⁻ após os 7 dias de experimento, apresentando uma eficiência de remoção de aproximadamente 30%.

Tabela 5.12 - Valores de nitrato inicial e final no teste de biodegradação das células das células Reator 2.

Amostra	NO ₃ ⁻ (mgN/L)
Inicial	128 ± 6
Final	89 ± 8

De acordo com GUNAWAN *et al* (2014), a biodegradação dos ácidos naftênicos está acoplada à redução de nitrato, uma vez que este atua como acceptor final de elétrons, o que pode ser notado nos testes de biodegradação aqui apresentados. Além disso, as células que apresentaram maior remoção de TOG (Reator 1) também apresentaram maior remoção de nitrato, corroborando o que foi citado por GUNAWAN *et al* (2014).

As células dos reatores 1 e 2, sob as condições descritas, foram capazes de degradar frações dos ácidos naftênicos presentes no efluente, assim como consumir frações de nitrato. Apesar das eficiências de remoção distintas, ambas as biomassas apresentaram resultados positivos quanto à remoção de TOG e NO₃⁻. Quando comparado ao que é observado nos reatores em alimentação contínua, nota-se um comportamento divergente em relação ao consumo de nitrato. As diferenças nas condições do teste de biodegradação e o sistema de reatores residem nos óleos utilizados, especificamente ácidos naftênicos, e no método de operação em batelada. Por serem utilizadas as mesmas microbiotas dos reatores, acredita-se que o consumo de nitrato no regime contínuo esteja sendo mascarado, corroborando a hipótese relacionada a composição do óleo levantadas no tópico 5.4.

6. CONCLUSÕES

As eficiências de remoção de óleos e graxas alcançadas pelos reatores biológicos em regime contínuo foram promissoras. No regime 1, onde os reatores foram alimentados com efluente sintético composto por salmoura, nutrientes e óleo, os sistemas apresentaram eficiência de redução de TOG de 79% para o Reator 1, inoculado com Lodo do TEBAR, e 73% para o Reator 2, inoculado com *Marinobacter nauticus*. Apesar de serem observadas flutuações no desempenho resultantes das oscilações de TOG no afluente, ambas apresentaram eficiências maiores que 70% durante a maior parte do período de operação. No regime 2, com a alimentação realizada com efluente real P1 proveniente de plataformas de petróleo, as eficiências de remoção dos dois reatores apresentaram uma queda, sendo, em média, 48% e 45% de remoção para os reatores 1 e 2 respectivamente.

Os dois sistemas apresentaram TOG nos efluentes tratados abaixo de 29 mg/L, limite determinado pela legislação, na maioria das semanas analisadas durante o regime 1. Durante o regime 2, o afluente já possuía um TOG dentro dos padrões exigidos, entretanto, ainda assim, foi possível observar uma redução no TOG em ambos os reatores. Dessa forma, conclui-se que os microrganismos foram capazes de tratar o efluente oleoso e mantê-lo de acordo com os padrões da legislação brasileira durante a maior parte de sua operação.

As eficiências de remoção média de DQO dos reatores no Regime 1 também foram satisfatórias, sendo de 73% no Reator 1 e 63% no Reator 2. Além disso, as eficiências de remoção de DQO média acompanharam a tendência das de remoção de TOG. Tal fato era o esperado, uma vez que os óleos e graxas eram as únicas matérias orgânicas presentes no efluente sintético. Assim como observado na eficiência de redução de TOG, a remoção de DQO também apresentou uma baixa no regime 2, resultando em taxas de remoção de 35% para o Reator 1 e 42% para o Reator 2.

Ambos os reatores não foram capazes de remover o nitrato do efluente, resultado diferente do esperado. Isso pode ter sido atribuído a algum composto presente na matriz estar interferindo na análise desse nutriente após a ação das bactérias. Dessa forma, o consumo de nitrato pelas células foi mascarado, não sendo observado remoção.

Além disso, as duas culturas microbianas mostraram-se capazes de degradar anaerobiamente compostos naftênicos na presença de nitrato. As células isoladas dos reatores 1 e 2, ao serem submetidas a testes de biodegradação realizado em batelada, apresentou uma redução de 25% de TOG pelas células do Reator 1 e de 16% pelas do Reator 2. Apesar de apresentarem eficiência na redução de TOG inferiores às alcançadas nos reatores, observou-se

a biodegradação desses compostos em ambos os testes, podendo, possivelmente, alcançar uma maior eficiência de redução de TOG se submetidos a um maior período.

Por sua vez, nos testes de biodegradação com ácidos naftênicos foi possível detectar remoção de nitrato pelos microrganismos, diferentemente do observado nos reatores contínuos. Este fato indica que as microbiotas utilizaram nitrato como acceptor de elétrons na sua rota metabólica. Sendo assim, o consumo nos reatores pode ter sido mascarado, corroborando a hipótese levantada.

O tratamento biológico anaeróbio mostrou-se um candidato promissor ao tratamento de águas produzidas *offshore*. A eficiência de redução de TOG foi promissora para ambas microbiotas e regimes. Tanto o Lodo do TEBAR, presente no Reator 1, quanto a *Marinobacter nauticus*, presente no Reator 2, se mostraram capazes de degradar óleos e graxas presentes na AP, sendo bons candidatos para aplicação desta tecnologia.

7. REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.; MADAENI, S.; ABIDIN, Z.. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal Of Hazardous Materials**. p. 530-551, maio 2009.
- AIE – ADMINISTRAÇÃO DE INFORMAÇÃO DE ENERGIA DOS ESTADOS UNIDOS. **Short - Term Energy Outlook**, 2024. Junho, 2024. Disponível em: <https://www.eia.gov/>. Acesso em: 19/06/2024.
- ALAM, T. Estimation of Chemical Oxygen Demand in WasteWater using UV-VIS Spectroscopy. 2015. p. 82 Tese (Doutorado em Engenharia de Sistemas Mecatrônicos) - Faculdade de Ciências Aplicadas, Simon Fraser University, Burnaby, 2015.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2023. Edição n.º 160, dezembro de 2023. Disponível em: <https://www.anp.gov.br/boletim-da-producao>. Acesso em: 19/06/2024.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.**”, 21^a ed, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., 2005
- BASSIN, J. P. **Nitrificação De Efluentes Salinos Em Reatores De Leito Móvel Com Biofilme E Biorreatores Agitados**. Rio de Janeiro, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M. Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). In: DEZOTTI, M.; LIPPEL, G.; BASSIN, J P. **Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment: Emerging, Consolidated Technologies and Introduction to Molecular Techniques**. Cham: Springer, 2018. p. 37-74.
- BHATTACHARYYA, A.; LIU, L.; LEE, K.; MIAO, J. Review of Biological Processes in a Membrane Bioreactor (MBR): Effects of Wastewater Characteristics and Operational Parameters on Biodegradation Efficiency When Treating Industrial Oily Wastewater. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 10, p. 1229, 2022.

BIOPROJ. Tecnologia Ambiental. Disponível em: <https://abconsindcon.com.br/wp-content/uploads/2018/08/7%C2%BA-ENA-COMERCIAL-BIOPROJ.pdf>. Acesso em: 19/06/2024.

CARNEIRO, R. B.; SABATINI, C. A.; SANTOS-NETO, Á. J.; ZAIAT, M. Feasibility of anaerobic packed and structured-bed reactors for sulfamethoxazole and ciprofloxacin removal from domestic sewage. **Science of The Total Environment**, v. 678, p. 419-429, 2019.

CAMILOTI, P. R.; MOCKAITIS, G.; DOMINGUES RODRIGUES, J. A.; RISSATO ZAMARIOLLI DAMIANOVIC, M. H.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 1044-1050, 2014.

COELHO, B. D.; CARVALHO, J. de P.; COUTO, G. H.; ALMEIDA, J. D. de; CELINSKI, F.; XAVIER, C. R. Bioaugmentation with *Advenella kashmirensis* for the treatment of a kraft pulp effluent by aerated lagoon. **Revista Ambiente & Água**, v. 19, e2935, 2024.

CONAMA. Resolução nº 393, 2007. Disponível em: https://www.cbhdoce.org.br/wp-content/uploads/2018/08/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf. Acesso em: 19/06/2024.

CORREIA, F. N.; BEZERRA, I. S. A poluição causada por petróleo e suas consequências para o meio marinho. In: **Conepetro**, 30 mar. 2015.

DÍAZ, E. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. **International Microbiology**, v. 7, p. 173-180, 2004.

DUDEK, M.; KANCIR, E.; ØYE, G. Influence of the Crude Oil and Water Compositions on the Quality of Synthetic Produced Water. **Energy Fuels**, v. 31, pp. 3708–3716, 2017.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

FARAG, A.M.; HARPER, D.D. A Review of Environmental Impacts of Salts from Produced Waters on Aquatic Resources. **International Journal of Coal Geology**, v. 126, p. 157-161, 2014.

FATHEPURE, B. Z. Recent studies in microbial degradation of petroleum hydrocarbons in hypersaline environments. *Frontiers in Microbiology, Extreme Microbiology*, v. 5, n.173, 2014.

FERREIRA, A. R., SKJOLDING, L. M., SANCHEZ, D. F., BERNAR NYNEZ, A. G., IVANOVA, Y. D., FEILBERG, K. L., CHHETRI, R. K., & ANDERSEN, H. R. Offshore produced water treatment by a biofilm reactor on the seabed: The effect of temperature and matrix characteristics. *Journal of environmental management*, v. 365, 121391, 2024.

FUJII, F. Y.; PIVELI, R. P.; CAMPOS, F.; BUENO, R. F.; SOBRINHO, P. A. Desempenho de reator integrado de lodo ativado com biofilme em leito móvel. *Eng Sanit Ambient*, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 349-358, Junho 2013.

GHORBANIAN, M.; MOUSSAVI, G.; FARZADKIA, M. Investigating the performance of an up-flow anoxic fixed-bed bioreactor and a sequencing anoxic batch reactor for the biodegradation of hydrocarbons in petroleum-contaminated saline water. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 90, p. 106-114, 2014.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1423-1433, 2012

GOLDEMBERG, J.; SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.; LUCCHESI, R. Oil and natural gas prospects in South America: can the petroleum industry pave the way for renewable in Brazil? *Energy Policy*, v. 64: pp. 58-70, 2014.

GUNAWAN, Y.; NEMATI, M.; DALAI, A.. Biodegradation of a surrogate naphthenic acid under denitrifying conditions. *Water Research*, v. 51, p. 11-24, 2014

HOLOWENKO, F. M.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Characterization of naphthenic acids in crude oil sands wastewaters by gas chromatographymass spectrometry. *Water Research*, v. 36, p. 2843-2855, 2002.

HUANG, ZAIXING; HE, XIN; NYE, CHARLES; BAGLEY, DAVID; URYNOWICZ, MICHAEL; FAN, MAOHONG. Effective anaerobic treatment of produced water from petroleum production using an anaerobic digestion inoculum from a brewery wastewater treatment facility. *Journal of Hazardous Materials*, v. 407, p. 124348, 2021.

HUU, N. B.; DENNER, E. B. M.; HA, D. T. C.; WANNER, G.; STAN-LOTTER, H. *Marinobacter aquaeolei* sp. nov., a halophilic bacterium isolated from a Vietnamese oil-producing well. **International Journal of Systematic Bacteriology**, v. 49, p. 367-375, 1999.

HUYSMAN, P.; VAN MEENEN, P.; VAN ASSCHE, P; VERSTRACTE W.. Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors. **Biotechnol Lett**, v. 5, p. 643–648, 1983.

IBP - INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. **Maiores produtores mundiais de petróleo em 2022**. Rio de Janeiro, 2023. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/>. Acesso em: 19/06/2024.

JANKNECHT, P.; MELO, A. M. Wastewater disinfection: efficacy and safety evaluation of a new generation of disinfectants. **Water Research**. v. 31, n. 10, pp. 2461-2466, outubro 1997.

KARDENA, E.; HIDAYAT, S.; NORA, S.; HELMY, Q. Biological Treatment of Synthetic Oilfield-Produced Water in Activated Sludge Using a Consortium of Endogenous Bacteria Isolated from A Tropical Area. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, v. 8, p. 331, 2017.

KAYAALP, N.; ERSAHIN, M. E.; OZGUN, H.; KOYUNCU, I.; KINACI, C. A new approach for chemical oxygen demand (COD) measurement at high salinity and low organic matter samples. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 8, p. 1547–1552, 2010.

LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. **Microbiological Reviews**, v. 54, n. 3, p. 305-315, 1990.

LETTINGA, G. Sustainable Integrated Biological Wastewater Treatment. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 85-98, 1996.

LI, G.; GUO, S.; LI, F. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis. **Journal of Environmental Sciences**, 2010.

LI, J.; LIU, Q.; YANG, H.; ZHANG, Y.; SHEN, J. Investigating the efficiency of advanced oxidation processes for the degradation of microplastics in water. **Science of The Total Environment**. v. 769, p. 144754, março 2021.

- LIN, S. H.; SHYU, C. T.; SUN, M. C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1059-1066, 1998.
- LU, M.; ZHANG, Z.; YU, W.; ZHU, W. Biological treatment of oilfield-produced water: A field pilot study. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 316-321, 2009.
- MARTIN, S.; MARQUEZ, C.; SANCHEZ-PORRO, C.; MELLADO, E.; ARAHAL D.R.; VENTOSA, A. Marinobacter lipolyticus sp. nov., a novel moderate halophile with lipolytic activity. **Internacional Journal of Systemic and Evolutionary Microbiology**, v. 53, n. 5, p. 1383–1387, 2003.
- MASSEY, M.L.; POHLAND, F.G. Phase separation of anaerobic stabilization by kinetic controls. *J. Water pollut. Control Fed.* 50:2204, 1978.
- MEERS, J. L., & JANNASCH, H. W. (1973). Growth of Bacteria in Mixed Cultures. CRC Critical Reviews in Microbiology, 2(2), 139–184.
- MIADONYE, A.; AMADU, M. Theoretical interpretation of pH and salinity effect on oil-in-water emulsion stability based on interfacial chemistry and implications for produced water demulsification. **Processes**, v. 11, p. 2470, 2023.
- MOCKAITIS, G.; PANTOJA, J. L. R.; RODRIGUES, J. A. D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Continuous anaerobic bioreactor with a fixed-structure bed (ABFSB) for wastewater treatment with low solids and low applied organic loading content. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, p. 1361-1368, 2014.
- MOLINA, M.C.; GONZÁLEZ, N.; BAUTISTA, L.F.; SANZ, R.; SIMARRO, R.; SÁNCHEZ, I.; SANZ, J.L. Isolation and genetic identification of PAH degrading bacteria from a microbial consortium. **Biodegradation**, v. 20, pp. 789-800, 2009.
- MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. “Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão”, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, jan./mar. 2013
- NASIRI, M.; JAFARI, I. Produced Water from Oil-Gas Plants. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 61, n. 2, p. 79-87, 2017.

NEFF, J.; LEE, K.; DeBLOIS, E.M. **Produced water: Overview of composition, fates and effects.** Cap. 1 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p, 2011.

ØDEGAARD, H.; Rusten, B.; Westrum, T. "A New Moving Bed Biofilm Reactor - Applications And Results", **Water Science & Technology**, v. 29, n. 10-11, p. 157-165, 1994.

ØDEGAARD, H. "Innovations In Wastewater Treatment: The Moving Bed Biofilm Process", **Water Science & Technology**, v. 53, n. 9, p. 17-33, Abril 2006.

OJAGH, S. M. A.; FALLAH, N.; NASERNEJAD, B. Biological treatment of organic compounds in produced water with use of halotolerant bacteria. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2020, p. 104412.

PEREIRA JR., N.; BON, E. P. S.; FERRARA, M. A. **Tecnologia de Bioprocessos.** Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 2008. 62 p. (Séries em Biotecnologia, v. 1).

PETROBRAS. **Processamento Primário de Petróleo.** Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias E&P, 2007.

REGONESI, G. Bioreactors: A Complete Review. Technical Report. **Microalgaex** 2023.

RICHARD, J. Y.; VOGEL, T. M. Characterization of a Soil Bacterial Consortium Capable of Degrading Diesel Fuel. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 44, p. 93-100, 1999.

RINCÓN, N.; CHACÍN, E.; MARÍN, J.; TORRIJOS, M.; MOLETTA, R.; FERNÁNDEZ, N. Anaerobic biodegradability of water separated from extracted crude oil. **Environmental Technology**, v. 24, n. 8, p. 963-970, 2003.

RODRÍGUEZ, J.; KLEEREBEZEM, R.; LEMA, J. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 93, n. 3, p. 592-606, 2006.

RUSTEN, B.; Eikebrokk, B.; Ulgenes, Y.; Lygren, E. "Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors", **Aquacultural Engineering**, v. 34, n. 3, p. 322-331, Maio 2006.

SANGHAMITRA, P.; MAZUMDER, D.; MUKHERJEE, S. Biodegradation study of oily wastewater in a suspended growth anaerobic reactor. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 97, p. 601-606, 2020.

SANTANA, E. de O. Potencialidade da utilização de tampinhas de garrafas em PEAD como meio suporte de biomassa de reatores MBBR tratando esgoto sanitário. 2023. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió, 2023.

SANTOS, A. S.; MARQUES, A. M. T.; PALERMO, L. C. M.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the impact of guar gum applied to chemical enhanced oil recovery on produced water treatment using a SDBS-Chitosan flocculant system. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**. V. 44(1): 550-565., (2022).

SHARGHI, E. A.; BONAKDARPOUR, B.; ROUSTAZADE, P.; AMOOZEGAR, M. A.; RABBANI, A. R. The biological treatment of high salinity synthetic oilfield produced water in a submerged membrane bioreactor using ahalophilic bacterial consortium. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, pp. 2016-2026, 2013.

SHARMA, S.; MOHLER, J.; MAHAJAN, S. D.; SCHWARTZ, S. A.; BRUGGEMANN, L.; AALINKEEL, R.. Microbial Biofilm: A Review on Formation, Infection, Antibiotic Resistance, Control Measures, and Innovative Treatment. **Microorganisms**, v. 11, n. 1614, p. 1-32, 2023.

SGB - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Petróleo do Pré-Sal**. 2014. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/>. Acesso em: 19/06/2024.

SHPINER, R.; LIU, G.; STUCKEY, D.C. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6229–6235, 2009.

SILVA, F. C.; SANTOS, L. C.; DE OLIVEIRA PEREIRA, K. R. Estudo das Técnicas Aplicadas no Tratamento da Água Produzida de Petróleo. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, v. 2022, p. 1-10, 2022.

SINGER, E.; WEBB, E. A.; NELSON, W. C.; HEIDELBERG, J. F. Genomic Potential of *Marinobacter aquaeolei*, a Biogeochemical “Opportunitroph”. **Applied Environmental Microbiology**, v. 77, n 8, p 2011.

SUN, Y.; DONG, Y.; GUO, S.; XU, B.; QIU, Z.; TANG, S. Optimizing nitrogen recovery from wastewater using microalgae: A comparative study on batch and semi-continuous cultivation. **Chemosphere**. v. 345, p. 138553, junho 2023.

TABACCO, A.; MEIATTINI, F.; MODA, E.; TARLI, P. Simplified enzymic/colorimetric serumurea nitrogen determination. **Clinical Chemistry**, v. 25, n. 2, pp. 336-7, 1979.

THOMAS, J. E.. **Fundamentos de engenharia do petróleo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

URURAHY, A.F.P. **Biodegradação de resíduo oleoso proveniente de refinaria**. Tese de D.Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998

VEIL, J.; PUDER, M.; ELCOCK, D.; Jr, R.; **A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane**. U.S. Department of energy, National Energy Technology Laboratory. Prepared by Argonne National Laboratory. 2004

VIEIRA, D.S.; SÉRVULO, E. F. C.; CAMMAROTA, M. C.; Degradation Potential and Growth of Anaerobic Bacteria in Produced Water. **Environmental Technology**, v. 26, pp. 915-922, 2005.

VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; CAMPORESE, E. F. S. Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <https://www.portalabpg.org.br>. Acesso em: 19/06/2024.

VISHNIAC, W.; SANTER, M. The Thiobacilli. **Bacteriological Reviews**, v. 21, n. 3, p. 195–213, 1957.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1995. 240 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1).

WARTELL, B.; BOUFADEL, M.; RODRIGUEZ-FREIRE, L. An effort to understand and improve the anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons: A literature review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 157, p. 105156, 2021.