



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

RAQUEL STUDART DE FARIAS

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE REMOÇÃO DE BTEX EM
CONDIÇÕES ANAERÓBIAS**

**FORTALEZA
2013**

RAQUEL STUDART DE FARIAS

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE REMOÇÃO DE BTEX EM
CONDIÇÕES ANAERÓBIAS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Co-orientador: Dr. Alexandre Colzi Lopes

FORTALEZA
2013

RAQUEL STUDART DE FARIAS

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE REMOÇÃO DE BTEX
EM CONDIÇÕES ANAERÓBIAS**

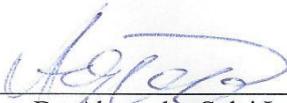
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Aprovada em: **18/03/2013**.

BANCA EXAMINADORA



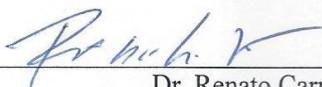
Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Dr. Alexandre Colzi Lopes (co-orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Dra. Elisa Rodríguez Rodríguez
Universidade Federal do Ceará - UFC



Dr. Renato Carrhá Leitão
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. André Bezerra dos Santos pela orientação e confiança ao longo de todo este trabalho.

Ao professor Dr. Alexandre Colzi Lopes pelos incentivos, ensinamentos, orientação e disposição em me ajudar.

Ao Dr. Renato Carrhá Leitão e a Dra. Elisa Rodríguez Rodríguez por aceitarem participar da banca examinadora.

Aos colegas de projeto e amigos, Mayara, Paulo Igor, Patrícia e Amanda pela ajuda indispensável nos experimentos.

Ao grupo LABOSAN: Carla Jamile, Ana Patricya, Gilmar, Germana, Antônio, Lívia, Márcia, Michael Douglas, Natam, Cristina, João Lucas e Paloma pela convivência sempre muito prazerosa e pela ajuda mútua.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pelo conhecimento transmitido.

À FUNCAP pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro (Projeto Funcap N°: 078.01.00/09).

Ao CNPQ (Projeto N°: 481270/2010-8) e CAPES (Projeto PNPd N°: 3022/2010) pelo apoio financeiro.

A todos os meus familiares pelo carinho e presença constante durante toda a minha vida.

*“Quanto mais absurdo se tornam os problemas
mais apaixonantes são os desafios.”*

Don Helder Câmara

RESUMO

Os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (BTEX) são os hidrocarbonetos monoaromáticos que agregam maior risco ao meio ambiente, principalmente devido às características tóxicas e carcinogênicas. Dentre os métodos usualmente aplicados na remoção de BTEX em águas contaminadas, o tratamento anaeróbio tem merecido destaque principalmente em relação aos baixos custos. Nesse sentido, buscou-se avaliar diferentes estratégias de remoção de BTEX em condições anaeróbias. Foram realizados ensaios em fluxo contínuo em três biorreatores anaeróbios que foram alimentados com solução sintética de BTEX ($\sim 3 \text{ mg.L}^{-1}$ de cada composto) solubilizados em etanol e operados a 27°C . As concentrações dos BTEX foram determinadas por cromatografia. No biorreator metanogênico foram analisadas as seguintes influências: 1) do tempo de detenção hidráulico (TDH) (48 h, 36 h e 24 h); 2) da carga orgânica volumétrica; 3) da recirculação do efluente; 4) e do sistema microaeróbio. O reator sulfetogênico foi operado com um TDH de 48 h e foram testados diferentes razões $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ de aproximadamente 12, 5, 2,5 e estequiométrica- com diferentes cargas orgânicas. O reator desnitrificante foi operado também com um TDH de 48 h nas razões DQO/NO_3^- de aproximadamente 12 e 5. Os reatores avaliados mostraram-se bastante estáveis durante todas as fases do experimento. Com relação à remoção de BTEX, de uma forma geral, as menores eficiências de remoção foram encontradas para o benzeno, independente do tipo de acceptor final de elétrons, indicando a difícil biodegradação desse composto sob condições anaeróbias, enquanto que as maiores eficiências foram observadas para os xilenos e o tolueno, chegando a remoções de até 90%. Tais valores levam em conta possíveis interferências de adsorção e de volatilização. Também foi notado que deve haver uma sinergia entre os distintos compostos, podendo esta exercer um forte efeito sobre as eficiências de remoção dos BTEX. Comparando-se os três reatores, notou-se que não houve melhora significativa nas eficiências de remoção dos compostos na presença de nitrato ou sulfato. O reator biológico metanogênico forneceu elevadas eficiências na remoção de DQO, superiores a 80% em média, para as fases que as concentrações de substrato estavam altas, produzindo biogás (predominantemente na forma de gás metano), não acumulando ácidos graxos voláteis, e com alcalinidade suficiente para tamponar o meio em pH neutro. A fase que obteve os melhores resultados de remoção de BTEX (cerca de 94%) foi a que tinha um sistema microaeróbio adicionado ao reator metanogênico, com eficiências de remoção de DQO superiores a 85%.

Palavras-chave: tratamento anaeróbio; hidrocarbonetos monoaromáticos; nitrato; sulfato; sistema microaeróbio.

ABSTRACT

The compounds benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) are monoaromatic hydrocarbons compounds which represent a high risk for the environment, mainly due to their toxic and carcinogenic characteristics. Among the methods usually applied for the removal of BTEX from contaminated waters, anaerobic treatment has drawn attention especially because of its low cost. Accordingly, anaerobic biodegradation of BTEX was assessed under methanogenic, denitrifying and sulfidogenic conditions. Assays were performed in three bitstream anaerobic bioreactors that were fed with a synthetic solution of BTEX ($\sim 3 \text{ mg.L}^{-1}$ of each compound) solubilized in ethanol and operated at 27°C . The concentrations of BTEX were determined by chromatography. In methanogenic bioreactor were analyzed the following influences: 1) the hydraulic retention time (HRT) (48 h, 36 h and 24 h), 2) the shock loading, 3) the effluent recycling, 4) and microaerobic system. The sulfidogenic reactor was operated with a HRT of 48 h with different DQO/ SO_4^{-2} ratios of approximately 12, 5, 2.5, and stoichiometric with different organic fillers. The denitrifying reactor was also operated with a HRT of 48 h in the ratios DQO/ NO_3^{-1} of approximately 12 and 5. The reactors evaluated were quite stable during all phases of the experiment. About BTEX removal, in general, benzene showed the lower removal efficiencies, regardless of the electron acceptor, indicating the difficulty of biodegradation of this compound under anaerobic conditions. The highest removal efficiencies were observed for toluene and xylenes, reaching up to 90% removal. These values take into account possible interferences of adsorption and volatilization. It was also noted that there should be a synergy between the different compounds that could have a strong effect on the removal efficiencies of BTEX. Comparing the three reactors, it was noted that there was significant improvement in the removal efficiency of the compounds in the presence of nitrate or sulfate. The methanogenic reactor showed high COD removal efficiencies higher than 80% on average for the phases with a high substrate concentration, producing biogas (mainly in the form of methane) not accumulating volatile fatty acids, and with enough alkalinity to buffer the medium at neutral pH. The phase that achieved the best results BTEX removal (about 94%) was the one that had a microaerobic system added to methanogenic reactor, with COD removal efficiencies exceeding 85%.

Keywords: anaerobic treatment; monoaromatic hydrocarbons, nitrate, sulfate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular dos compostos BTEX.....	22
Figura 2 - Reatores anaeróbios de manto de lodo e fluxo ascendente utilizados durante os experimentos em fluxo contínuo.	39
Figura 3- Frascos de armazenamento de afluente providos de atmosfera de nitrogênio.....	40
Figura 4 - Recipiente usado no deslocamento de líquido gerado pela produção de biogás.	40
Figura 5 - Procedimento de diluição do biogás em bulbo de vidro para quantificação de NH ₃ e H ₂ S.....	41
Figura 6 - Estratégias operacionais testadas no sistema metanogênico.....	43
Figura 7 - Estratégias operacionais testadas no sistema sulfetogênico.	45
Figura 8 - Avaliação de diferentes TDH como estratégia operacional no sistema metanogênico.....	50
Figura 9 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, II e III.	52
Figura 10 - Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, II e III.....	53
Figura 11 - BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, II e III.	57
Figura 12 - Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, II e III.	58
Figura 13 - Avaliação da recirculação do efluente e da COV como estratégia operacional no sistema metanogênico.....	62
Figura 14 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, IV, V e VI.....	63
Figura 15 – Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, IV, V e VI.	64
Figura 16 – BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, IV, V e VI.....	67
Figura 17 - Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, IV, V e VI.	68
Figura 18 - Avaliação da microaeração e da COV como estratégia operacional no sistema metanogênico.....	72

Figura 19 – Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases IV, V, VII e VIII.	73
Figura 20 - Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases IV, V, VII e VIII.	73
Figura 21 - BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases IV, V, VII e VIII.	77
Figura 22- Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases IV, V, VII e VIII.	78
Figura 23 - Balanço de massa do carbono no sistema metanogênico.	82
Figura 24 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema sulfetogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as diferentes fases do experimento.	84
Figura 25 - Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema sulfetogênico nas fases I, II, III, IV e V.	85
Figura 26 - BTEX afluente e efluente ao sistema sulfetogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as diferentes fases do experimento.	89
Figura 27 - Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema sulfetogênico nas diferentes fases do experimento.	90
Figura 28 - Balanço de massa do carbono no sistema sulfetogênico.	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estrutura e parâmetros físico-químicos importantes na mobilidade de alguns compostos presentes na gasolina em água.....	23
Quadro 2 - Resumo sobre os malefícios para a saúde, padrões de potabilidade e de lançamento dos BTEX.	25
Quadro 3 - Resumo dos métodos de remediação disponíveis para águas contaminadas por óleo.	26
Quadro 4 - Exemplos de alguns micro-organismos que degradam anaerobiamente benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos.....	32
Quadro 5 - Sistemas anaeróbios operados em fluxo contínuo na remoção de BTEX.....	35
Quadro 6 – Parâmetros avaliados durante a operação dos reatores e os métodos analíticos usados.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Duração das fases e parâmetros operacionais do sistema metanogênico.....	44
Tabela 2 - Duração das fases e parâmetros operacionais do sistema sulfetogênico.....	46
Tabela 3 - Duração das fases e parâmetros operacionais do sistema desnitrificante.	47
Tabela 4 - Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases I, II e III.	51
Tabela 5 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.....	53
Tabela 6 - Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases I, II e III.	56
Tabela 7 – Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases I, IV, V e VI. .	63
Tabela 8 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.....	63
Tabela 9 – Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases I, IV, V e VI.	66
Tabela 10 – Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases IV, V, VII e VIII.	74
Tabela 11 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.....	74
Tabela 12 – Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases IV, V, VII e VIII.....	76
Tabela 13 – Valores médios de entrada e saída de carbono no sistema metanogênico.....	81
Tabela 14 - Concentrações médias de DQO e sulfato do afluente e efluente, carga de DQO removida e eficiência de remoção de DQO.....	83
Tabela 15 – Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema sulfetogênico.....	85
Tabela 16 – Concentrações médias dos compostos BTEX e sulfato afluente, efluente, carga individual de BTEX removida e eficiência de remoção.....	87
Tabela 17 – Valores médios de entrada e saída de carbono no sistema sulfetogênico.....	93

Tabela 18 – Concentrações médias de DQO e nitrato do afluente e efluente, carga de DQO removida e eficiência de remoção de DQO.....	95
Tabela 19 – Concentrações médias dos compostos BTEX e nitrato afluente, efluente, carga individual de BTEX removida e eficiência de remoção.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Afluente
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
BZ	Benzeno
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CO₂	Dióxido de carbono (gás carbônico)
CH₄	Metano
DEHA	Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
DQO	Demanda química de oxigênio
DP	Desvio padrão
EB	Etilbenzeno
EF	Efluente
EFIC	Eficiência
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de proteção ambiental)
FBR	<i>Fluidized Bed Reactor</i> (reator de leito fluidizado)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia gasosa)
HS	<i>Headspace</i>
H₂S	Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico)
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
MPX	m, p -Xilenos
N₂	Nitrogênio gasoso
N-NO₂⁻	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO₃⁻	Nitrogênio na forma de nitrato
NH₃	Amônia livre
N-NTK	Nitrogênio na forma de nitrogênio total kjeldahl
OMS	Organização Mundial de Saúde
OX	o-Xileno
p	Significância de teste estatístico
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
RM	Reator metanogênico

RN	Reator de nitrato
RS	Reator sulfetogênico
SFFR	<i>Submerged Fixed Film Reactor</i> (reator de leito fixo submerso)
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TCD	Detector de condutividade térmica
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TO	Tolueno
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i> (reator de manto de lodo e fluxo ascendente)
UFC	Universidade Federal do Ceará
VOC	Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 Descrição do sistema experimental	38
4.2 Água contaminada sintética.....	41
4.3 Procedimento experimental	42
4.4 Métodos analíticos	48
4.5 Métodos estatísticos	49
4.6 Análises dos resultados.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Reator metagênico	50
5.1.1 Influência do TDH.....	50
5.1.2 Influência da recirculação do efluente e da carga orgânica volumétrica (COV).....	61
5.1.3 Influência da microaeração e da carga orgânica volumétrica (COV)	71
5.2 Reator sulfetogênico	83
5.2.1 Remoção de DQO.....	83
5.2.2 Remoção de BTEX.....	86
5.2.3 Balanços de DQO	93
5.3 Reator desnitrificante.....	95
5.3.1 Remoção de DQO.....	95
5.3.2 Remoção de BTEX.....	96
6 CONCLUSÕES.....	98
7 RECOMENDAÇÕES.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1 INTRODUÇÃO

As indústrias petroquímicas são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos, os quais são formados durante as etapas de produção, transporte e refino. Esses efluentes, muitas vezes, apresentam um elevado potencial de toxicidade. Portanto, reduzir e controlar a poluição têm sido um desafio para a indústria, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados (MELLO, 2007).

Dentre os diversos compostos que compõem o petróleo e os seus derivados, estão os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), os quais possuem como característica principal a presença do anel benzênico em sua estrutura, o que os torna compostos bastante estáveis, dificultando, assim, as suas remoções do meio ambiente (JO *et al.*, 2008; YANG; JIANG; SHI, 2006). Os BTEX, além de serem encontrados em derivados de petróleo, também são largamente utilizados em indústrias químicas como matérias-primas para síntese de outros produtos como, por exemplo, colas e óleos (PHELPS; YOUNG, 2001; RIBEIRO, 2005).

Os BTEX se destacam na lista de poluentes prioritários da agência de proteção ambiental norte-americana (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) devido ao seu elevado potencial carcinogênico e mutagênico, além de sua relativamente alta solubilidade em água, o que facilita a migração e contaminação rápida de águas subterrâneas e solos por esses compostos, que, mesmo em baixas concentrações, podem trazer sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana (AIVALIOTI *et al.*, 2011; MAZZEO *et al.*, 2010; PAIXÃO *et al.*, 2007; JO *et al.*, 2008; SANTAELLA *et al.*, 2009).

A exposição humana a tais compostos pode gerar desde danos ao sistema nervoso central até o desenvolvimento de câncer, em especial o benzeno, o qual é reconhecidamente o composto mais tóxico do grupo e classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como potente agente carcinogênico, podendo causar leucemia e até levar o indivíduo à morte em caso de exposição aguda ao composto (ES'HAGHI; EBRAHIMI; HOSSEINI, 2011; RANA; VERMA, 2005; SINGH; FULEKAR, 2010). Os demais compostos, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também são considerados tóxicos, porém nenhum tipo de câncer foi comprovadamente atribuído a estes (BRITO *et al.*, 2005; FORTE, 2007).

Normalmente, os tratamentos físico-químicos convencionais utilizados para a remoção de BTEX do meio ambiente, além de demandarem elevados custos operacionais, não destroem os contaminantes, mas apenas os transportam de fase. Nesse sentido, os processos

biológicos são considerados como uma tecnologia eficiente na remoção de BTEX de águas contaminadas e efluentes, especialmente por causa da sua simplicidade operacional e baixo custo quando comparado a outros métodos (BERTIN *et al.*, 2007; MASSALHA *et al.*, 2007; MAZZEO *et al.*, 2010).

Dentre os benefícios apresentados pelo processo de tratamento anaeróbio, podem-se citar: baixo consumo de energia e produção de lodo, requer espaços menores, tem baixos custos, além de produzir metano- um gás combustível com alto poder calorífico (DEMIREL; YENIGUN, 2002; LEMA; OMIL, 2001; LETTINGA; HULSHOFF, 1991; LIGERO *et al.*, 2001).

Avanços significativos foram realizados nos últimos anos no que diz respeito à remoção anaeróbia de hidrocarbonetos monoaromáticos em experimentos em batelada ou em reatores de fluxo contínuo (COATES; ANDERSON, 2000; DOU *et al.*, 2010). De acordo com Dou *et al.* (2008), o uso de aceptores finais de elétrons, tais como NO_3^- e SO_4^{2-} , tem melhorado consideravelmente a remediação anaeróbia de águas subterrâneas e de efluentes contendo BTEX.

Diversas configurações de reatores anaeróbios, como os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) (CATTONY *et al.*, 2005; DE NARDI *et al.*, 2002, 2005; GUSMÃO *et al.*, 2006, 2007) e reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) (MARTÍNEZ; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ, 2007), têm sido usadas para remediação de efluentes contaminados com compostos monoaromáticos. No entanto, há menos de vinte estudos em fluxo contínuo que avaliem simultaneamente a remoção anaeróbia de BTEX em biorreatores operados sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas, para o estabelecimento de diferentes estratégias operacionais que aumentem a eficiência de degradação de BTEX em condições anaeróbias.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar diferentes estratégias (metanogênicas, sulfetogênicas e desnitrificantes) de remoção anaeróbia de BTEX em afluente sintético com vistas à aplicação em efluentes petroquímicos e remediação *ex-situ* de águas subterrâneas contaminadas.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a remoção anaeróbia de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) sob a influência de diferentes tempos de detenção hidráulicos (TDH) no reator metanogênico;
- Avaliar a influência da recirculação de efluente na biodegradação dos compostos de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) sob condições metanogênicas;
- Estudar a remoção anaeróbia de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) sob condições microaeróbias no reator metanogênico;
- Avaliar a influência da carga de co-substrato sob condições metanogênicas e sulfetogênica;
- Estudar a influência da relação DQO/sulfato e da carga de co-substrato no reator sulfetogênico (RS);
- Avaliar a influência da relação DQO/nitrato no reator desnitrificante (RN).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 As refinarias de petróleo e o meio ambiente

Na organização atual da nossa sociedade, a importância do petróleo é extensa e fundamental. O petróleo é uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, e seus derivados são matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, e, deste modo, têm um papel cada dia mais presente e relevante na vida das pessoas (MARIANO, 2001).

Contudo, a indústria do petróleo é responsável por muitos impactos ambientais, decorrentes de vazamentos, derrames e outros acidentes que podem acontecer durante as atividades de exploração, refino, transporte e armazenamento do petróleo e de seus derivados, prejudicando consideravelmente o meio ambiente (CALLADO; SILVA; LOPES, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

O petróleo, segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), é uma substância de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, a qual pode ser removida da terra no estado líquido. Está comumente acompanhado de compostos, tais como água, matéria inorgânica e gases (PEDROZO *et al.*, 2002).

As refinarias de petróleo são as indústrias responsáveis pela transformação do óleo cru em derivados, tais como o diesel, a gasolina e o óleo combustível (AVCI; KAÇMAZ; DURAK, 2003; MILHOME, 2006). A gasolina é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, cujos componentes majoritários são cadeias ramificadas de parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (FENOTTI *et al.*, 2009). Além disso, essas atividades de transformação, do ponto de vista ambiental, são consideradas fontes geradoras de poluição, haja vista que consomem bastante água durante o processo de conversão do petróleo e geram, ao final do processamento, diversos gases nocivos como óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, gás carbônico e compostos orgânicos voláteis, produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição, e geram grandes quantidades de efluentes líquidos (MARIANO, 2001; WAKE, 2005).

Os efluentes de processo nas refinarias são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo, estando este último sob a forma líquida ou gasosa, e que pode conter óleo ou outros contaminantes químicos como

ácidos e soda. A água de lavagem do petróleo cru e dos seus derivados, a água proveniente da etapa de dessalinização, os condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, assim como da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo fazem parte desse efluente. Além disso, as águas de chuva poderão ou não estar contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde forem drenadas (MARINO, 2005; MELLO, 2007).

As águas residuárias oriundas de indústrias de refino, muitas vezes, apresentam elevada DQO, uma diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos de difícil degradação, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007; AVCI; KAÇMAZ; DURAK, 2003; MILHOME, 2006; SOUSA *et al.*, 2006), os quais podem ser tóxicos para diversos organismos e potencialmente carcinogênicos (ALAJBEG *et al.*, 2000; BARRON *et al.*, 1999; MARIANO, 2001).

Os compostos monoaromáticos BTEX se destacam na lista de poluentes prioritários da USEPA devido ao seu elevado potencial carcinogênico e mutagênico, além de possuir elevada solubilidade em água, o que facilita a migração e contaminação rápida de águas subterrâneas, solos e ar por esses compostos, que, mesmo em baixas concentrações (na ordem de micrograma por litro), podem trazer sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana (AIVALIOTI *et al.*, 2011; MAZZEO *et al.*, 2010; PAIXÃO *et al.*, 2007; JO *et al.*, 2008; SANTAELLA *et al.*, 2009).

O Brasil adiciona etanol na gasolina em uma proporção de 20 a 26%, porém o comportamento físico e químico de seus compostos presentes é alterado por essa modificação. Assim, à medida que se aumenta a concentração do etanol adicionado à gasolina, pode acontecer um aumento de solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em água (FENOTTI *et al.*, 2009).

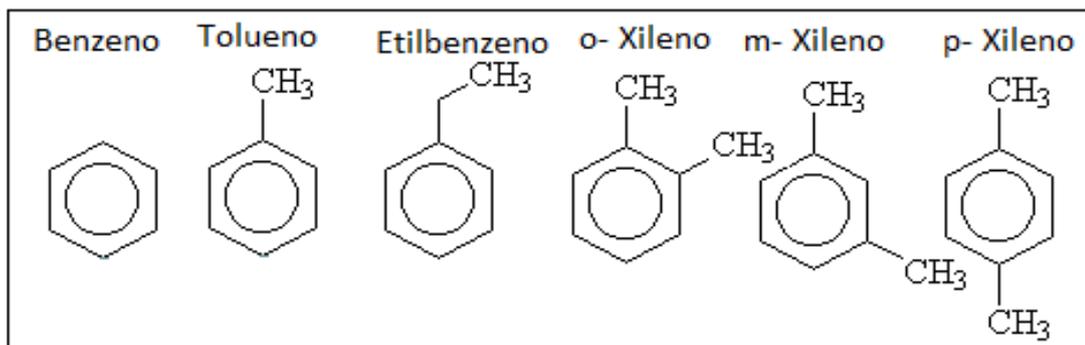
Portanto, a disposição das águas residuárias oriundas do processamento do petróleo, bem como o derramamento de combustíveis nos corpos hídricos receptores ou no solo, tem se tornado uma preocupação constante a nível mundial (CARNEIRO, 2012; KAREGOUDAR; MANOHAR, 1998; MARIANO, 2001).

3.2 Hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX)

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (Figura 1), são encontrados em derivados de petróleo e largamente utilizados em indústrias químicas como matérias-primas para síntese de outros produtos (PHELPS;

YOUNG, 2001; RIBEIRO, 2005). O benzeno, por exemplo, é utilizado na produção de borrachas, plásticos, náilon, pesticidas e tintas, enquanto o tolueno é geralmente usado como agente de diluição de tintas e como solvente na produção de resinas, colas e óleos. O etilbenzeno, por sua vez, é usado na produção do estireno e polímeros sintéticos, e os xilenos, como solventes em borrachas e no tingimento de couro, além de serem utilizados na produção do anidrido ftálico, bactericidas, herbicidas, óleos lubrificantes e ácido para-ftálico. (TRIGUEROS, 2008). Além disso, os compostos BTEX são os hidrocarbonetos mais abundantes da gasolina, podendo representar uma parcela de 18% a 25% em massa (ANP, 2006). No petróleo cru, o teor médio desses compostos é de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, contudo suas concentrações podem chegar à ordem de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dependendo do poço produtor (FANG; LIN, 1988).

Figura 1 – Estrutura molecular dos compostos BTEX.



Fonte: a autora.

Os BTEX possuem como principais características a presença do anel benzênico em sua estrutura molecular, o caráter volátil, bem como a elevada solubilidade em água, quando comparado a outros hidrocarbonetos presentes na gasolina, como os alifáticos-alcanos, alcenos, alcinos- (DOU *et al.*, 2008; FARHADIAN *et al.*, 2009). A solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos é da ordem de 3 a 5 vezes maior que a dos alifáticos com o mesmo número de carbonos (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos também apresentam maior mobilidade em sistemas solo-água devido ao seu menor coeficiente de partição octanol-água (Quadro 1). Logo, são observados baixa adsorção no solo e transporte preferencial pela água, favorecendo a contaminação de mananciais de abastecimento superficiais ou subterrâneos. Normalmente, essa mobilidade é aumentada pelo efeito de cossolvência causado pela adição de etanol na gasolina comercializada no Brasil (SILVA *et al.*, 2002, TIBURTIUS *et al.*, 2004, RESENDE, 2007).

Quadro 1 - Estrutura e parâmetros físico-químicos importantes na mobilidade de alguns compostos presentes na gasolina em água.

Composto	Fórmula química	Solubilidade em água (mg/L)	Log K_{ow}
Benzeno	C_6H_6	1760	2,13
Tolueno	C_7H_8	532	2,73
Etilbenzeno	C_8H_{10}	161,5	3,15
o-Xileno	C_8H_{10}	161,5	3,20
m-Xileno	C_8H_{10}	171,5	3,12
p-Xileno	C_8H_{10}	181,6	3,15
Nonano	C_9H_{20}	0,122	4,67
Decano	$C_{10}H_{22}$	0,021	6,69
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	0,005	7,24

Fonte: Tiburtius *et al.* (2004).

Notas: K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água.

BTEX são frequentemente encontrados no meio ambiente através de processos bioquímicos naturais, deposição atmosférica, como resultado de vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina ou dutos, disposição imprópria de efluentes, derrames acidentais no transporte de produtos petrolíferos e lixiviação dos aterros sanitários (CAVALCANTI *et al.*, 2010; DE NARDI *et al.*, 2007; PHELPS; YOUNG, 2001).

Devido à sua elevada volatilidade, os BTEX, geralmente, se encontram em baixas concentrações (nível de ppb) em águas superficiais. No entanto, em águas subterrâneas essas concentrações podem ser mais elevadas, sendo, então, prioridade o monitoramento desses compostos em lençóis subterrâneos, os quais podem ser fonte de água destinada ao consumo humano (FALCÓ; MOYA, 2007; MAZZEO *et al.*, 2010).

Dentre os BTEX, aquele que confere maior risco à saúde humana é o benzeno, já que possui maior solubilidade em água e elevada volatilidade. Muitas pesquisas laboratoriais com animais e estudos epidemiológicos em humanos mostraram a relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de doenças como a leucemia linfóide, leucemia mielomonocítica, neoplasmas hematológicos e desordens sanguíneas, como a pré-leucemia e anemia apática. Além dessas doenças, experimentos com animais comprovaram o aumento do risco de tumores em múltiplas espécies, em múltiplos órgãos (fígado, estômago, pulmões, ovários, e glândulas mamárias), desordens mentais, psiconeuróticas e de personalidade. Observaram-se também ligeiros transtornos digestivos, e, no caso das mulheres, houve transtornos da menstruação. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até

mesmo a morte de uma pessoa (MELLO *et al.*, 2006; MENDES, 1993; PEDROZO *et al.*, 2002; TIBURTIUS *et al.*, 2004; MELLO, 2007).

O tolueno é comumente encontrado em locais onde se despejam resíduos líquidos. Este, mesmo em baixas concentrações, gera fadiga, fraqueza e confusão mental, além de ser um depressor do sistema nervoso central. Os xilenos podem causar transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta, e cefaleia. Os riscos à saúde, devido à exposição aguda a etilbenzeno, são tonturas, delírios, dores de cabeça e vômito, convulsões, coma e/ou morte. Também pode irritar os olhos, nariz e garganta (PEDROZO *et al.*, 2002; TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Portanto, devido aos sérios riscos ao meio ambiente e à saúde humana, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva quanto à presença dos BTEX em águas. Tanto a agência de proteção ambiental norte-americana (USEPA, 2001) quanto o Ministério da Saúde (Portaria nº 2.914/2011) estabelecem limites máximos para a concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno em águas destinadas ao consumo humano. Nos EUA, as concentrações máximas de BTEX em água potável devem ser menores que $0,005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente (USEPA, 2001). Já a legislação brasileira determina que não haja concentração maior que $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $170 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $200 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $300 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente (BRASIL, 2011).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) preocupado com a disposição de esgotos industriais, entre os quais os provenientes da indústria do petróleo, criou a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, a qual impõe o limite para o lançamento em corpos hídricos de $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $0,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente (BRASIL, 2011). Assim, a má disposição das águas residuárias, aliada à presença de compostos monoaromáticos, pode acarretar uma série de danos à fauna, flora e aos humanos.

Um resumo sobre os malefícios para a saúde, padrões de potabilidade e de lançamento dos BTEX é apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Resumo sobre os malefícios para a saúde, padrões de potabilidade e de lançamento dos BTEX.

BTEX	Riscos/Sintomas	Padrão de potabilidade ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Padrão de lançamento ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Benzeno	Leucemias, neoplasmas hematológicos, anemia apática, desordens mentais, psiconeuróticas, de personalidade, coma e/ou morte.	5	1,2
Tolueno	Fadiga, fraqueza e confusão mental, além de ser um depressor do sistema nervoso central.	170	1,2
Xilenos	Transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta, e cefaleia.	300	1,6
Etilbenzeno	Irritar os olhos, nariz, garganta, causar tonturas, delírios, dores de cabeça e vômito, convulsões, coma e/ou morte.	200	0,84

Fonte: autora

3.3 Processos de remoção de hidrocarbonetos monoaromáticos

Devido à grande mobilidade dos BTEX em água, esses compostos podem alcançar os lençóis freáticos, vindo a contaminar grande quantidade de água potável em um curto intervalo de tempo, o que representa um grande risco ambiental e de saúde pública (COATES; ANDERSON, 2000; DOU *et al.*, 2008; FARHADIAN *et al.*, 2009).

Atualmente, existe uma grande procura por tecnologias de tratamento que sejam capazes de remover esses compostos de águas e que atendam a uma série de fatores, dentre os quais se podem apontar: a busca por processos mais eficientes, atendimento às exigências ambientais, processos menos onerosos, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com boa eficiência, menor custo de instalação e manutenção, dentre outros aspectos (MELLO, 2007).

Existem métodos não biológicos (físicos, químicos e físico-químicos) e biológicos aplicados na remoção de BTEX presentes em águas contaminadas. Estes métodos podem ainda ser divididos em tecnologias: *in-situ* (remoção realizada no próprio ambiente contaminado), ou *ex-situ* (remoção do material contaminado para tratamento em local externo ao de sua origem) (FARHADIAN *et al.*, 2008; PEDROZO *et al.*, 2002). Apresenta-se no Quadro 3 um resumo das principais tecnologias *in-situ* e *ex-situ* de remediação de ambientes contaminados por óleo, muitas das quais serão detalhadas adiante.

Quadro 3 - Resumo dos métodos de remediação disponíveis para águas contaminadas por óleo.

Método	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>
Físico	Remediação elétrica Barreira Contenção hidráulica <i>Air sparging</i>	Remediação elétrica <i>Air stripping</i> Filtração (membrana) Adsorção em carbono ou zeólita
Químico	Injeção de produtos químicos	Coagulação Floculação Precipitação Processos oxidativos avançados (POAs)
Biológico	Biorremediação (biorremediação natural e engenharia)	Biorremediação (biorreatores aeróbios e anaeróbios)

Fonte: Farhadian *et al.* (2008).

3.3.1 Processos não biológicos

Os processos não biológicos utilizados na remoção de hidrocarbonetos incluem a adsorção em carvão ativado ou zeólita, *air stripping*, oxidação fotocatalítica, extração de vapor do solo, filtração por membranas, clarificação química, barreiras reativas, dentre outros (AYOTAMUNO *et al.*, 2006; FARHADIAN *et al.*, 2008; SHAH; NOBLE; CLOUGH, 2004; VIDAL, 2011). Cada uma dessas tecnologias apresenta suas vantagens e desvantagens, por exemplo, o uso de barreiras reativas (VESELA *et al.*, 2006) no tratamento de solos, o qual é extremamente dificultado, tanto pela complexidade da matriz de solo, como pela elevada velocidade com que os poluentes solúveis são lixiviados. Em geral, os processos físicos permitem uma eficiente remoção dos hidrocarbonetos voláteis. Entretanto, o seu caráter não-destrutivo implica na necessidade de processos auxiliares, orientados a adsorver, degradar ou dispor os hidrocarbonetos previamente extraídos (DOS SANTOS, 2012). Dentro as tecnologias mais utilizadas para degradação de BTEX pode se considerar os processos oxidativos avançados, *air stripping* e zeólitas (Science Direct, 2013; ISI, Web of Science, 2013).

O *air stripping* é uma tecnologia de remoção por aeração que permite a transferência de contaminantes orgânicos da fase líquida (águas superficiais ou subterrâneas) para a fase gasosa, onde então o gás é coletado e tratado (USEPA [a], 2006). Shah, Noble e

Clough (2004) estudaram a eficiência da técnica de *air stripping* na remoção de compostos orgânicos voláteis (COV), incluindo os BTEX, e concluíram que apesar do sistema ser bastante utilizado em indústrias petroquímicas e demonstrar boa eficiência de remoção, tal técnica não era muito indicada sob o ponto de vista ambiental, já que havia apenas uma transferência dos poluentes da fase líquida para a gasosa, e não a sua degradação (TIBURTIUS; PÉRALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

Da mesma forma, a adsorção por carvão ativado granular é uma técnica viável para purificação de águas contaminadas por BTEX, mas os elevados custos com a recuperação do adsorvente tornam esse processo bastante oneroso (DAIFULLAH; GIRGIS, 2003). Lourenço (2006) analisou a adsorção dos BTEX em uma coluna (30 cm de altura x 7,5 cm de diâmetro) que possuía peróxido de hidrogênio e carvão ativado e obteve eficiências de remoções em todos os BTEX superiores a 97%.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 . A substituição parcial do Si^{4+} pelo Al^{3+} resulta em excesso de carga negativa, que é compensada por cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ou Mg^{+2}) (TAFFAREL; RUBIO, 2010). As propriedades de troca catiônica das zeólitas podem ser exploradas para modificar sua superfície externa a fim de que outras classes de compostos (aniônicos e orgânicos não polares) também possam ser adsorvidas (VIDAL, 2011). Bastos (2011) estudou a adsorção de BTEX por zeólita modificada com surfactante em testes em batelada e obteve eficiências de remoção acima de 80% para todos os BTEX.

Os processos oxidativos avançados (POAs) são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido à sua alta reatividade, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. Esses radicais hidroxila e, em alguns casos, o oxigênio singlete, quando em quantidade suficiente, provocam a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (DONAIRE, 2007). Atualmente, os processos oxidativos avançados têm aparecido como uma boa alternativa de tratamento de esgotos e águas contaminadas, principalmente em razão da sua elevada eficiência de remoção, mesmo para compostos mais resistentes à degradação como os BTEX (TIBURTIUS *et al.*, 2005). Tiburtius *et al.* (2005) avaliaram a remoção dos BTEX por meio de POA (TiO_2/UV , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton e foto-Fenton) e obtiveram eficiências acima de 90% para todos os compostos em aproximadamente 5 minutos de contato. Entretanto, os aspectos econômicos ainda são a maior desvantagem de tais processos (FARHADIAN *et al.*, 2008).

Air Sparging é uma técnica que consiste na injeção de ar sob pressão abaixo do nível d'água com o objetivo de se aumentar a remoção de contaminantes voláteis presentes na zona saturada (região onde os poros estão completamente preenchidos por água) (DONAIRE, 2007).

3.3.2 Processos biológicos

Entre as várias tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes contendo hidrocarbonetos monoaromáticos, os tratamentos biológicos vêm recebendo grande destaque, pois, além de apresentar menor consumo de energia, podem ser potencialmente eficientes, haja vista que a mineralização promove a destruição permanente dos resíduos e elimina os riscos de futuras contaminações, aumentando o nível de aceitação por parte da opinião pública (SHIM, SHIN, YANG, 2002; NETO *et al.*, 2006; VIDALI, 2001). Ademais, os processos biológicos podem ser combinados a outros processos para o aumento da eficiência global do tratamento (MELLO, 2007; NETO *et al.*, 2006).

Os processos biológicos de degradação (biodegradação) dos compostos orgânicos são realizados por meio da quebra desses compostos por micro-organismos capazes de transformar compostos complexos em produtos menos tóxicos, tais como CO₂, água e metano (BITTKAU *et al.*, 2004; FARHADIAN *et al.*, 2009; MARTÍNEZ; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ, 2007; MELLO, 2007). A biodegradação pode ser dividida em três categorias: (a) **mineralização**, em que os compostos químicos orgânicos são transformados em compostos inorgânicos, tais como dióxido de carbono, água e amônia; (b) **biotransformação**, em que os compostos químicos orgânicos são transformados em estruturas menores e (c) **co-metabolismo**, em que outro composto é metabolizado inicialmente ou simultaneamente a um composto específico (DALTON *et al.*, 1982; MELLO, 2007).

Como já foi dito anteriormente o tratamento biológico dos BTEX pode ser realizado em dois tipos de biotecnologias: *in-situ* ou *ex-situ*. As tecnologias *in-situ* apresentam baixos custos e facilidade operacional, boa eficiência e a redução da formação de subprodutos tóxicos. Entretanto, são técnicas que não estão sob condições controladas, fazendo com que as variáveis presentes no meio possam interferir negativamente no processo de tratamento, além de também requerem um longo tempo para obterem bons resultados de eficiência de remoção (DOTT *et al.*, 1995). Dentro das tecnologias utilizadas para biorremediação de BTEX *in-situ* a mais utilizada é a atenuação natural (ScienceDirect, 2013; ISI, Web of Science, 2013).

Da Silva *et al.* (2005) estudaram a biorremediação de BTEX *in-situ* com adição de sulfato de ferro e de nitrato e obtiveram eficiências médias de remoção de 32% para o benzeno, 49% de tolueno, 77% de etilbenzeno, e cerca de 30% para xilenos.

O processo *ex-situ*, que pode ser conduzido por meio de reatores biológicos sob condições controladas como pH, temperatura, aeração e agitação, tem se mostrado bastante eficiente na remoção dos principais poluentes orgânicos presentes na gasolina (GUIEYSSE *et al.* 2000; KRYST e KARAMANEV, 2001; OHLEN *et al.*, 2005; ZILOUEI *et al.*, 2006), inclusive os monoaromáticos (BTEX) (CATTONY *et al.*, 2005; DE NARDI *et al.*, 2005; DOU *et al.*, 2008; FARHADIAN *et al.*, 2008; GUSMÃO *et al.*, 2007; JO *et al.*, 2008; MARTÌNEZ; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ, 2007). Pode ser considerada a melhor tecnologia utilizada nessa área, mesmo apresentando alguns inconvenientes como produção de lodo e consumo de energia quando se emprega a tecnologia aeróbia (LU; LIN; CHU, 2002).

Os processos de biorremediação de águas contaminadas por hidrocarbonetos dependem de uma série de fatores como (ANDREONI; GIANFREDAN, 2007):

- a) fonte e concentração de poluentes;
- b) propriedades físicas e químicas dos compostos;
- c) biodegradabilidade dos contaminantes;
- d) método de detecção e determinação de poluentes;
- e) normas ambientais relativas às concentrações permitidas para os poluentes.

Os processos biológicos de tratamento podem ainda ser divididos em: aeróbios e anaeróbios. Estes processos são sucintamente descritos a seguir.

3.3.2.1 Tratamento aeróbio

Os processos aeróbios de tratamento de efluentes são conduzidos por comunidades microbianas heterogêneas, que estabelecem complexas interações ecológicas. A biomassa é constituída de diversos grupos microbianos, incluindo predominantemente bactérias, fungos e protozoários. A respiração aeróbia se baseia na presença de um doador de elétrons, no caso, a matéria orgânica poluente e, de um receptor final de elétrons, o oxigênio. A grande diferença de potencial de oxi-redução entre o doador e o receptor de elétrons permite que as moléculas orgânicas sejam oxidadas a CO₂ com grande produção de ATP (Adenosina trifosfato); dessa disponibilidade energética decorre acentuado crescimento microbiano no processo aeróbio (PEDROZO *et al.*, 2002; MELLO, 2007).

Os principais biorreatores aeróbios utilizados na remoção de hidrocarbonetos monoaromáticos em matrizes aquosas empregam os sistemas que envolvem o crescimento microbiano aderido em diferentes meios suportes (poliuretano, lascas de madeira, conduítes, areias etc.), pois apresentam uma elevada área superficial para o crescimento microbiano, são compactos, possuem maior capacidade de retenção de biomassa metabolicamente ativa, quando comparado aos sistemas de crescimento suspenso, e podem operar com baixos TDH (KERMANS SHAH; KARAMANEV; MARGARITISL, 2005; LANGWALDT; PUHAKKA, 2000).

Dentre os vários reatores podem ser destacados os sistemas de lodos ativados de filme fixo, reator de leito fluidificado (FBR), reator de leito fixo submerso (SSFR) e reator biológico com leito móvel (GUERIN, 2002; LODAYA *et al*, 1991; FARHADIAN *et al*., 2008; PRUDEN *et al*., 2003; OHLEN *et al*, 2005; ZEIN *et al*, 2006).

Os processos aeróbios de tratamento têm desempenhado um importante papel na remediação de águas contaminadas por derivados do petróleo (SANTAELLA *et al*., 2009), incluindo os BTEX, apresentando eficiências de até 99% de remoção (OHLEN *et al*, 2005; ZEIN *et al*, 2006).

Mozo *et al*. (2012) usaram reatores SBR inoculado com uma cultura mista adaptado para tratar os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno e obtiveram eficiências de remoção de 99,93%, 99,91%, 99,93% e 99,75%, respectivamente, dentro de 2 h. Guerin (2002) trabalhou com reatores FBR e SSFR para remoção de BTEX e obteve para os dois reatores altas valores de remoções, aproximadamente de 90%, com TDH variando de 3 a 29 h.

Entretanto, esses processos podem apresentar perdas significativas dos compostos por volatilização durante a aeração e apresentam elevada produção de lodo quando comparado aos processos anaeróbios (FARHADIAN *et al*., 2008).

3.3.2.2 Tratamento anaeróbio

O processo anaeróbio, ou digestão anaeróbia é um processo natural e complexo que ocorre na ausência de oxigênio molecular, envolvendo um consórcio de microorganismos que atuam de maneira simbiótica na conversão da matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas, lipídios) em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico, amônia e nitrogênio gasoso, além de novas células bacterianas (CHERNICHARO, 2007; MELLO, 2007).

Dentre os benefícios apresentados pelo processo de tratamento anaeróbio, podem-se citar: baixo consumo de energia e produção de lodo, requer espaços menores, tem baixos custos e além de produzir metano- um gás combustível com alto poder calorífico (DEMIREL; YENIGUN, 2002; LEMA; OMIL, 2001; LETTINGA; HULSHOFF, 1991; LIGERO *et al*, 2001).

Avanços significativos foram realizados nos últimos anos no que diz respeito à biodegradação anaeróbia de hidrocarbonetos monoaromáticos (COATES, ANDERSON, 2004; DOU *et al.*, 2010). Até 1984, acreditava-se que a biodegradação de compostos aromáticos não era possível na ausência de oxigênio molecular (TRIGUEROS, 2008). Sabe-se, hoje, que, contaminantes antes considerados recalcitrantes, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno, podem ser biodegradados na ausência de oxigênio por uma diversidade de micro-organismos, incluindo bactérias fermentativas, redutoras de sulfato, desnitrificantes, redutoras de ferro etc. (DOU *et al.*, 2008; FARHADIAN *et al.*, 2010; MAZZEO *et al.*, 2010; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2009).

Assim, a literatura reporta que o uso de aceptores finais de elétrons na remediação anaeróbia de águas subterrâneas e efluentes contendo BTEX tem melhorado bastante a eficiência de diversos sistemas de tratamento (DOU *et al.*, 2008). Vários compostos têm sido utilizados comoceptor de elétrons em processos envolvendo a biodegradação de BTEX, tais como NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+} e manganês (ANDERSON; LOVLEY, 2000; COATES; ANDERSON, 2000; DA SILVA; RUIZ-AGUILAR; ALVAREZ, 2005; DOU *et al.*, 2008, 2010; FARHADIAN *et al.*, 2010). Adicionalmente foi demonstrado que a degradação anaeróbia de benzeno e tolueno também pode ser associada à redução de substâncias húmicas (CERVANTES *et al.*, 2001; CERVANTES *et al.*, 2011). Dou *et al.* (2008) detectaram que quando as concentrações iniciais de BTEX eram menores do que $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ no solo, todos os BTEX foram biodegradados anaerobicamente sob condições de redução de nitrato para níveis não detectáveis dentro de 70 dias. No Quadro 4 estão alguns exemplos de micro-organismos que degradam anaerobiamente os BTEX.

Quadro 4 - Exemplos de alguns micro-organismos que degradam anaerobiamente benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos.

Micro-organismos	Benz.	Tolueno	Etilb.	Xilenos	Referência
<i>Thauera aromatica</i>		NO ₃ ⁻			Schocher <i>et al.</i> , 1991
<i>Azoarcus</i> sp. EbN1, ToN1, PbN1, mXyN1		NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻		Rabus; Widdel, 1995
<i>Dechloromonas</i> sp. JJ	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻			Coates <i>et al.</i> , 2001
Strain EbS7			SO ₄ ²⁻		Kniemeyer <i>et al.</i> , 2003
Strain OX39		SO ₄ ²⁻		SO ₄ ²⁻	Morasch <i>et al.</i> , 2004
<i>Dechloromonas</i> aromatic RCB	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Chakraborty <i>et al.</i> , 2005
<i>Desulfotignum toluenicum</i>		SO ₄ ²⁻			Ommedal; Torsvik, 2007

Fonte: Weelink, 2008.

Nota: Os aceptores de elétrons que os micro-organismos utilizam estão indicados.

A degradação de benzeno com nitrato, sulfato, Fe (III), Mn (IV), perclorato e sob condições metanogênicas, tem sido observada em diferentes estudos com microcosmos, colunas dos sedimentos ou culturas de enriquecimento (WEELINK *et al.*, 2010). Mas os estudos de biologia molecular também têm fornecido informações valiosas sobre organismos potencialmente degradantes desse composto. Assim, organismos relacionados com o gênero *Pelotomaculum* e com a família Desulfobacteraceae, poderiam ter um papel importante na degradação deste composto (KLEINSTEUBER *et al.*, 2008; LABAN *et al.*, 2009; ULRICH; EDWARDS, 2003). As vias de degradação anaeróbia do benzeno não são conhecidas com precisão até agora, embora os primeiros passos na transformação deste composto possam constituir hidroxilação, carboxilação ou metilação com a formação conseguinte do intermediário central, benzoil-CoA (WEELINK *et al.*, 2010).

O tolueno é degradado pelos micro-organismos anaeróbios com nitratos, sulfatos, ferro e outros aceptores de elétrons. Espécies relacionadas com os gêneros *Azoarcus* e *Thauera* usam nitratos (ANDERS *et al.*, 1995; EVANS *et al.*, 1991; FRIES *et al.*, 1994). *Desulfobacula toluolica* e *Desulfotignum toluenicum* usam sulfatos como aceptores de

elétrons na degradação de tolueno (OMMEDAL; TORSVIK 2007; RABUS *et al.*, 1993). A rota de degradação do tolueno sob condições anaeróbias tem sido amplamente estudada. A via de degradação mais comumente observada em diferentes micro-organismos envolve a ativação do tolueno, se ligando à ligação dupla da molécula do formiato, formando assim benzilsucinato (LEUTHNER *et al.*, 1998). No entanto, a existência de outras rotas metabólicas em outros micro-organismos não pode ser descartada.

Os sulfatos e nitratos são ainda usados como aceptores de elétrons na biodegradação do etilbenzeno. Micro-organismos tais como *Azoarcus* e *Dechloromonas* são bactérias redutoras de nitrato (BALL *et al.*, 1996; MECHICHI *et al.*, 2002), enquanto que só uma bactéria redutora de sulfato que degrada etilbenzeno foi isolada mas não identificada (a cepa EbS7) (KNIEMEYER *et al.*, 2003). O passo inicial nas vias degradadoras que vem sendo estudados para o etilbenzeno é através da enzima etilbenzeno desidrogenase, que oxida o grupo metil formando (S)-1-feniletanol como primeiro intermediário. A via continua até a formação do benzoil-CoA, que é o intermediário central na degradação anaeróbia dos compostos aromáticos. Na cepa redutora de sulfato, uma Deltaproteobacteria, a ativação do etilbenzeno se consegue pela adição de fumarato, de maneira semelhante ao tolueno (KNIEMEYER *et al.*, 2003).

A biodegradação de xileno pelos micro-organismos anaeróbios é reportada com sulfatos e nitratos como aceptores de elétrons (EDWARDS *et al.*, 1992; ZEYER *et al.*, 1986). Além disso, observa-se que os diferentes isômeros desse composto são degradados preferencialmente pelos organismos no processo anaeróbio. Assim, várias culturas puras de organismos anaeróbios que usam m-xileno foram obtidas (FRIES *et al.*, 1994; RABUS; WIDDEL, 1995), mas somente são conhecidas duas culturas puras de bactérias redutoras de sulfato que degradam o-xileno (HARMS *et al.*, 1999; MORASCH *et al.*, 2004).

3.4 Remoção de BTEX em sistemas anaeróbios operados em fluxo contínuo

A literatura ainda reporta poucos menos de vinte estudos no que diz respeito à utilização de sistemas contínuos de tratamento na remoção de BTEX.

Diversas configurações de reatores anaeróbios, como reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) (CATTONY *et al.*, 2005, 2007; DE NARDI *et al.*, 2002, 2005, 2006; GUSMÃO *et al.*, 2006, 2007) e reator de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB), têm sido usados para biorremediação de águas contaminadas com hidrocarbonetos monoaromáticos (MARTÍNEZ *et al.*, 2007).

O Quadro 5 compila alguns trabalhos encontrados na literatura (ISI, Web of Science, 2013) sobre a remoção de BTEX em sistemas anaeróbios operados em fluxo contínuo. Pode-se observar que as eficiências variaram de 60 a aproximadamente 100%, sendo os melhores resultados obtidos em reatores com crescimento aderido. No entanto, esses estudos não apresentam discussões sobre a possível adsorção dos compostos no meio suporte ou sobre a possível volatilização desses compostos e a sua composição no biogás.

De um modo geral, a eficiência dos biorreatores pode variar com a sua configuração, concentração afluente dos compostos, tipo de lodo de inóculo utilizado, o tempo de detenção hidráulica (TDH) empregado e tipo de acceptor de elétrons utilizado. Alguns estudos reportam redução da eficiência de remoção de BTEX com o aumento da concentração afluente desses poluentes (DE NARDI *et al.*, 2002, 2005; DE NARDI; ZAIAT; FORESTI, 2007; ENRIGHT; COLLINS; O'FLAHERTY, 2007; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2009). Entretanto, há estudos que mostram o contrário (GUSMÃO *et al.*, 2006) ou, até mesmo, nenhuma relação direta entre eficiência de remoção e concentração afluente dos BTEX (CATTONY *et al.*, 2007, 2005; MARTÍNEZ; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ, 2007; QUAN *et al.*, 2007). Normalmente, reatores suplementados com nitrato ou sulfato apresentam melhores eficiências de remoção e estabilidade operacional do que aqueles operados em condições metanogênicas (CATTONY *et al.*, 2005, 2007; GUSMÃO *et al.*, 2006, 2007). Por fim, embora a literatura não reporte muitos estudos acerca da influência do TDH, a sua redução parece influenciar de forma negativa na eficiência de remoção de BTEX (DE NARDI *et al.*, 2002).

Quadro 5 - Sistemas anaeróbios operados em fluxo contínuo na remoção de BTEX.

(continua)

Reator ^a	TDH (h)	T (°C)	Tipo de BTEX ^b	Conc. BTEX (mg·L ⁻¹)	Tipo de Co-substrato	Aceptor de elétrons	Conc. aceptor (mg·L ⁻¹)	Remoção (%)	Referência	
RAHLF	13,5	27-33	BZ	9,7	Etanol	-	-	~99	de Nardi <i>et al.</i> (2002)	
			TO	7,1				~99		
			EB	5,3				~98		
			OX	5,6				~98		
			MPX	9,9				~99		
	5,3-13,5	27-33	BZ	11,8	Alquilbenzeno sulfonato linear	-	-	~97		
			TO	8,7				~96		
			EB	7,0				~96		
			OX	8,0				~96		
			MPX	14,3				~98		
RAHLF	11,4	29-31	BZ	3,3-14,3	Etanol	-	-	80-90	de Nardi <i>et al.</i> (2005)	
			TO					80-93		
			EB					86-97		
			OX					84-96		
			MPX					85-98		
RAHLF	12	28-32	TO	2-9	Etanol	SO ₄ ²⁻	500	~100	Cattony <i>et al.</i> (2005)	
RAHLF	12	28-32	BZ	13-27	Etanol	NO ₃ ⁻	1525-2460	93-99	Gusmão <i>et al.</i> (2006)	
			TO					31		99
			EB					33		99
			MX					32		99
RAHLF	12	28-32	BZ	2-10	Etanol	SO ₄ ²⁻	500	~100	Cattony <i>et al.</i> (2007)	
RAHLF	12	28-32	BZ	41	Etanol	NO ₃ ⁻	2303	89	Gusmão <i>et al.</i> (2007)	
			TO					28		99
			EB					31		99
			OX					29		94
			MX					28		99
			PX					32		99

Quadro 5 – Sistemas anaeróbios operados em fluxo contínuo na remoção de BTEX.

(continuação)

Reator ^a	TDH (h)	T (°C)	Tipo de BTEX	Conc. BTEX (mg·L ⁻¹)	Tipo de Co-substrato	Aceptor de elétrons	Conc. aceptor (mg·L ⁻¹)	Remoção (%)	Referência
RAHLF	11,4	29-31	BZ TO EB OX	5,5-15 5-13 4,9-12 4,9-12	Etanol	-	-	60-67 65-70 68-73 64-69	de Nardi, Zaiat e Foresti (2007)
EGSB	24-48	15	TO	6-85	Etanol, butirato, propionato e acetato	-	-	82-100	Enright, Collins e O'Flaherty (2007)
UASB	48	30	TO	55-275	Acetato	NO ₃ ⁻	1575	95-99	Martínes, Cuervo-López e Gomez (2007)
FA	24	30	BZ	6,5-33,5	Glicose, naftaleno e bifenil	NO ₃ ⁻	88-975	~90	Quan <i>et al.</i> (2007)
EGSB	24	9-15	TO	4,5-155	Etanol, butirato, propionato e Acetato	-	-	72-96	McKeon <i>et al.</i> (2008)
UASB	48	30	TO	55-219	Acetato	NO ₃ ⁻	630	51-91	Martínez-Hernández <i>et al.</i> (2009)
UASB	48	30	BZ TO EB PX/MX OX	5 5 5 5 5	Etanol	-	-	~54 ~72 ~85 ~86 ~80	Carneiro (2012)
UASB	48	30	BZ TO EB PX/MX	5 5 5 5	Etanol	SO ₄ ²⁻	130	~40 ~57 ~75 ~76	Carneiro (2012)

UASB	48	30	OX	5	Etanol	NO ₃ ⁻	130	~68	Carneiro (2012)
			BZ	5				~45	
			TO	5				~63	
			EB	5				~80	
			PX/MX	5				~80	
OX	5	~73							
RBBS	22,8	34,5- 35,5	BZ	5-50	Acetato	-	-	47-89	Estebar <i>et al.</i> (2012)
			TO						
			MPX						
RAHLF	13,5	29-31	BZ	1,4-6,7	Etanol	NO ₃ ⁻	133-266	99	Ribeiro <i>et al.</i> (2012)
			TO	1,6-4,9				99	
			EB	1,6-3,7				99	
			OX	1,4-4,2				99	
			MPX	2,6-7,2				99	

Fonte: a autora.

^aTipo de reator: RAHLF, reator anaeróbio horizontal de leito fixo; EGSB, *expanded granular sludge bed* (reator de leito granular expandido); UASB, *upflow anaerobic sludge blanket* (reator de manto de lodo e fluxo ascendente); FA, filtro anaeróbio; RBBS, reator de biofilme operado em batelada sequencial; ^bBZ, benzeno; TO, tolueno; EB, etilbenzeno; OX, o- xileno; MPX, m e p- xileno.

4 MATERIAL E MÉTODOS

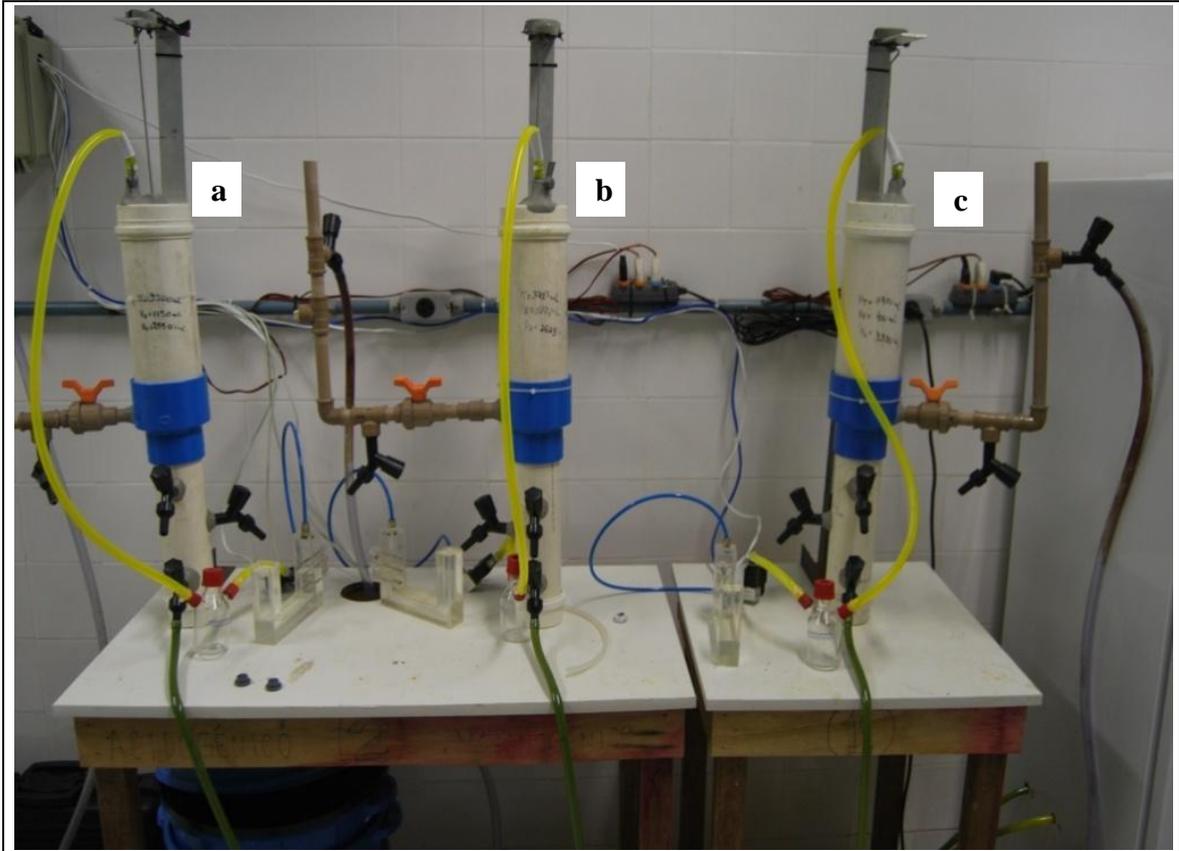
4.1 Descrição do sistema experimental

Os experimentos em fluxo contínuo foram realizados em três reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (volume útil de 3,3 L), em escala laboratorial, quais sejam: reator metanogênico (RM), reator desnitrificante (RN) e reator sulfetogênico (RS) (Figura 2). Os reatores feitos a partir de tubos e conexões de PVC foram inoculados com lodo anaeróbio proveniente de um reator de circulação interna (IC) mesofílico de uma cervejaria (Horizonte, Ceará, Brasil) a uma concentração final de cerca de 50 g de VSS L⁻¹.

Um homogeneizador (5 rpm) foi instalado nos reatores (LEITÃO, 2004) a fim de evitar a formação de caminhos preferenciais ou de curto-circuito através da manta de lodo e de facilitar a liberação de biogás, evitando o efeito de pistão (ascensão da manta de lodo devido ao biogás aprisionado).

Os afluentes foram armazenados a cerca de 5 °C em recipientes de PVC (volume total de 7 litros) provido de uma atmosfera de N₂ (100%, White Martins, Brasil), a partir de bolsas de Tedlar® (Supelco, EUA) para amostragem de gás, a fim de evitar a volatilização dos BTEX dentro dos recipientes e minimizar o contato do afluente com o O₂ do ar (Figura 3).

Figura 2 - Reatores anaeróbios de manto de lodo e fluxo ascendente utilizados durante os experimentos em fluxo contínuo.



Fonte: a autora.

Nota: (a) Reator metanogênico (RM); (b) reator desnitrificante (RN); (c) reator sulfetogênico (RS).

Os reatores foram alimentados por bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA) através de mangueiras de Tygon® Fuel (TYGON F-4040-A, Cole-Parmer, EUA) – material inerte aos compostos aromáticos testados – e operados à temperatura ambiente de cerca de 27°C. O biogás produzido foi coletado e medido por um medidor de gás previamente calibrado (método de deslocamento de líquidos) (Figura 4). A caracterização do biogás em termos de N₂, CO₂ e CH₄ foi realizada por cromatografia gasosa, conforme descrito na seção 4.4. A mesma era complementada pela detecção de amônia e gás sulfídrico por meio de um medidor individual de gases (Dräger X-am 5600), com capacidade para detectar três gases diferentes simultaneamente. Coletava-se 5 mL do biogás produzido por cada reator, e utilizando o bulbo de vidro de 125 mL, mostrado na Figura 5, fazia-se a diluição daquele produto com ar. O medidor individual de gases vinha acompanhado de um suporte que o conectava ao bulbo de vidro, onde havia uma bomba que succionava o gás aprisionado no bulbo até o detector, onde era feita a leitura das concentrações dos gases monitorados.

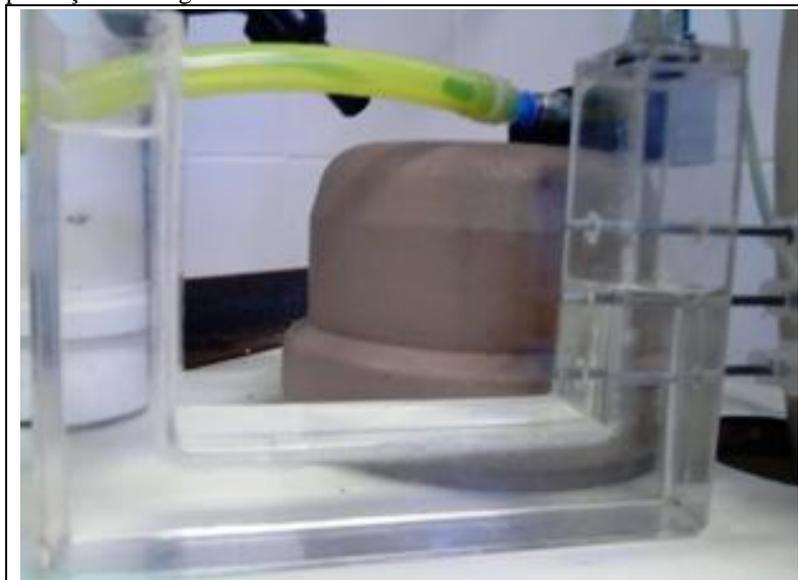
Figura 3- Frascos de armazenamento de afluente providos de atmosfera de nitrogênio.



Fonte: a autora.

Nota: (a) Frascos de PVC para o armazenamento de afluente;
(b) bolsas contendo nitrogênio.

Figura 4 - Recipiente usado no deslocamento de líquido gerado pela produção de biogás.



Fonte: a autora.

Figura 5 - Procedimento de diluição do biogás em bulbo de vidro para quantificação de NH_3 e H_2S .



Fonte: a autora.

4.2 Água contaminada sintética

A água contaminada sintética consistia de uma solução aquosa contendo BTEX, ou seja, benzeno (99,5%, Dinâmica Química, Brasil), tolueno (99,5%, Vetec, Brasil), etilbenzeno (99,0%, Sigma-Aldrich, EUA), o-xileno (98,0%, Fluka, EUA), m-xileno (99,0%, Sigma-Aldrich, EUA) e p-xileno (99,0%, Sigma-Aldrich, EUA), um co-substrato, meio basal (macro e micronutrientes) e um tampão. O co-substrato era o etanol (99,8%, Dinâmica, Brasil), e o meio basal foi preparado de acordo com Firmino *et al.* (2009). Para manter o pH próximo a 7,0, o afluente foi tamponado com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) na proporção de 1 g de NaHCO_3 para cada 1 g de DQO. O reator sulfetogênico (RS) foi suplementado com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) (99,0%, Vetec, Brasil) como fonte do aceptor de elétrons sulfato (SO_4^{2-}), e o reator desnitrificante (RN) foi suplementado com nitrato de sódio anidro (NaNO_3) (99,0%, Vetec, Brasil) como fonte do aceptor de elétrons nitrato (NO_3^-). Todos os produtos químicos foram utilizados tal como adquiridos, sem purificação adicional.

4.3 Procedimento experimental

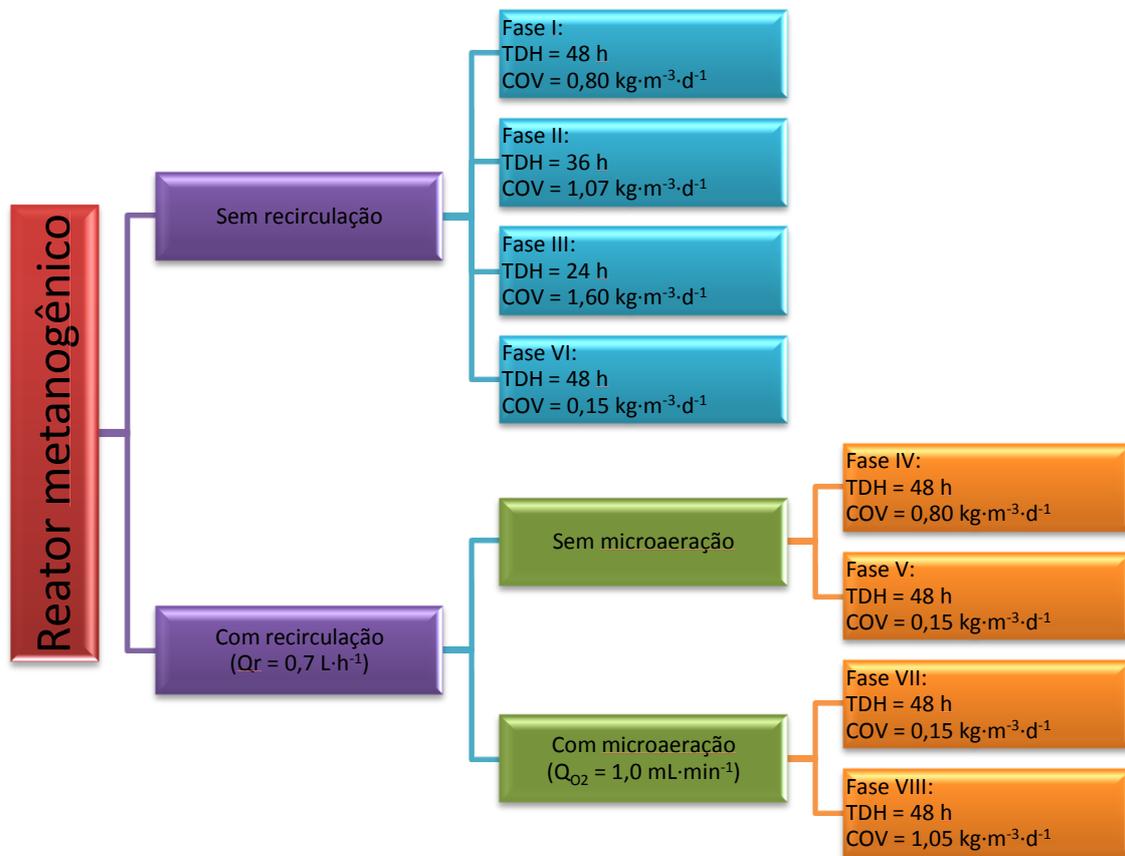
Conforme mencionado no item 4.1, os experimentos em fluxo contínuo foram realizados em três reatores anaeróbios de manto de lodo e fluxo ascendente, operados em paralelo sob as condições: metanogênica (RM), sulfetogênica (RS) e desnitrificante (RN). Os procedimentos iniciais, tais como partida dos reatores e etapa de adaptação do lodo aos compostos BTEX, foram realizados durante o período de 01/06/2011 a 15/08/2011, conforme relatado por Carneiro (2012).

É importante mencionar que, durante o período de partida, os reatores foram alimentados com afluente contendo apenas etanol como única fonte de carbono e energia (substrato), cuja DQO inicial era de aproximadamente $1,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Após sua estabilização, os reatores passaram a ser alimentados com os compostos BTEX a uma concentração total de aproximadamente $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\sim 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada composto), já que não é raro encontrar tais compostos em águas contaminadas (especialmente em aquíferos subterrâneos) nessa faixa de concentração.

4.3.1 Reator anaeróbio metanogênico (RM)

O experimento foi realizado em oito fases (322 dias), e os principais parâmetros operacionais monitorados durante essas fases estão apresentados na Tabela 1. A partir das diversas fases mostradas na Figura 6 é, buscou-se avaliar o efeito do TDH, da recirculação do efluente e da carga orgânica volumétrica, além da microaeração. As diferentes etapas serão agrupadas no capítulo de Resultados e Discussão, de maneira a tornar mais fácil a compreensão das diferentes estratégias operacionais utilizadas.

Figura 6 - Estratégias operacionais testadas no sistema metanogênico.



Fonte: a autora.

Tabela 1 - Duração das fases e parâmetros operacionais do sistema metanogênico.

Parâmetros operacionais								
Fases	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Duração (d)	140	42	23	19	33	16	19	30
Substrato (g DQO·L⁻¹)	1,6	1,6	1,6	1,6	0,3	0,3	0,3	2,1
Tempo de detenção hidráulica (h)	48	36	24	48	48	48	48	48
Carga orgânica volumétrica (kg·m⁻³·d⁻¹)	0,80	1,09	1,60	0,82	0,15	0,14	0,15	1,03
Benzeno (mg·L⁻¹)	3,7	3,0	2,6	2,7	3,0	2,9	2,2	2,5
Tolueno (mg·L⁻¹)	3,1	2,7	2,4	2,5	3,3	3,5	2,5	2,6
Etilbenzeno (mg·L⁻¹)	3,3	3,0	2,5	2,8	3,5	3,7	3,0	2,8
m,p-Xileno (mg·L⁻¹)	6,4	6,0	5,0	5,4	6,8	7,0	5,6	5,7
o-Xileno (mg·L⁻¹)	3,2	2,5	2,2	2,4	3,0	3,3	2,6	2,6
Vazão de recirculação (L·h⁻¹)	-	-	-	0,7	0,7	-	0,7	0,7
Vazão de O₂ (ml·min⁻¹)	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0

Fonte: a autora.

Nota: a DQO do substrato corresponde ao etanol mais BTEX.

Após a partida e a adaptação do reator (CARNEIRO, 2012), iniciou-se a Fase I (16/08/2011 a 11/01/2012), durante a qual o RM foi alimentado com água contaminada sintética (item 4.2.) e operado com um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 48 h.

Verificada sua estabilidade operacional em termos remoção de BTEX e DQO, o RM passou a ser operado com um TDH de 36 h (Fase II, 18/01/2012 a 03/03/2012) e, posteriormente, com um TDH de 24 h (Fase III, 09/03/2012 a 28/03/2012) para investigar o impacto dessa redução no desempenho de remoção dos compostos BTEX.

Na Fase IV (11/04/2012 a 30/04/2012), o TDH foi restabelecido para 48 h, e um sistema de recirculação de efluente (0,7 L·h⁻¹) foi aplicado ao reator por meio de bomba dosadora (Concept Plus, ProMinent Dosiertechnik GmbH, Alemanha). Assim, pôde-se avaliar o efeito da recirculação na transferência de massa (substrato - micro-organismos) e, logo, na remoção anaeróbia dos BTEX.

Na Fase V, realizada entre 02/05/2012 a 04/06/2012, a recirculação de efluente foi mantida, enquanto a concentração de etanol foi reduzida de forma a se obter uma DQO

afluente de $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, o que permitiu a avaliação do impacto da concentração do co-substrato (etanol) no desempenho de remoção dos compostos monoaromáticos estudados. Posteriormente, na Fase VI (06/06/2012 a 22/06/2012), a DQO afluente foi mantida a $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, porém o sistema de recirculação foi retirado a fim de se confirmar seu efeito na transferência de massa mesmo quando o reator estivesse submetido a uma carga orgânica tão baixa.

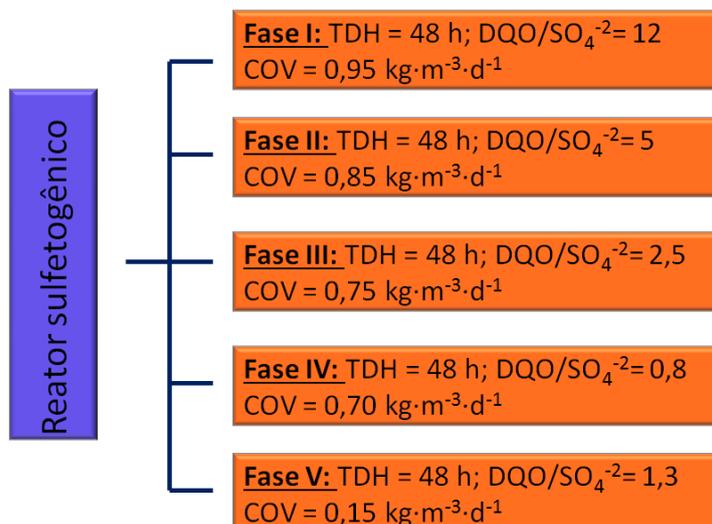
Entre os dias 27/06/2012 e 16/07/2012, realizou-se a Fase VII, durante a qual o RM continuou submetido à mesma carga orgânica da fase anterior, contudo passou a ser operado sob condições microaeróbias, ou seja, baixas concentrações de oxigênio foram adicionadas ao reator a partir da introdução de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($27 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) de ar atmosférico por meio de bomba peristáltica (Minipuls 3, Gilson, EUA).

Finalmente, durante a Fase VIII do experimento (18/07/2012 a 24/08/2012), o RM continuou operado sob condições microaeróbias, porém a concentração de etanol foi aumentada de forma a se alcançar uma DQO afluente de aproximadamente $2,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Assim, foi possível avaliar a remoção dos compostos BTEX de águas contaminadas sob condições microaeróbias na presença de baixas e altas concentrações de co-substrato (etanol) (Fases VII e VIII).

4.3.2 Reator anaeróbio sulfetogênico

O experimento foi executado em cinco fases (221 dias), e os principais parâmetros operacionais monitorados durante essas fases estão apresentados na Figura 7 e na Tabela 2.

Figura 7 - Estratégias operacionais testadas no sistema sulfetogênico.



Fonte: a autora.

Tabela 2 - Duração das fases e parâmetros operacionais do sistema sulfetogênico.

Parâmetros operacionais					
Fase	I	II	III	IV	V
Duração (d)	32	60	42	54	33
Substrato (g DQO·L⁻¹)	1,9	1,7	1,5	1,4	0,3
Tempo de detenção hidráulica (h)	48	48	48	48	48
Carga orgânica volumétrica (kg·m⁻³·d⁻¹)	0,95	0,85	0,75	0,70	0,15
Benzeno (mg·L⁻¹)	3,8	3,5	3,2	2,5	2,9
Tolueno (mg·L⁻¹)	3,6	3,3	2,9	2,4	3,4
Etilbenzeno (mg·L⁻¹)	3,7	3,8	3,4	2,6	3,7
m,p-Xileno (mg·L⁻¹)	7,4	7,1	6,7	5,3	7,3
o-Xileno (mg·L⁻¹)	3,8	3,3	2,8	2,3	3,2
DQO/SO₄²⁻	12,2	5,2	2,4	0,8	1,3

Fonte: a autora.

Nota: a DQO do substrato corresponde ao etanol mais BTEX.

Após seu período de partida e adaptação (CARNEIRO, 2012), o RS foi suplementado com o acceptor de elétrons SO₄²⁻, em uma relação DQO/acceptor de aproximadamente 12 (Fase I, 29/09/2011 a 02/11/2011), para se investigar seu efeito na eficiência de remoção anaeróbia dos compostos BTEX. Em seguida, a concentração do acceptor foi aumentada gradativamente de forma a se avaliar o desempenho de remoção de BTEX do reator quando submetido a diferentes relações DQO/SO₄²⁻ (5,2 a 0,8) (Fases II a IV, 04/11/2011 a 30/04/2012).

Finalmente, durante a Fase V (04/05/2012 a 01/06/2012), o RS continuou operando em uma relação próxima à estequiométrica (1,3), porém a concentração de etanol (co-substrato) foi reduzida de forma a se obter uma DQO afluente de aproximadamente 0,3 g·L⁻¹, o que permitiu a verificação do impacto da concentração do co-substrato na remoção anaeróbia dos compostos BTEX sob condição sulfetogênica.

4.3.3 Reator anaeróbio desnitrificante (RN)

O estudo foi executado em duas fases (176 dias), e os principais parâmetros operacionais monitorados durante essas fases estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Duração das fases e parâmetros operacionais do sistema desnitrificante.

Parâmetros operacionais		
Fase	I	II
Duração (d)	32	144
Substrato (g DQO·L⁻¹)	1,8	1,6
Tempo de detenção hidráulica (h)	48	48
Carga orgânica volumétrica (kg·m⁻³·d⁻¹)	0,90	0,80
Benzeno (mg·L⁻¹)	3,8	3,1
Tolueno (mg·L⁻¹)	3,6	3,0
Etilbenzeno (mg·L⁻¹)	3,6	3,3
m,p-Xileno (mg·L⁻¹)	7,2	6,3
o-Xileno (mg·L⁻¹)	3,7	3,0
DQO/ NO₃⁻	12,7	*

Fonte: a autora.

Nota: a DQO do substrato corresponde ao etanol mais BTEX; * Por questões operacionais não foi possível medir a concentração de nitrato.

Após seu período de partida e adaptação (CARNEIRO, 2012), o RN passou a ser suplementado com o acceptor de elétrons NO₃⁻ (Fase I, 29/09/2011 a 02/11/2011). Nessa fase, avaliou-se o efeito desse acceptor de elétrons, em uma relação DQO/NO₃⁻ de aproximadamente 13, na eficiência de remoção dos compostos monoaromáticos em estudo.

Na Fase II (04/11/2011 a 28/03/2012), buscou-se observar o efeito do NO₃⁻ em uma relação DQO/acceptor de aproximadamente 5 na eficiência de remoção dos compostos BTEX. Entretanto, devido a problemas operacionais, não foi possível continuar os experimentos nessa estratégia operacional.

4.4 Métodos analíticos

DQO, pH, nitrato, nitrito, amônia, sulfato e sulfeto eram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), enquanto os ácidos graxos voláteis (AGV), pelo método titulométrico de Kapp (RIBAS; MORAES; FORESTI, 2007) (Quadro 6).

Os BTEX eram extraídos por *headspace* estático (tripulus HS, Thermo Scientific, EUA) e, em seguida determinados por cromatografia gasosa com detecção por fotoionização (HS-GC-PID) (Trace GC Ultra, Thermo Scientific, EUA), como descrito por Carneiro (2012). As amostras (15 mL) eram previamente diluídas com água ultrapura (sistema Milli-Q, EMD Millipore, EUA) em *vials* de 20 mL para *headspace* de vidro borossilicato (Supelco, EUA), selados com septos de PTFE/silicone e lacres de alumínio (Supelco, EUA), e, em seguida, extraídas pela técnica de *headspace* estático.

Quadro 6 – Parâmetros avaliados durante a operação dos reatores e os métodos analíticos usados.

Parâmetro	Unidade	Método	Referência
Temperatura*	°C	2550 B	APHA (2005)
pH*	-	4500-H-B	APHA (2005)
BTEX	µg·L ⁻¹	GC-PID	Carneiro (2012)
AGV	mg·L ⁻¹	Kapp	Ribas, Moraes e Foresti (2007)
Alcalinidade (AT/AB)	mg _{CaCO₃} ·L ⁻¹	2320 B	APHA (2005)
DQO filtrada	mg O ₂ ·L ⁻¹	5220 C	APHA (2005)
SST	mg·L ⁻¹	2540 D	APHA (2005)
SSV	mg·L ⁻¹	2540 E	APHA (2005)
SSF	mg·L ⁻¹	2540 E	APHA (2005)
N-NO ₃ ⁻	mg N·L ⁻¹	4500- NO ₃ ⁻¹ E	APHA (2005)
N-NO ₂ ⁻	mg N·L ⁻¹	4500-N-NO ₂ ⁻ B	APHA (2005)
N-NH ₃	mg N·L ⁻¹	4500-N _{org} C	APHA (2005)
NTK	mg·L ⁻¹	4500-N _{org} C	APHA (2005)
SO ₄ ²⁻	mg·L ⁻¹	4500- SO ₄ ²⁻ E	APHA (2005)
S ²⁻	mg·L ⁻¹	4500- S ²⁻ F	APHA (2005)

Fonte: a autora.

Nota: os parâmetros temperatura e pH foram determinados utilizando sonda multiparamétrica (HANNA HI 9828).

A caracterização de biogás foi realizada, em termos de ar (O₂ + N₂), CO₂, CH₄, NH₃ e H₂S. Ar, CO₂ e CH₄ foram determinados por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (TCD-GC) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em

uma coluna Rt-QPLOT (polímero poroso de divinilbenzeno, 30 m, 0,53 mm D.I.) (Restek, EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 40, 50 e 200°C, respectivamente. O hélio era utilizado como gás de arraste em um fluxo de 0,7 mL·min⁻¹, e o tempo de corrida, 5 min. NH₃ e H₂S foram determinados por um sensor eletroquímico (Dräger X-am ® 5600, Drägerwerk AG & Co. KGaA, Alemanha). A amostra de biogás era previamente diluída com ar atmosférico em um bulbo de amostragem de gás de 125 mL (Supelco, EUA) (Figura 5).

4.5 Métodos estatísticos

O programa Statgraphics Centurion XV foi utilizado para a análise estatística dos dados sendo aplicados os testes de Mann-Whitney e de Kruskal-Wallis, testes não paramétricos que não necessitam de uma distribuição de dados específicos, para comparar o desempenho dos reatores durante as diferentes fases experimentais. Os resultados dos testes foram avaliados de acordo com o valor de p. Se $p \leq 0,05$, a hipótese nula é rejeitada, ou seja, os grupos de dados são considerados estatisticamente diferentes.

4.6 Análises dos resultados

A análise dos resultados foi realizada de acordo com eficiência de remoção ou por carga de remoção uma vez que era muito difícil de manter as concentrações afluentes de DQO e de BTEX constantes de uma fase para outra. Quando nos estudos estatísticos os afluentes não apresentaram diferenças significativas usou-se a eficiência de remoção caso o contrário usou-se a carga de remoção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

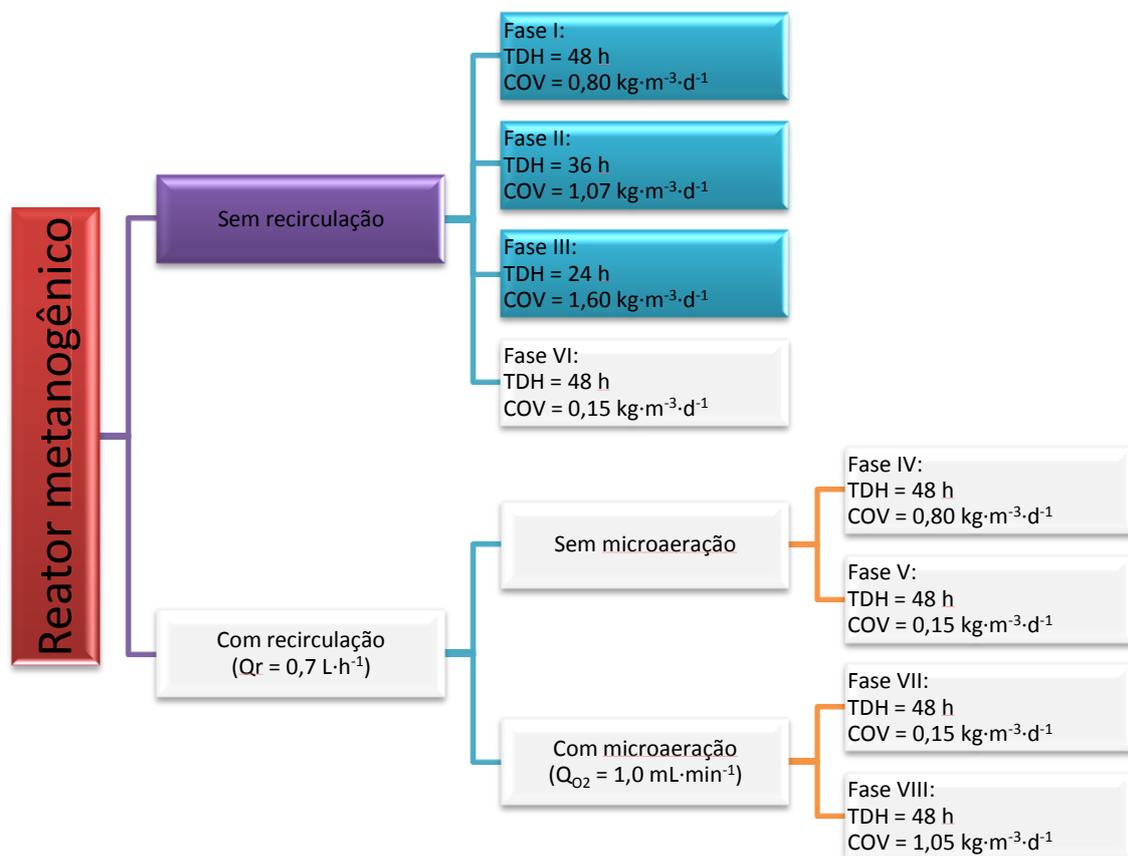
5.1 Reator metagênico

Durante todo o período experimental de 322 dias, os valores de pHs variaram de 7 a 8, as concentrações de AGVs mantiveram-se abaixo de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a alcalinidade foi aproximadamente de $1300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, não se observou perda de sólidos no decorrer do experimento. Face ao exposto, verifica-se estabilidade operacional ao longo de todas as fases do experimento, sendo a discussão pautada na remoção de matéria orgânica, dos BTEX, produção de gás e balanço de massa.

5.1.1 Influência do TDH

Para avaliar a influência do TDH na remoção de DQO e de BTEX no reator metanogênico foram analisadas as fases I (48 h), II (36 h) e III (24 h), as quais são destacadas na Figura 8.

Figura 8 - Avaliação de diferentes TDH como estratégia operacional no sistema metanogênico.



Fonte: a autora.

- DQO

Na Tabela 4, são mostrados os valores médios de DQO afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico para as etapas I, II e III. A variação temporal da DQO e as eficiências encontradas nessas fases podem ser visualizadas na Figura 9. Na fase inicial, a eficiência de remoção de DQO foi de 93,3 % (Tabela 4).

De Nardi *et al.* (2005) usaram reatores RAHLF preenchidos com espuma de poliuretano para tratar águas contaminadas com BTEX e obtiveram eficiência de remoção de DQO médias de 96%. Enright *et al.* (2007) trabalharam com um reator híbrido (EGSB-FA), em condições psicrófilicas, para remoção de tolueno usando como co-substrato o etanol e obtiveram remoções de DQO variando de 70 a 90%.

Tabela 4 - Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases I, II e III.

Fase	DQO Afluente (mg·L ⁻¹)	DQO Efluente (mg·L ⁻¹)	Carga de DQO removida (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	COV (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)
I	1585 (308)	114 (57)	735 (157)	93,3 (2,4)	0,80 (0,10)
II	1634 (141)	114 (60)	1013 (99)	93,0 (3,9)	1,09 (0,30)
III	1603 (201)	188 (105)	1436 (222)	89,4 (7,3)	1,60 (0,10)

Fonte: a autora.

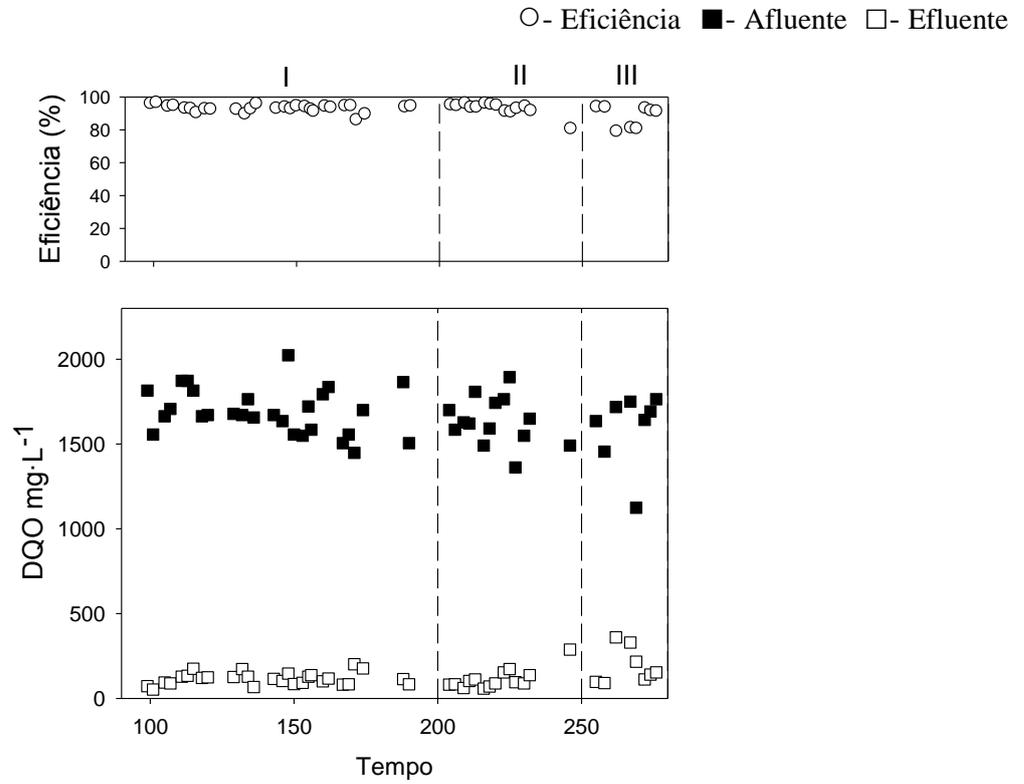
Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

Na fase II, o TDH diminuiu de 48 para 36 h, e não foi observada diferença significativa no desempenho de remoção de DQO entre as duas primeiras fases em termos de eficiência de remoção ($p = 0,29$) e qualidade do efluente ($p = 0,27$), conforme ilustrado nas Figuras 9 e 10. No entanto, a produção de metano aumentou com a redução do TDH, passando de 5,89 g·d⁻¹ (etapa I) para 7,56 g·d⁻¹ (etapa II) (Tabela 5), o que pode ser justificado pelo aumento da carga de substrato, particularmente o etanol, que aumentou de 0,80 kg·m⁻³·d⁻¹ (fase I) para 1,09 kg·m⁻³·d⁻¹ (fase II) (Tabela 4).

Na terceira fase, o reator passou a ser operado com um TDH de 24 h, e a eficiência de remoção de DQO não foi afetada ($p = 0,16$) (Figura 9). Ramakrishnan e Gupta (2008) estudaram a influência da mudança do TDH de 36 para 24 h na remoção de compostos fenólicos, os quais são semelhantes aos BTEX em termos aromaticidade, em um sistema combinado de UASB com filtro anaeróbio e observaram redução da eficiência de remoção de DQO de 94 para 86,5%. Por outro lado, De Nardi *et al.* (2005) ao analisarem a variação do

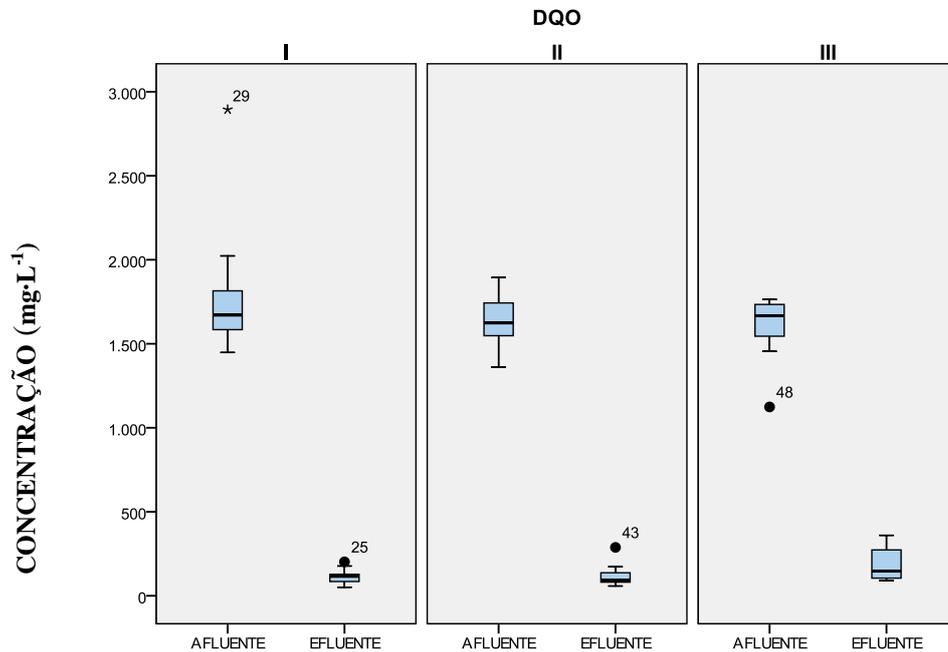
TDH de 20 para 16 h não verificaram alterações nas concentrações médias de DQO removidas.

Figura 9 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, II e III.



Fonte: a autora.

Figura 10 - Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, II e III.



Fonte: a autora.

Como esperado, mais uma vez, a produção de CH_4 aumentou da etapa II para a III (Tabela 5), estando de acordo com o trabalho de Ramakrishnan e Gupta (2008), os quais constataram uma elevação da produção de metano de $0,331 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\text{DQO}$ (TDH de 36 h) para $0,349 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1} \text{DQO}$ (TDH de 24 h).

Tabela 5 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.

	Fase I	Fase II	Fase III
Ar (g·d⁻¹)	1,04 (0,40)	1,45 (0,27)	1,85 (1,00)
CH₄ (g·d⁻¹)	5,89 (1,20)	7,56 (1,90)	9,19 (1,60)
CO₂ (g·d⁻¹)	2,60 (0,60)	3,21 (0,80)	3,84 (0,90)
H₂S (g·d⁻¹)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)
NH₃ (g·d⁻¹)	0,03 (0,00)	0,03 (0,00)	0,03 (0,00)

Fonte: a autora.

Nota: Os valores de desvio padrão, que se encontram entre parênteses, foram arredondados para 0 quando este era abaixo de 0,1.

- BTEX

As concentrações médias dos compostos BTEX no afluente e efluente, carga de BTEX removida e eficiência de remoção de BTEX no sistema metanogênico, para as fases I, II e III, são mostrados na Tabela 6. Na fase I, o sistema mostrou-se viável para remoção de BTEX, obtendo eficiência de remoção total de BTEX de 76,8%, valor similar aos encontrados por De Nardi *et al.* (2005). Esses autores usaram reatores RAHLF preenchidos com espuma de poliuretano para tratar águas contaminadas com BTEX com concentração afluente de 3,3 mg·L⁻¹ e obtiveram eficiências de remoção de BTEX variando de 82 a 93% em TDHs maiores que 12 h.

Quando o reator passou a ser operado a um TDH de 36 h (fase II), não foi observada diferença significativa na carga total de BTEX removida quando se comparou com a etapa que tinha o TDH de 48 h ($p = 0,37$). Analisando-se os BTEX individualmente, observa-se que não houve diferença significativa na carga removida de benzeno e o-xileno entre as fases I e II ($p_{BZ} = 0,35$ e $p_{OX} = 0,11$), conforme Tabela 6.

De Nardi *et al.* (2005), tratando água contaminada com gasolina comercial, observaram que ao mudar o TDH de 20 para 16 h não houve alterações nas eficiências de remoções para os BTX, que mantiveram-se entre 93 a 100%. Já Ramakrishnan e Gupta (2008) estudaram a influência da mudança do TDH de 36 para 18 h em um sistema combinado de UASB com filtro anaeróbio com concentração afluente do composto fenólico de 752 mg·L⁻¹ e obtiveram uma diminuição de 7% na remoção dos compostos aromáticos.

Para os demais compostos BTEX nas etapas I e II, observa-se que eficiência de remoção de etilbenzeno e m,p- xileno diminuíram aproximadamente 7% (Tabela 6). No entanto, houve um decréscimo de suas concentrações afluentes ($p_{EB} < 0,01$; $p_{MPX} < 0,01$) (Figura 11), o que pode ter contribuído para a diminuição das eficiências. Todavia, verificou-se que as concentrações médias efluentes desses compostos aumentaram (Tabela 6). Portanto, aparentemente, a redução do TDH pode ter afetado o desempenho de remoção do reator, pois as cargas aplicadas desses poluentes foram maiores na fase II (Tabela 6). Muito provavelmente, os micro-organismos responsáveis pela degradação desses compostos não tiveram um crescimento proporcional ao aumento da carga aplicada devido suas propriedades cinéticas (alta afinidade pelo substrato). Isso pode ser reforçado pelas cargas removidas desses aromáticos, as quais permaneceram similares entre as duas primeiras fases (Tabela 6).

Na fase II, para o composto tolueno, verificou-se um aumento das eficiências de remoção, mesmo para concentrações afluentes menores do que as da fase I (Figura 11). Além

disso, observou-se uma melhor qualidade efluente, ou seja, diminuição da concentração efluente (Figura 12). Logo, o tolueno foi o único composto cuja biodegradação foi mais eficiente com a diminuição do TDH de 48 para 36 h. Para justificar este fato podem ser levantadas duas hipóteses, a primeira é que a capacidade de degradação do tolueno máxima do reator não foi atingida, já que segundo alguns autores o tolueno é o composto menos tóxico e o mais facilmente degradado pelos micro-organismos (SHINODA *et al.*, 2005; WEELINK *et al.*, 2010). A segunda hipótese é que com o decorrer das fases houve uma maior adaptação do inóculo ao composto.

De modo geral, para a fase III, a concentração afluente de todos os compostos foi menor do que na fase II, o que resultou em menores valores de eficiências nessa fase (exceto para o tolueno) (Tabela 6). Mesmo assim, a redução do TDH provavelmente não influenciou na concentração efluente de benzeno e tolueno (Figura 12). Todavia, para os demais compostos, a mudança do TDH parece ter influenciado negativamente na remoção, já que concentrações efluentes maiores foram detectadas (Tabela 6).

Finalmente, com relação ao desempenho de remoção total de BTEX, observou-se que não houve melhora no sistema entre as fases II (36 h) e III (24 h), pois, em ambas as fases, os efluentes e carga total de BTEX removida foram estatisticamente iguais ($p = 0,30$ e $p = 0,08$, respectivamente). O TDH causou efeitos positivos ou negativos nos diferentes micro-organismos que degradam os diferentes compostos BTEX, os quais possuem diferentes propriedades cinéticas de crescimento. Assim, quando se observa que a remoção total de BTEX não obteve diferenças significativas pode ser justificado devido aos diferentes resultados do TDH sob os micro-organismos.

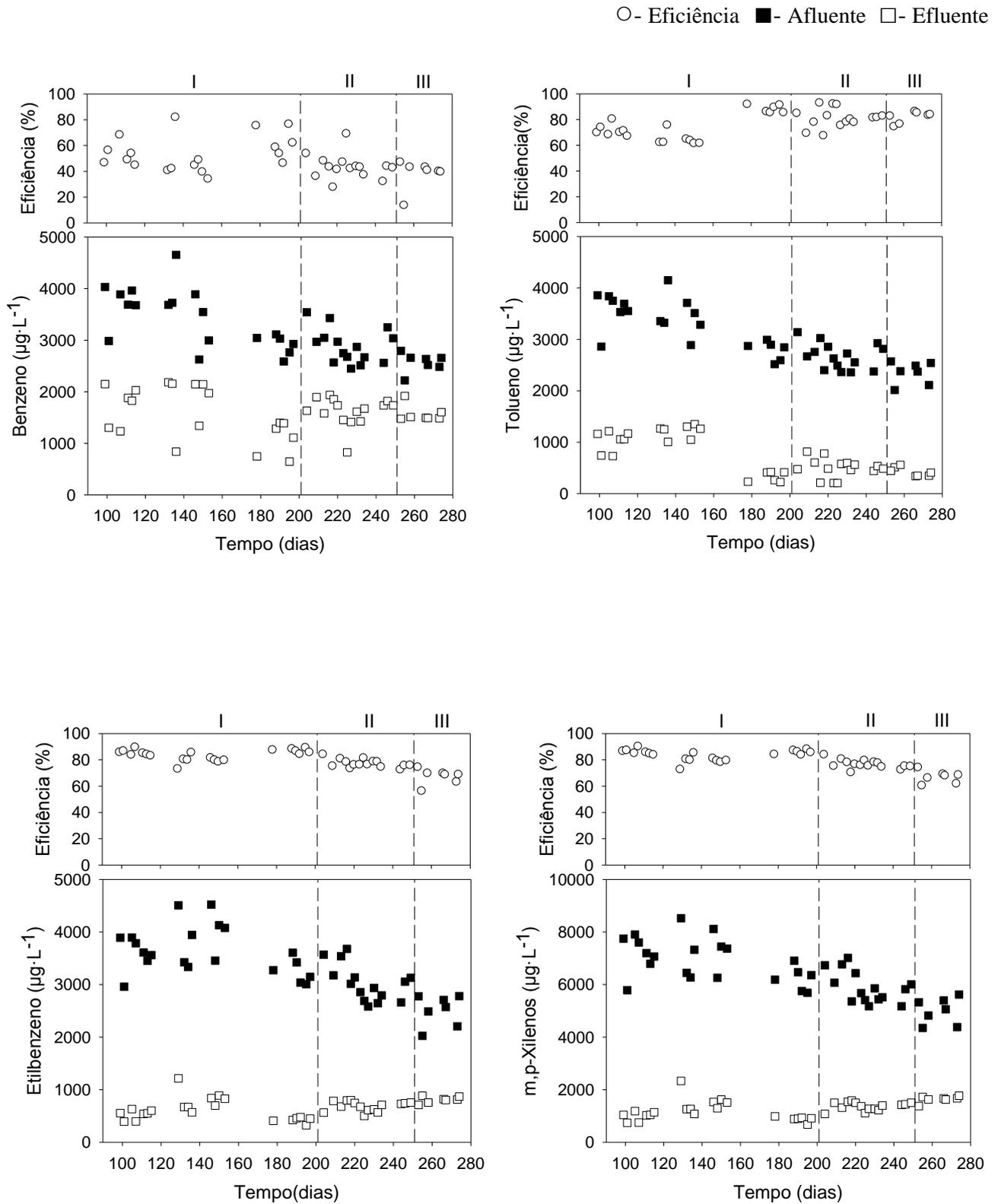
Tabela 6 - Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases I, II e III.

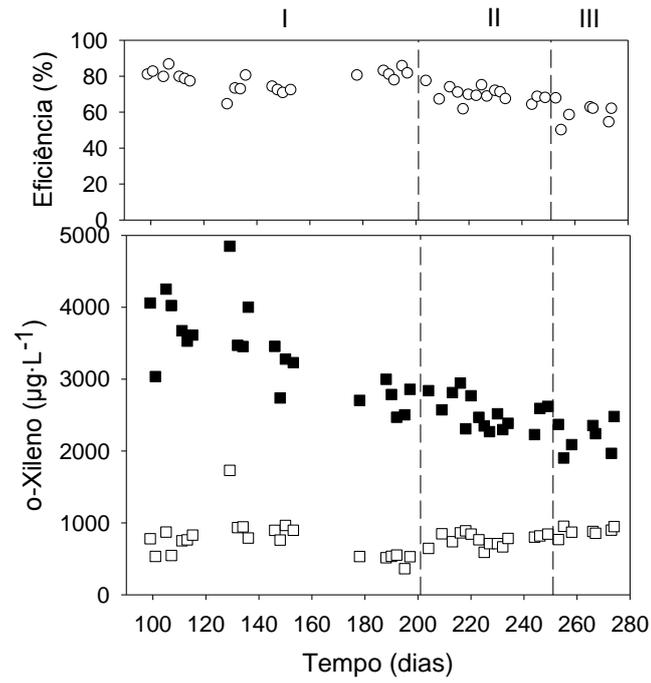
Parâmetros		Fase I	Fase II	Fase III
Benzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3414 (548)	2887 (335)	2567 (183)
	Carga de Benzeno aplicada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1707 (274)	1925 (223)	2567 (183)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1546 (518)	1622 (275)	1569 (160)
	Carga de Benzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	934 (304)	843 (224)	998 (324)
	Eficiência (%)	54,6 (13,5)	43,5 (9,5)	38,3 (11,2)
Tolueno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3294 (456)	2673 (250)	2356 (215)
	Carga de Tolueno aplicada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1647 (228)	1782 (167)	2356 (215)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	867 (401)	496 (184)	423 (87)
	Carga de Tolueno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1214 (160)	1451 (223)	1933 (246)
	Eficiência (%)	74,5 (10,6)	81,2 (7,5)	81,8 (4,5)
Etilbenzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3600 (451)	3031 (349)	2509 (293)
	Carga de Etilbenzeno aplicada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1800 (226)	2021 (233)	2509 (293)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	592 (209)	686 (93)	808 (61)
	Carga de Etilbenzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1504 (158)	1563 (219)	1701 (324)
	Eficiência (%)	83,8 (4,0)	77,2 (3,1)	67,3 (5,9)
m, p-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	6882 (808)	5897 (599)	4993 (498)
	Carga de m,p-Xileno aplicada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	3441 (404)	3931 (399)	4993 (498)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1133 (373)	1369 (155)	1638 (127)
	Carga de m,p-Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	2875 (318)	3019 (405)	3356 (535)
	Eficiência (%)	83,7 (4,0)	76,6 (3,3)	66,9 (4,7)
o-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3379 (608)	2532 (230)	2201 (219)
	Carga de o-Xileno aplicada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1690 (304)	1688 (153)	2201 (219)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	755 (280)	768 (88)	883 (63)
	Carga de o-Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1312 (226)	1176 (153)	1318 (246)
	Eficiência (%)	77,9 (5,4)	69,5 (4,0)	59,5 (5,9)
BTEX	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	20230 (2383)	17020 (1704)	14626 (1366)
	Carga de BTEX aplicada ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	10115 (1192)	11347 (1136)	14626 (1366)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4724 (1423)	4943 (676)	5321 (386)
	Carga de BTEX removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	7753 (955)	8052 (1125)	9305 (1604)
	Eficiência (%)	76,8 (5,8)	70,8 (4,4)	63,2 (5,7)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses

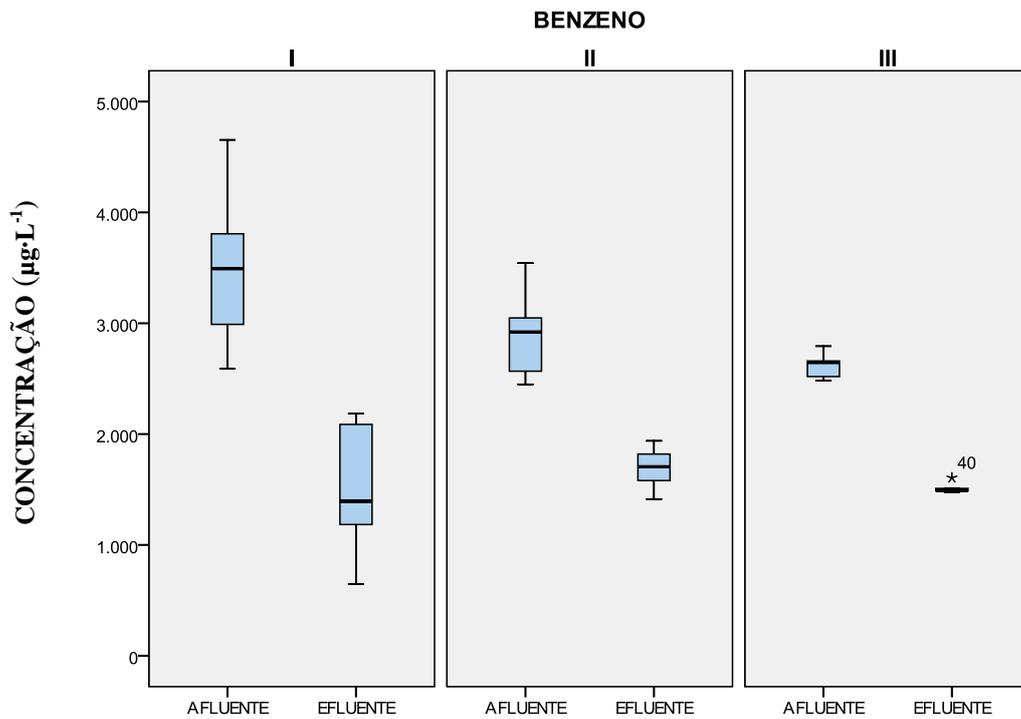
Figura 11 - BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, II e III.

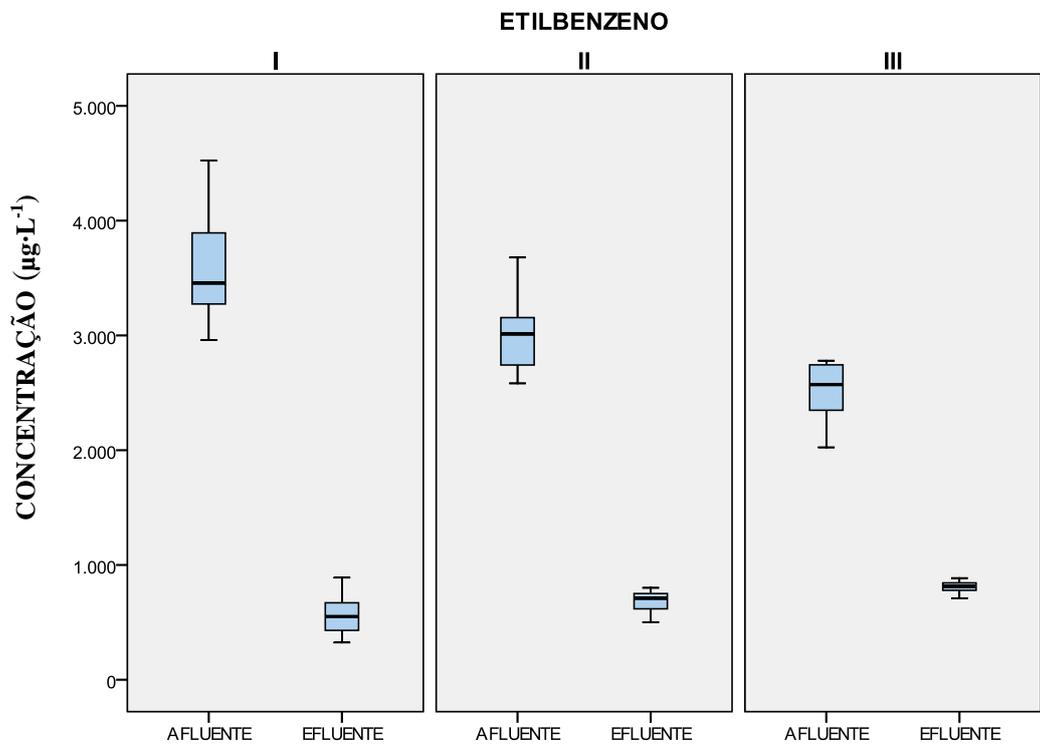
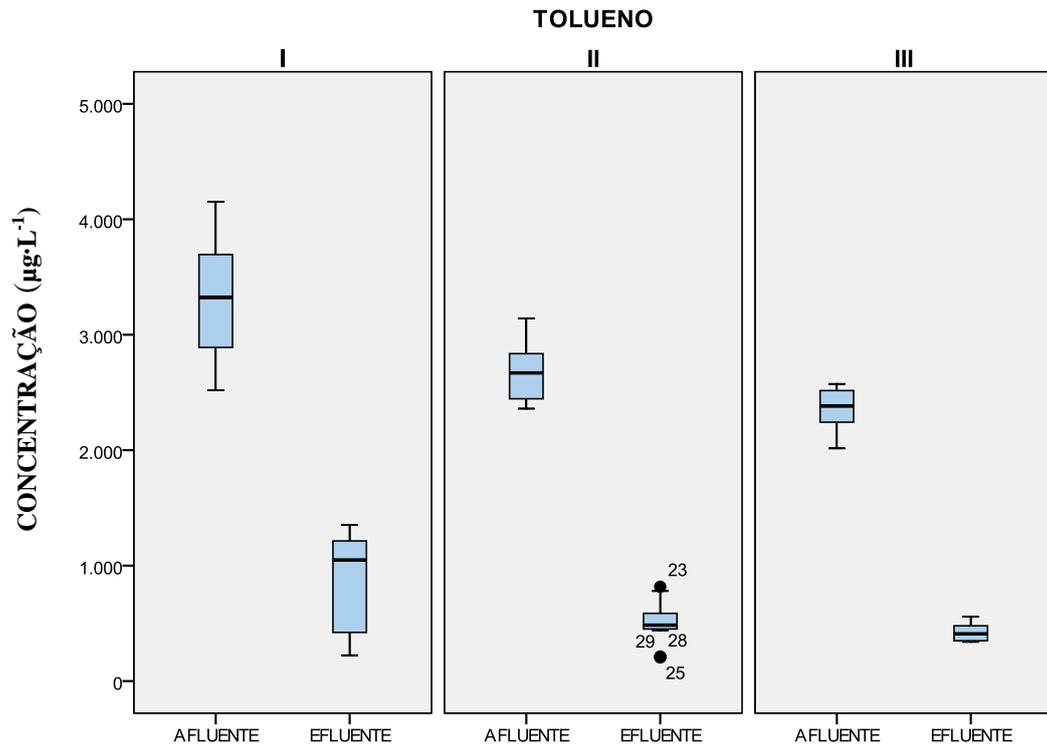


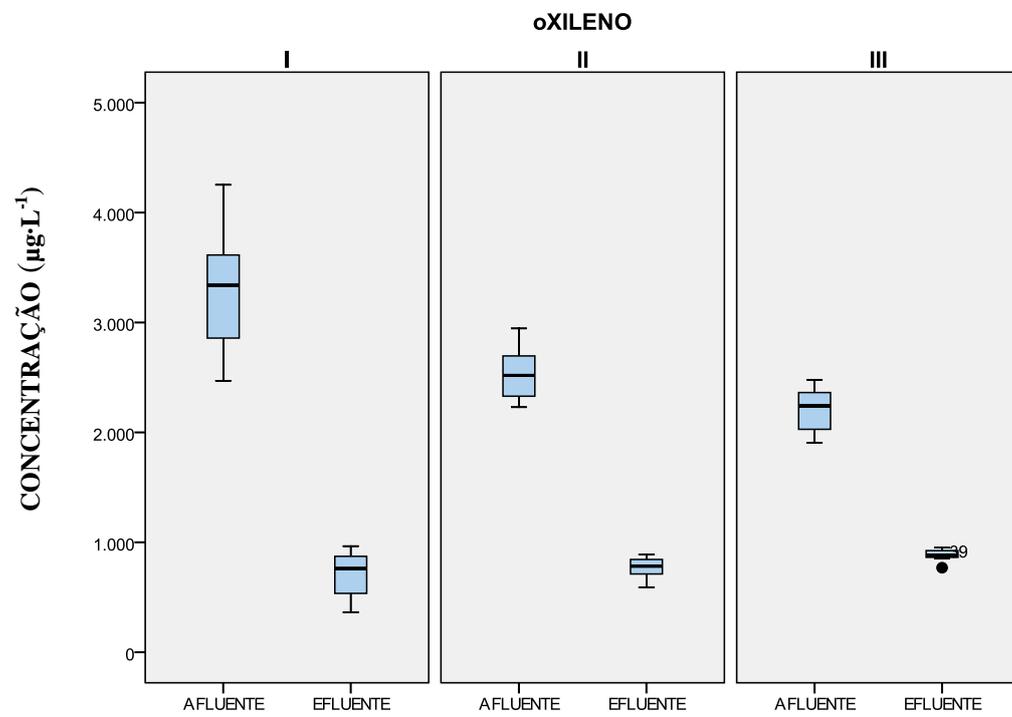
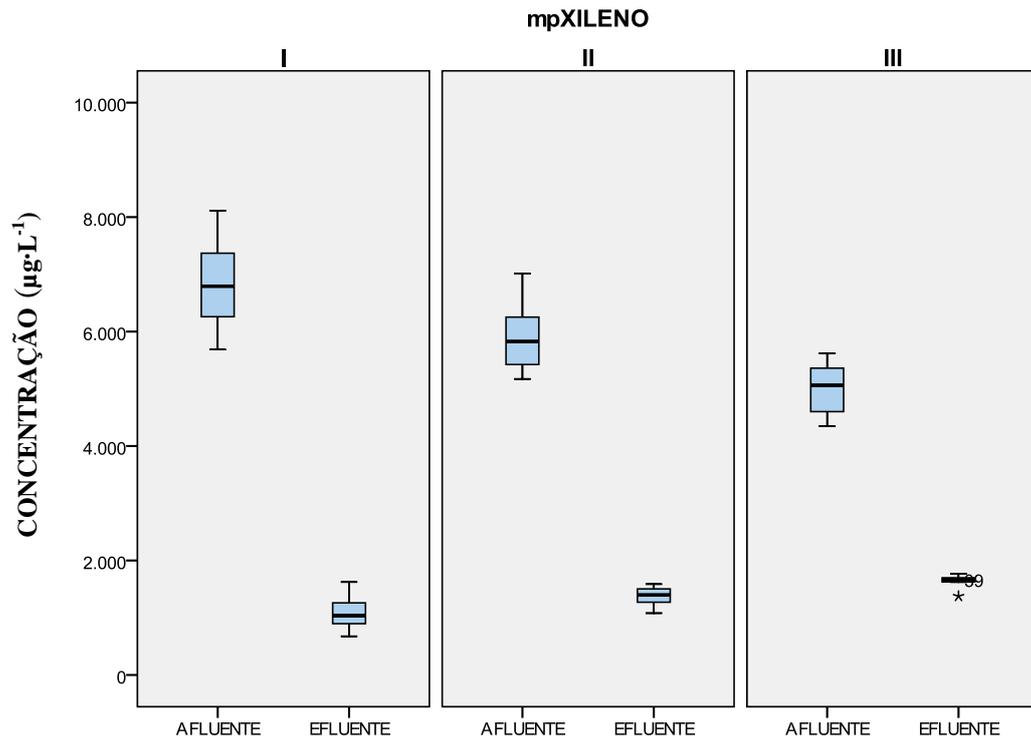


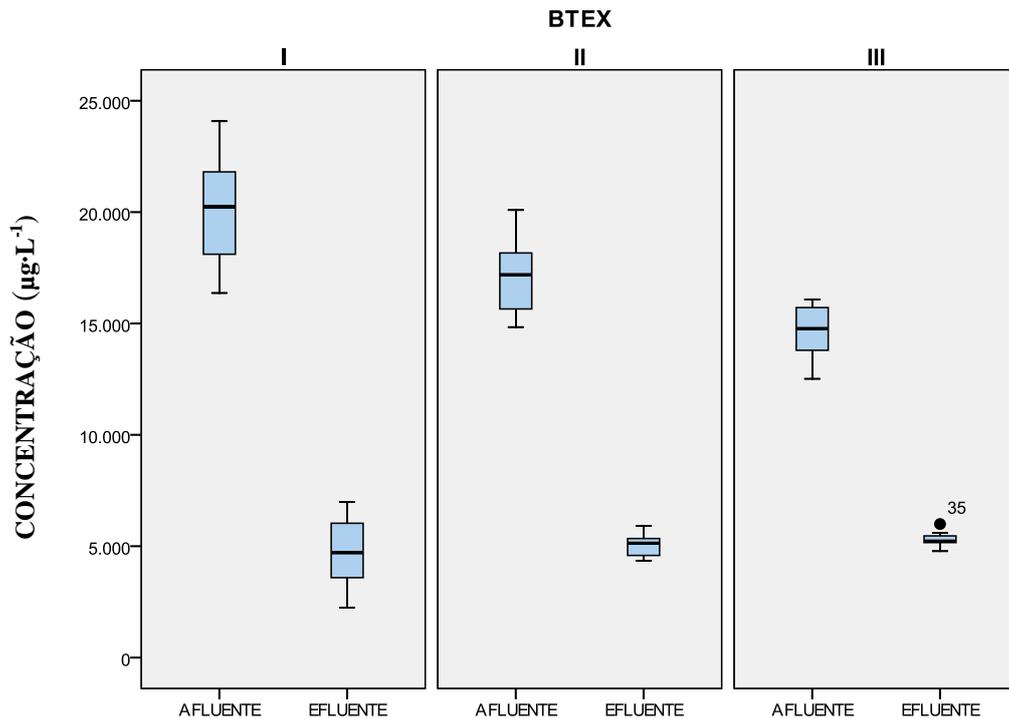
Fonte: a autora.

Figura 12 - Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, II e III.







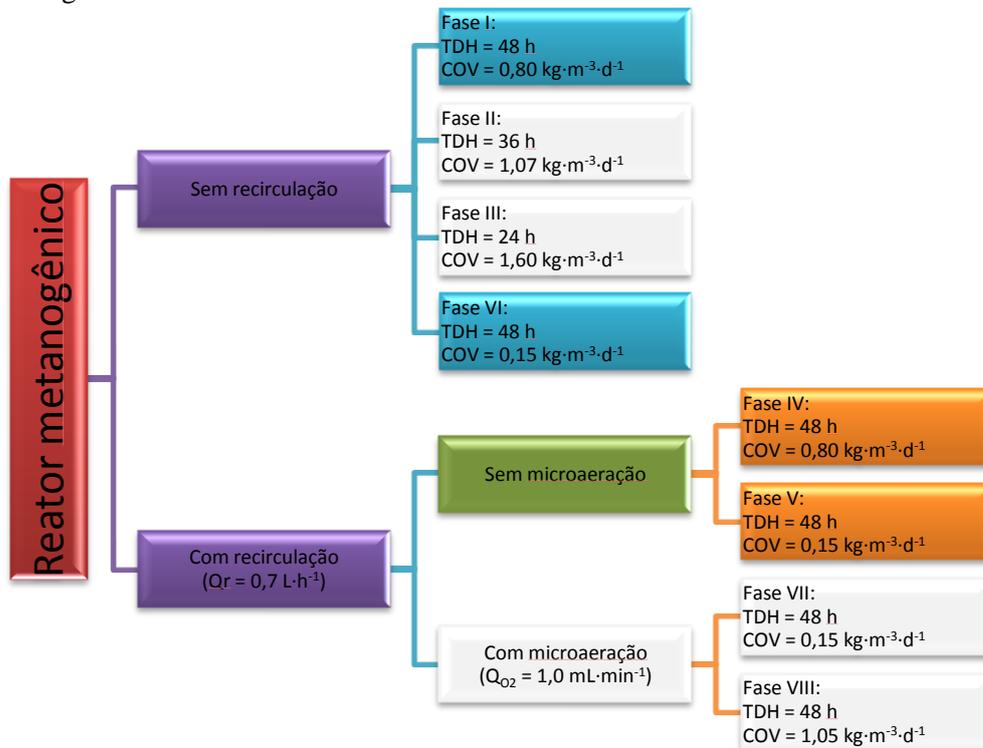


Fonte: a autora.

5.1.2 Influência da recirculação do efluente e da carga orgânica volumétrica (COV)

Para avaliar a influência da recirculação do efluente na biodegradação de DQO e de BTEX estudaram-se os períodos I e IV (com altas COV) e os períodos V e VI (com baixas COV) (Figura 13). O estudo da influência da diminuição do co-substrato foi realizado durante os períodos IV e V (possuíam recirculação), assim como em I e VI (não possuíam recirculação) (Figura 13). O estudo da co-substrato foi realizado somente para a biodegradação dos BTEX, visto que, quando se tinha baixas COV, diminuía-se a concentração afluenta do co-substrato (etanol) e, por conseguinte, a eficiência de remoção da DQO.

Figura 13 - Avaliação da recirculação do efluente e da COV como estratégia operacional no sistema metanogênico.



Fonte: autora.

- DQO

Na Tabela 7, são mostrados os valores médios de DQO afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico para as etapas I, IV, V e VI. Na Figura 14, são exibidos os valores da DQO e das eficiências com o decorrer do tempo para essas fases. Já, na Figura 15, podem-se visualizar os diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente para as etapas em questão.

Na Figura 15, observa-se que as concentrações afluentes de DQO entre as fases I e IV (alta COV) e as fases V e VI (baixa COV) foram estatisticamente iguais. Entretanto, independente da carga aplicada ao reator, não houve mudança na qualidade do efluente, ou seja, a DQO efluente permaneceu similar durante os períodos analisados, exceto para a etapa I, cuja concentração foi um pouco menor (Figura 15). Além disso, os resultados sugerem que a aplicação da recirculação do efluente não teve efeito significativo nas eficiências de remoção de DQO para altas COV (I e IV, $p = 0,09$) e baixas COV (V e VI, $p = 0,10$) (Tabela 7).

Quanto ao biogás, não se notou grandes diferenças na produção dos gases que o compõem entre os períodos I e IV (Tabela 8). No entanto, para as fases V e VI, devido às

baixas concentrações de DQO afluente, o sistema de medição não foi capaz de quantificar o biogás.

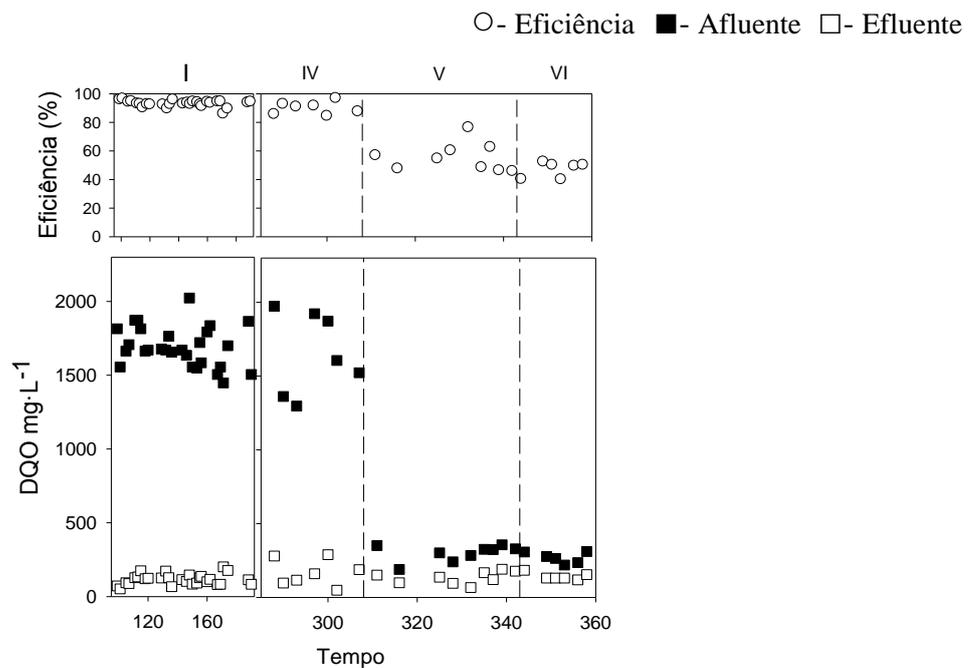
Tabela 7 – Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases I, IV, V e VI.

Fase	DQO Afluente (mg·L ⁻¹)	DQO Efluente (mg·L ⁻¹)	Carga de DQO removida (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	COV (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)
I	1585 (308)	114 (57)	735 (157)	93,3 (2,4)	0,80 (0,10)
IV	1644 (255)	188 (105)	727 (111)	90,0 (4,4)	0,82 (0,10)
V	300 (50)	167 (96)	78 (24)	55,5 (10,0)	0,15 (0,03)
VI	275 (37)	154 (37)	61 (14)	47,2 (5,5)	0,14 (0,03)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses

Figura 14 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, IV, V e VI.



Fonte: a autora.

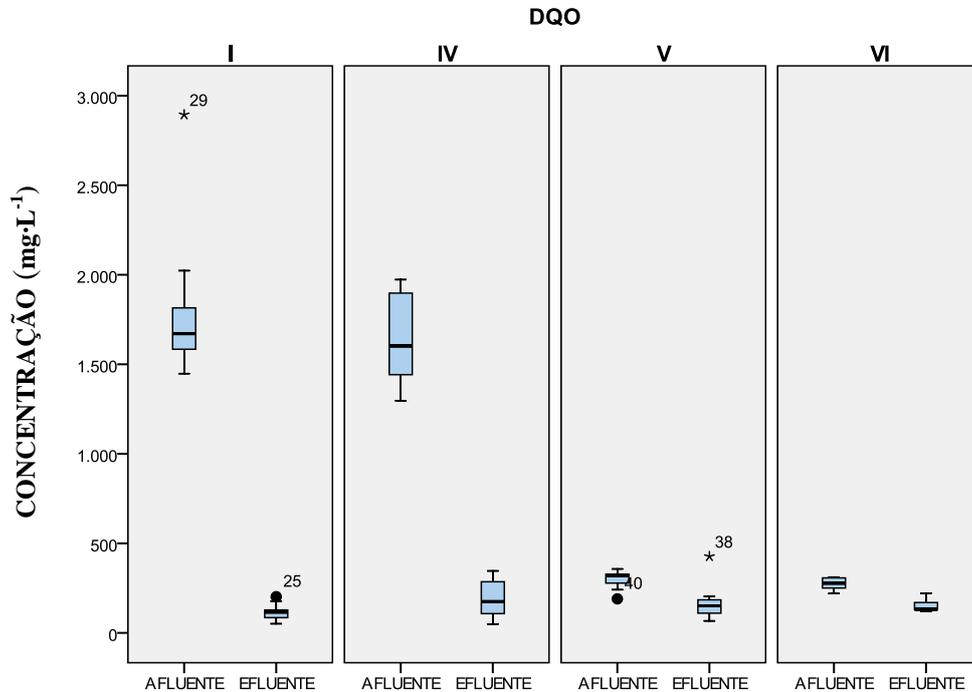
Tabela 8 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.

	Fase I	Fase IV
Ar (g·d ⁻¹)	1,04 (0,40)	1,11 (0,14)
CH ₄ (g·d ⁻¹)	5,89 (1,20)	5,60 (0,40)
CO ₂ (g·d ⁻¹)	2,60 (0,60)	2,50 (0,20)
H ₂ S (g·d ⁻¹)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)
NH ₃ (g·d ⁻¹)	0,03 (0,00)	0,02 (0,00)

Fonte: a autora.

Nota: Os valores de desvio padrão, que se encontram entre parênteses, foram arredondados para 0 quando este era abaixo de 0,1.

Figura 15 – Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, IV, V e VI.



Fonte: a autora.

- BTEX

As concentrações médias dos compostos BTEX no afluente e efluente, carga de BTEX removida e eficiência de remoção de BTEX no sistema metanogênico, para as fases I, IV, V e VI, são mostrados na Tabela 9. Estudando os coeficientes de variação da fase IV (Tabela 9), nota-se que a introdução da recirculação melhorou a estabilidade do reator, pois, para todos os compostos BTEX, o desvio padrão das concentrações efluentes dessa fase foi o menor registrado durante o estudo.

Analisando-se os períodos I e IV (influência da recirculação com altas COV), observa-se que os valores das eficiências de remoção de todos os BTEX, exceto para o tolueno, foram iguais estatisticamente, apesar de as concentrações afluentes terem diminuído da fase I para a fase IV (Figura 17). Todavia, a remoção do tolueno melhorou, uma vez que, apesar da concentração afluente da etapa IV ser bem menor do que a da etapa I, houve um aumento de aproximadamente 16% no valor médio da eficiência da fase IV (Tabela 9). Alguns estudos mostram que a degradação anaeróbia do tolueno é relativamente fácil, uma

vez que esse composto é considerado menos tóxico aos micro-organismos (SHINODA *et al.*, 2005; WEELINK *et al.*, 2010).

Por conseguinte, estudou-se a influência da COV nas fases que possuíam recirculação (IV e V). Analisando estatisticamente, notou-se que houve uma melhora na remoção de todos os compostos com a redução da carga do co-substrato (Tabela 9). Segundo Corseuil *et al.* (2011), o etanol é preferencialmente biodegradável quando presente em conjunto com compostos aromáticos, tais como BTEX, em aquíferos contaminados. Assim, provavelmente na fase V, a escassez de um substrato mais facilmente degradável (etanol) parece ter favorecido a degradação dos BTEX.

Estudando a influência da recirculação com baixas COV (períodos V e VI), observa-se que as eficiências de remoção de todos os BTEX, exceto o tolueno, foram menores na fase VI (sem recirculação) (Figura 16). Portanto, percebe-se que aplicação de um sistema de recirculação melhora a transferência de massa (contato entre micro-organismo e substrato) e, conseqüentemente, a degradação dos compostos BTEX. É importante ressaltar que esse comportamento não foi evidente quando altas cargas de etanol eram aplicadas (I e IV), pois, mesmo com o aumento da transferência de massa, a quantidade de substrato facilmente degradável (etanol) continuava em excesso em relação aos BTEX, mascarando, assim, o efeito da recirculação.

O tolueno, mais uma vez, mostrou um comportamento diferente do observado para os outros compostos nas fases V e VI. Este foi o único poluente que não obteve redução na sua eficiência de remoção com a interrupção da recirculação em baixas COV ($p = 0,21$) (Figura 16). Logo, como foi dito anteriormente, o tolueno é um composto menos recalcitrante do que os outros BTEX, e, portanto, o impacto da recirculação não foi notório devido a essas características.

Finalmente, avaliou-se a influência da COV para as fases sem recirculação do efluente (I e VI). Ao contrário do observado para análise das etapas IV e V, no período VI, não se obtiveram melhores eficiências para todos os compostos em relação ao período I, exceto para o tolueno, o qual, aparentemente, beneficiou-se com a diminuição da carga orgânica com ausência de recirculação, como se pode observar na Figura 16.

De forma geral, observou-se que o impacto da recirculação é bem mais evidente para sistemas operando com baixa carga de co-substrato.

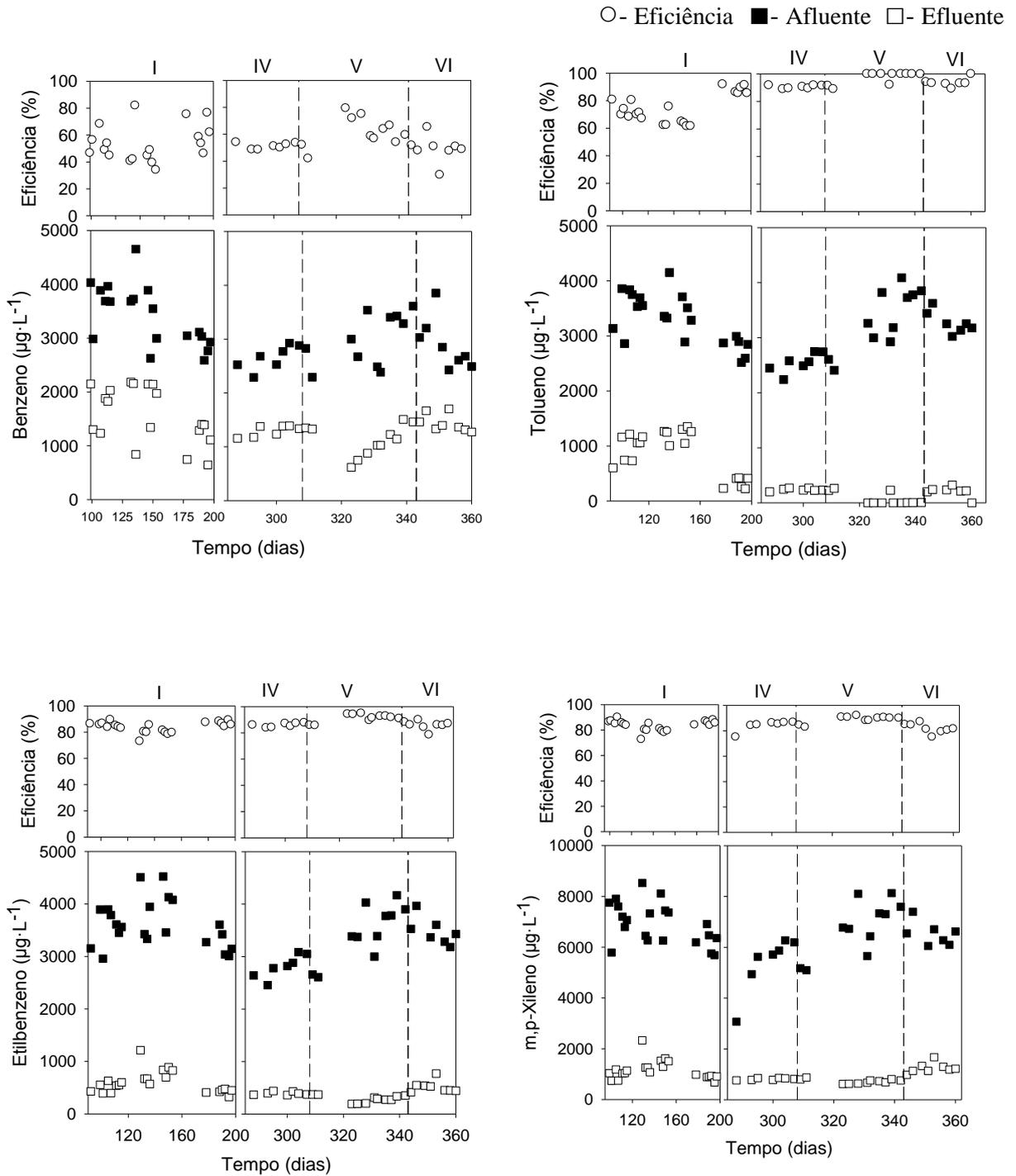
Tabela 9 – Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases I, IV, V e VI.

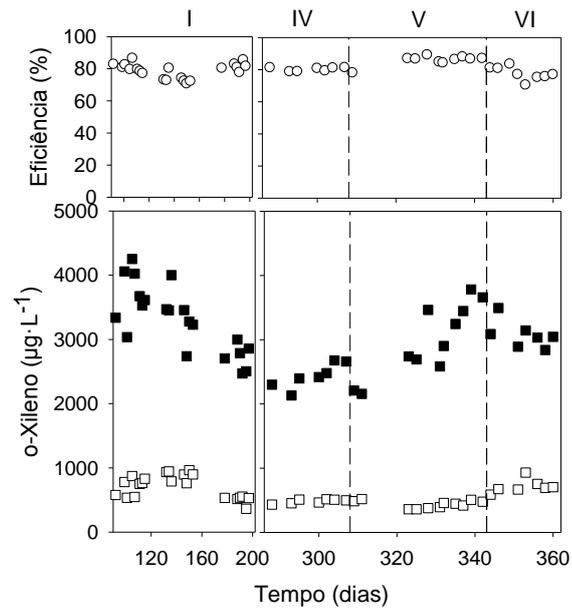
Parâmetros		Fase I	Fase IV	Fase V	Fase VI
Benzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3414 (548)	2658 (226)	2995 (488)	2894 (470)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1546 (518)	1294 (102)	1122 (290)	1440 (162)
	Carga de Benzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	934 (304)	682 (75)	937 (257)	727 (254)
	Eficiência (%)	54,6 (13,5)	51,2 (2,3)	61,8 (10,9)	49,2 (9,7)
Tolueno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3294 (456)	2545 (177)	3332 (559)	3273 (201)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	867 (401)	240 (25)	66 (111)	205 (99)
	Carga de Tolueno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1214 (160)	1152 (89,6)	1633 (325)	1534 (112)
	Eficiência (%)	74,5 (10,6)	90,5 (1,2)	97,5 (4,3)	93,7 (3,2)
Etilbenzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3600 (451)	2818 (221)	3462 (532)	3726 (732)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	592 (209)	395 (30)	290 (69)	519 (113)
	Carga de Etilbenzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1504 (158)	1211 (112)	1586 (280)	1603 (359)
	Eficiência (%)	83,8 (4,0)	85,9 (1,6)	91,3 (3,1)	85,8 (3,4)
m,p-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	6882 (808)	5385 (1110)	6760 (1077)	7015 (1438)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1133 (373)	814 (40)	726 (83)	1245 (203)
	Carga de m,p- Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	2875 (318)	2286 (541)	3017 (554)	2885 (708)
	Eficiência (%)	83,7 (4,0)	84,2 (4,1)	88,9 (2,9)	81,8 (3,8)
o-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3379 (608)	2438 (193)	2989 (566)	3277 (600)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	755 (280)	484 (33)	437 (58)	723 (102)
	Carga de o- Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1312 (226)	977 (86)	1276 (285)	1277 (293)
	Eficiência (%)	77,9 (5,4)	80,1(1,2)	84,8 (4,1)	77,5 (4,1)
BTEX	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	20230 (2383)	15843 (1745)	19538 (3109)	19117 (1243)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4724 (1423)	3227 (212)	2640 (535)	4126 (606)
	Carga de BTEX removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	7753 (955)	6308 (795)	8449 (1633)	7495 (664)
	Eficiência (%)	76,8 (5,8)	79,5 (1,5)	86,0 (4,5)	78,4 (3,3)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses

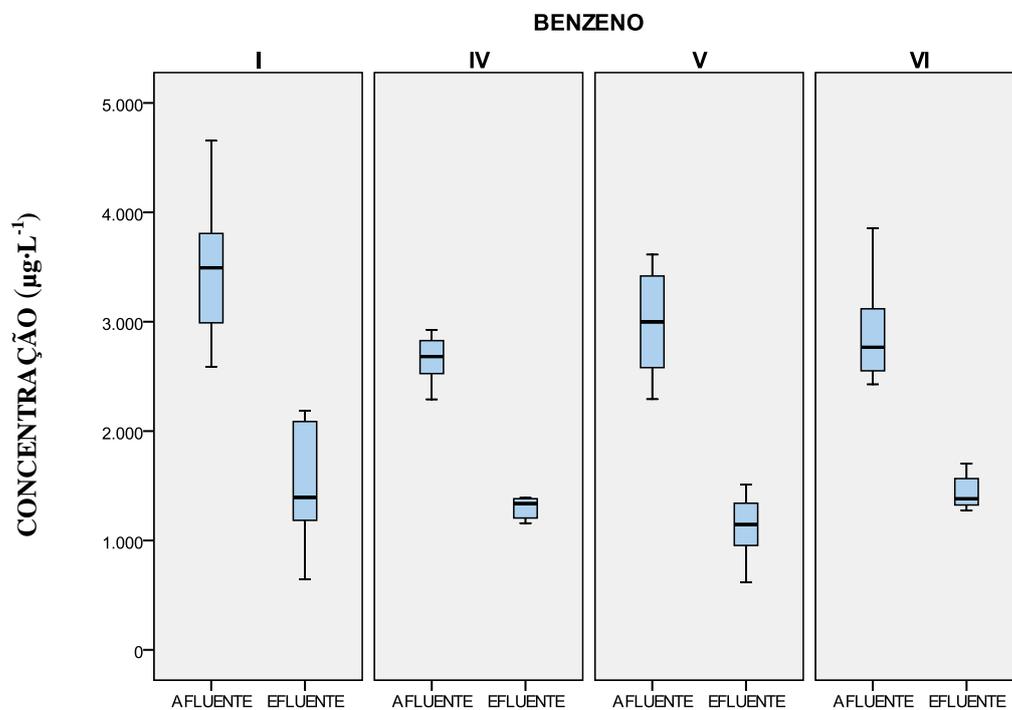
Figura 16 – BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases I, IV, V e VI.

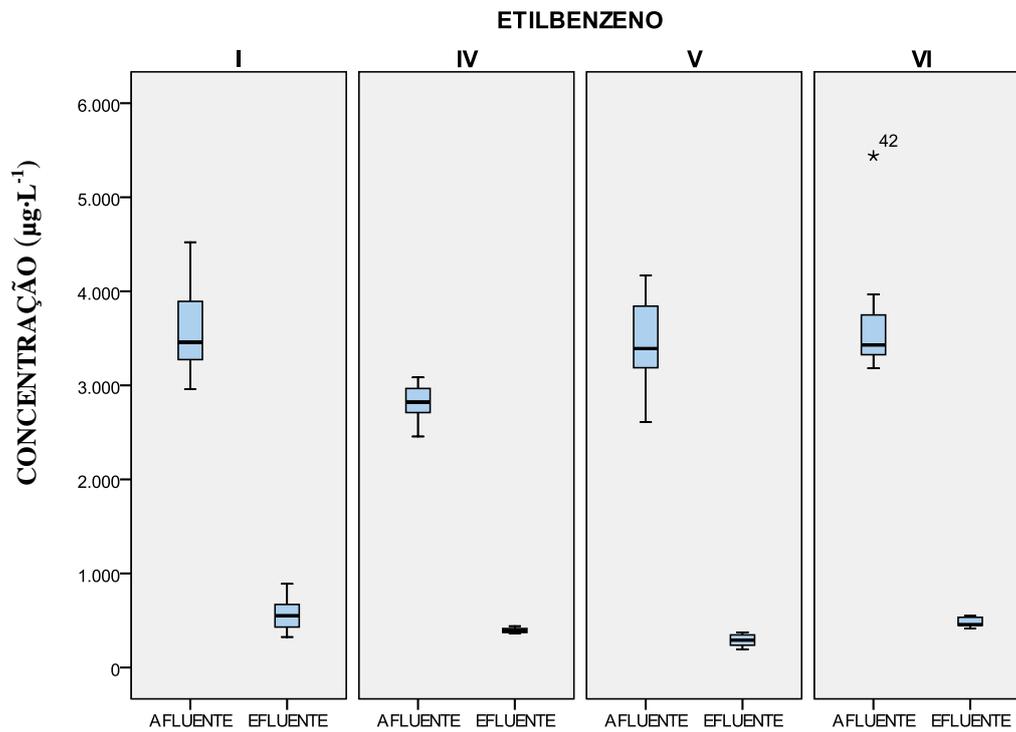
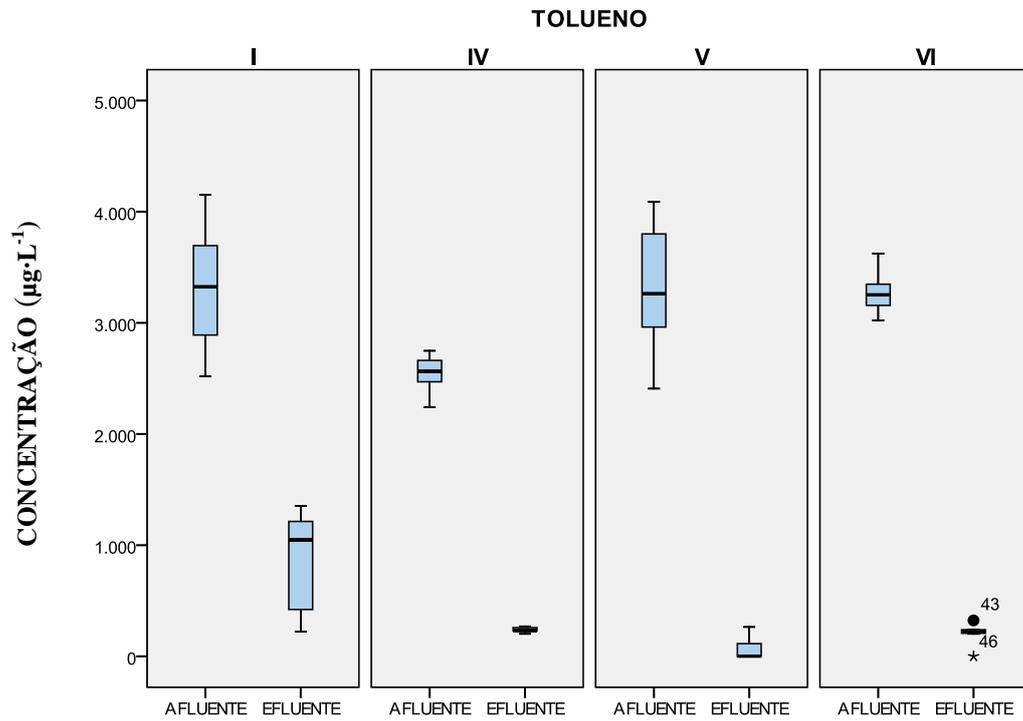


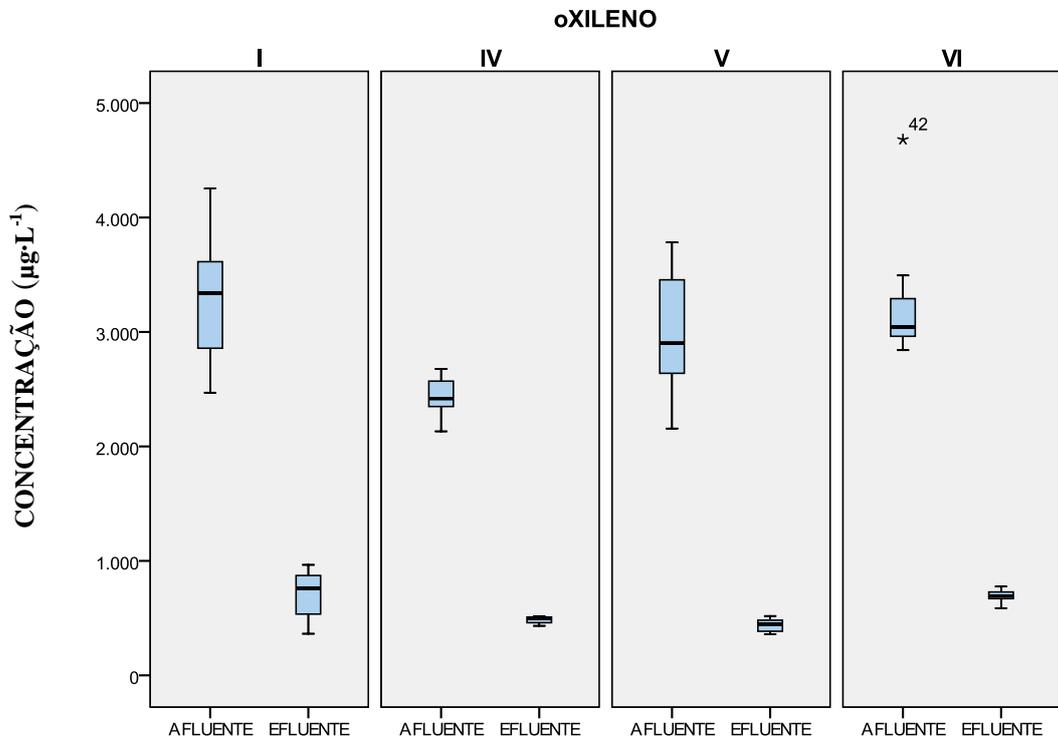
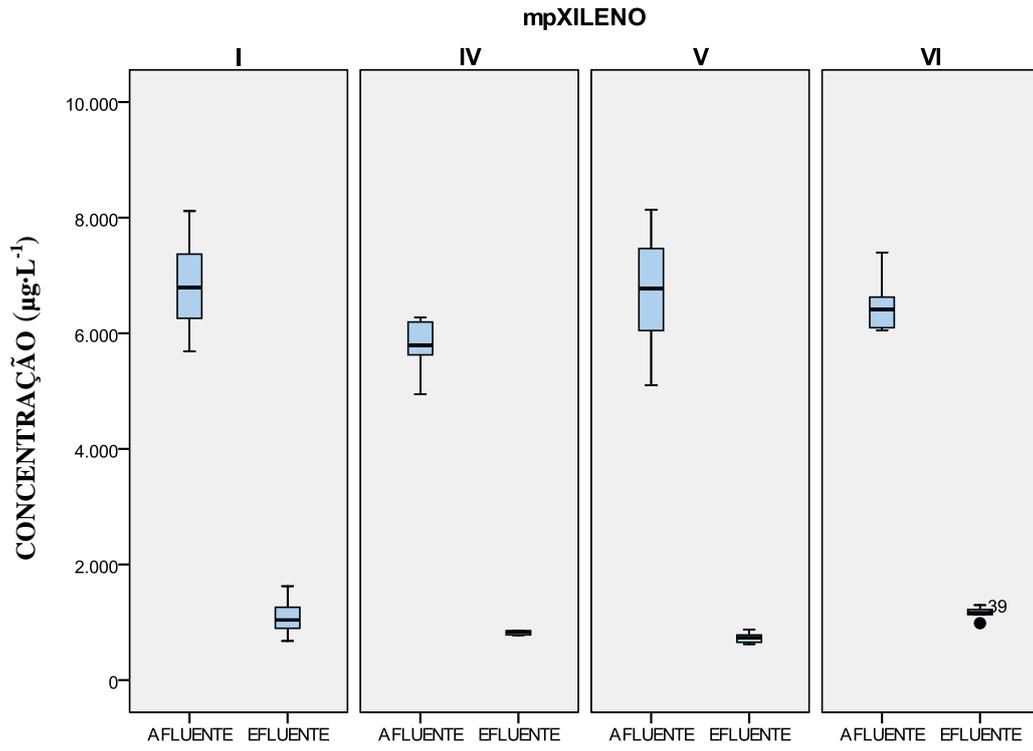


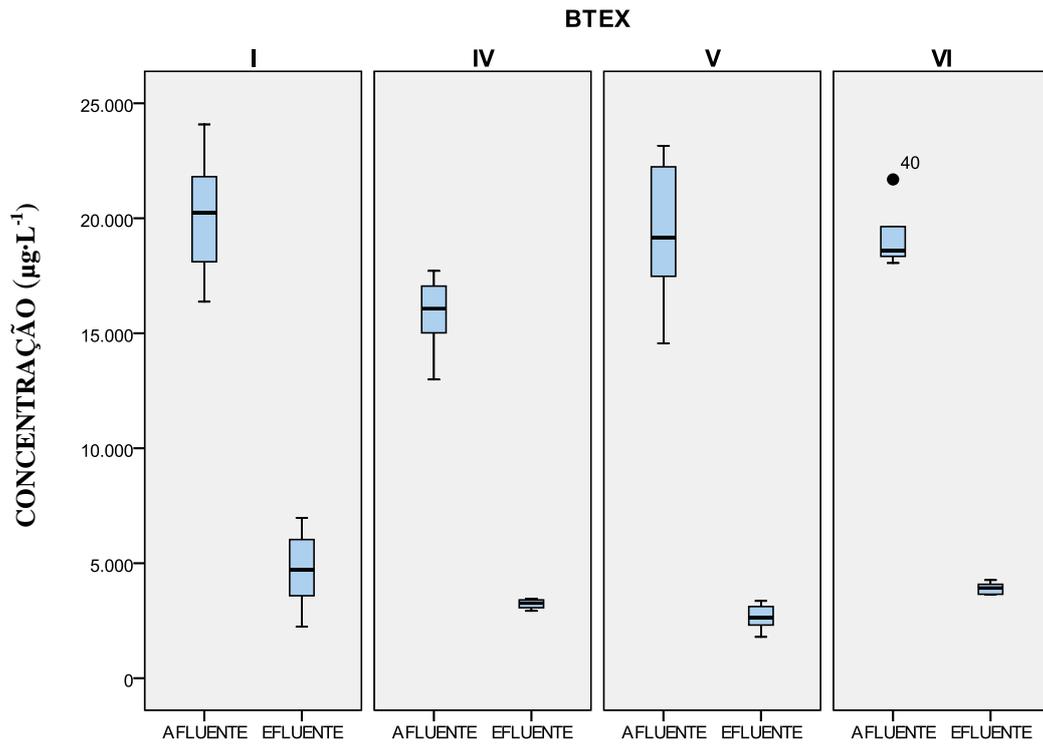
Fonte: a autora.

Figura 17 - Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases I, IV, V e VI.







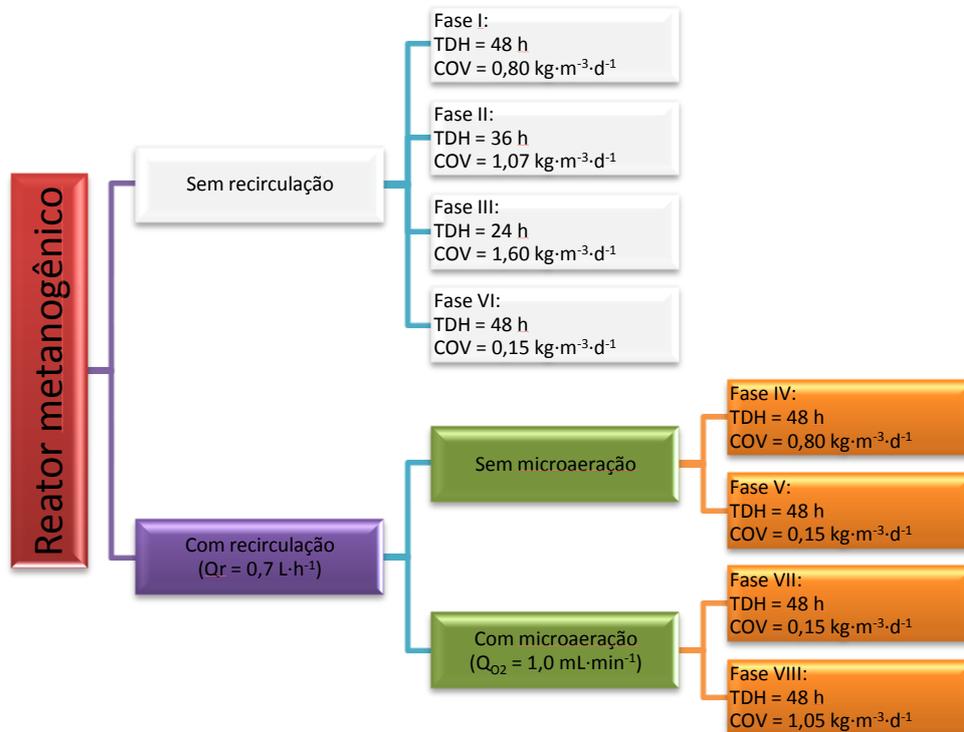


Fonte: a autora.

5.1.3 Influência da microaeração e da carga orgânica volumétrica (COV)

Para avaliar a influência da microaeração na remoção de DQO e de BTEX, estudam-se as etapas IV e VIII com altas COV (Figura 18), assim como V e VII com baixas COV (Figura 18). Além disso, foi avaliado o efeito da variação da carga do co-substrato no desempenho do reator sob condições microaeróbias (VII e VIII) (Figura 18).

Figura 18 - Avaliação da microaeração e da COV como estratégia operacional no sistema metanogênico.



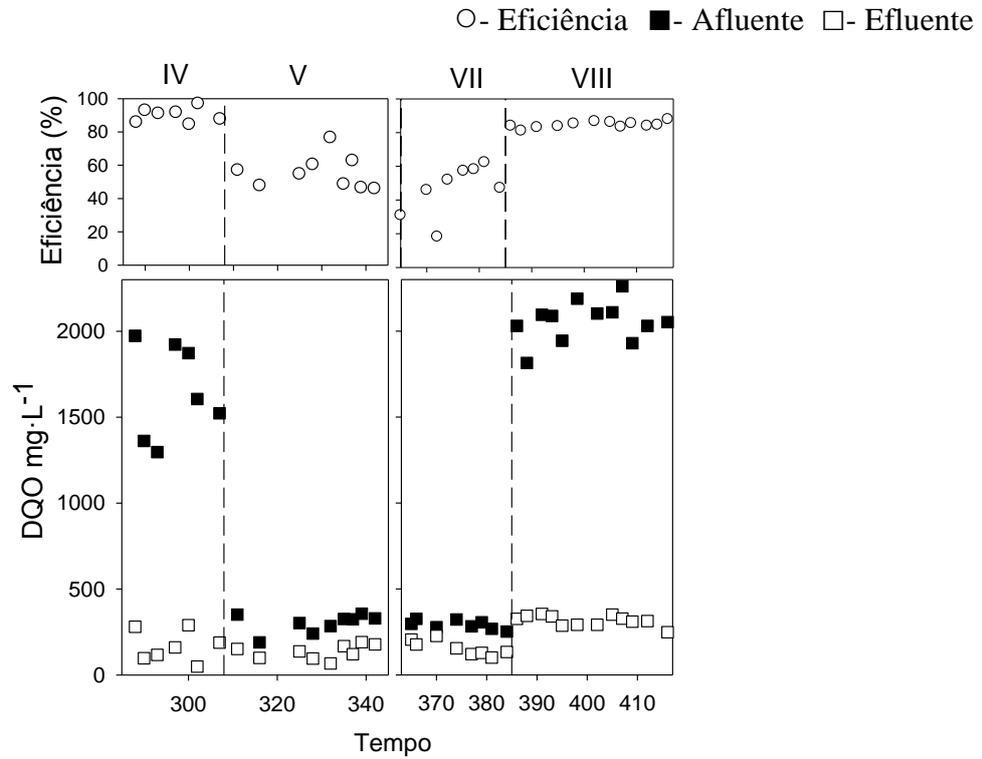
Fonte: a autora.

- DQO

Na Tabela 10, são mostrados os valores médios de DQO afluente e efluente, carga removida de DQO, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico para as etapas IV, V, VII e VIII. Na Figura 19, pode-se visualizar a DQO e eficiências encontradas ao longo das referidas fases.

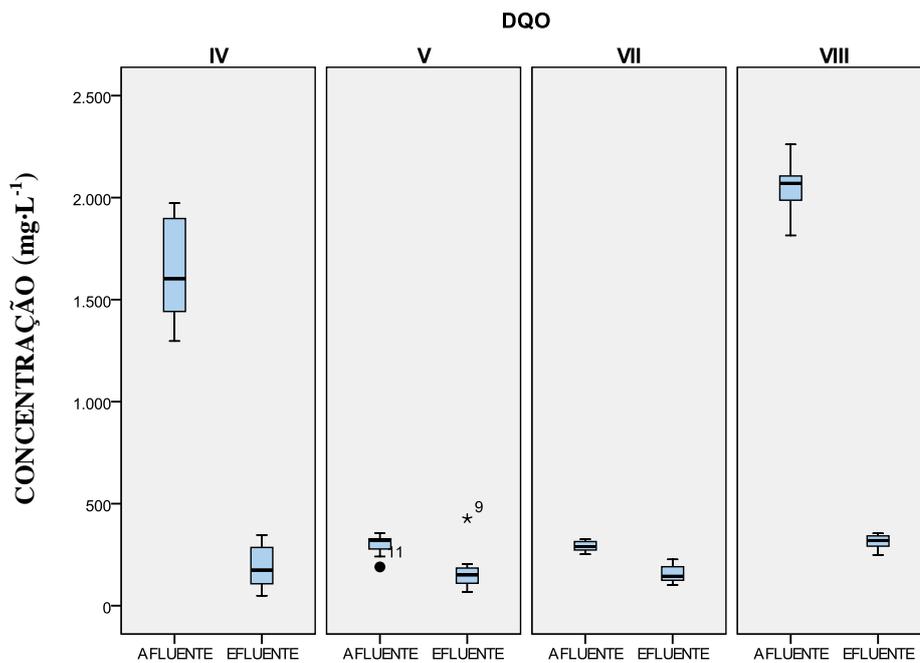
Quando o reator estava operando com baixas cargas de etanol (V e VII), observa-se pelo teste estatístico que não houve diferenças significativas entre as eficiências dessas fases com a introdução de microaeração ($p = 0,52$) (Figura 19). Adicionalmente, as concentrações efluentes de DQO de ambas as etapas foram semelhantes (Figura 20). Logo, aparentemente, o impacto da introdução de ar não foi significativo para essas condições operacionais.

Figura 19 – Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases IV, V, VII e VIII.



Fonte: a autora.

Figura 20 - Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases IV, V, VII e VIII.



Fonte: a autora.

Por outro lado, analisando a influência da microaeração para alta carga de etanol (etapas IV e VIII), percebe-se que houve uma redução da eficiência de remoção e um aumento da DQO efluente com a adição de ar no reator (Figura 19). Contudo, isso pode ser justificado pelo grande aumento da concentração afluyente entre esses dois períodos. Mesmo assim, é válido mencionar que, embora o reator, na etapa VIII, não tenha alcançado a mesma qualidade efluente da etapa IV, o sistema apresentou uma maior capacidade de remoção de carga.

É importante lembrar que não foi possível quantificar o biogás nas etapas V e VII devido à limitação do sistema de medição como informado no item anterior (5.1.2). Observando a Tabela 11, para o período VIII, um alto valor de massa de Ar ($26,10 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$) foi obtido (Tabela 11), que é justificado pela microaeração. Em relação à produção de metano, observa-se que há uma pequena diminuição da produção diária na comparação da fase IV com a VIII, enquanto a produção de CO_2 aumentou. Provavelmente, isso é um indício de que parte do substrato foi degradada aerobiamente.

Tabela 10 – Valores de DQO média afluyente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases IV, V, VII e VIII.

Fase	DQO Afluyente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DQO Efluente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Carga de DQO removida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	Eficiência de remoção de DQO (%)	COV ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)
IV	1644 (255)	188 (105)	727 (111)	90,0 (4,4)	0,82 (0,10)
V	300 (50)	167 (96)	78 (24)	55,5 (10,0)	0,15 (0,03)
VII	292 (26)	156 (44)	68 (22)	50,5 (10,5)	0,15 (0,10)
VIII	2054 (119)	316 (32)	869 (62)	84,6 (1,8)	1,03 (0,10)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

Tabela 11 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.

	Fase IV	Fase VIII
Ar ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	1,11 (0,14)	26,10 (3,10)
CH ₄ ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	5,60 (0,40)	4,80 (0,80)
CO ₂ ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	2,50 (0,20)	4,50 (0,70)
H ₂ S ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	0,01 (0,00)	0,00 (0,00)
NH ₃ ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	0,02 (0,00)	0,03 (0,00)

Fonte: a autora.

Nota: Os valores de desvio padrão, que se encontram entre parênteses, foram arredondados para 0 quando este era abaixo de 0,1.

- BTEX

As concentrações médias dos compostos BTEX no afluente e efluente, carga de remoção de BTEX e eficiência de remoção de BTEX no sistema metanogênico para as fases IV, V, VII e VIII são mostrados na Tabela 12.

Iniciando o estudo da influência da microaeração para altas COV (IV e VIII), observou-se que, com a introdução de ar, houve um aumento da eficiência de remoção para todos os compostos, exceto tolueno (Tabela 12). É importante destacar que, para o composto benzeno, obteve-se um aumento de aproximadamente 30% no valor médio de eficiência (Tabela 12).

Prosseguindo com o estudo da microaeração, porém agora com baixas COV (V e VII), pode-se perceber que a introdução de ar (etapa VII), mais uma vez, favoreceu a degradação de todos os compostos, exceto tolueno, visto que houve um aumento nas suas eficiências de remoção mesmo para menores concentrações afluentes (Figura 21). Adicionalmente, destaca-se que as concentrações efluentes obtidas no período VII foram as menores durante todo o experimento (Figura 22).

Especificamente para o tolueno, não se constatou nenhuma melhoria na eficiência de remoção quando se adicionou microaeração para altas e baixas cargas de co-substrato (Figura 21), pois, como esse composto é considerado relativamente menos recalcitrante, muito provavelmente, o impacto da microaeração não foi evidente para as condições operacionais utilizadas. Entretanto, de modo geral, os resultados sugerem que a remoção dos BTEX é facilitada com a adição de pequenas concentrações de ar.

Passando para o estudo da influência da COV (fases VII e VIII), percebe-se que as eficiências de remoção da fase VII foram maiores do que as da fase VIII para todos os BTEX (Figura 21). Adicionalmente, observa-se que as concentrações efluentes da última fase tiveram uma pior qualidade em relação à fase VII (Figura 22), reforçando novamente a hipótese de que o etanol é o substrato preferencialmente consumido pelos micro-organismos na presença de BTEX (CORSEUIL *et al.*, 2011).

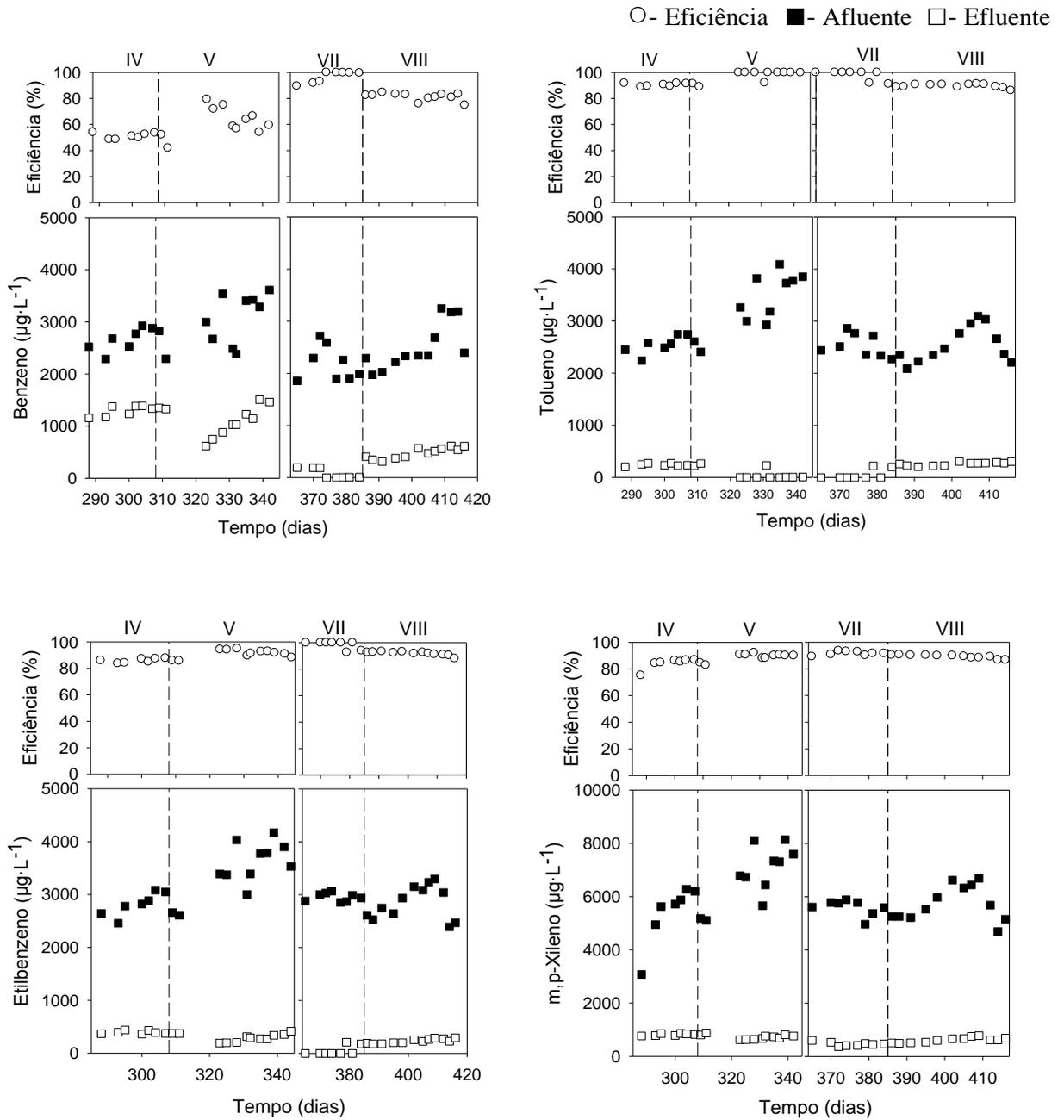
Tabela 12 – Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases IV, V, VII e VIII.

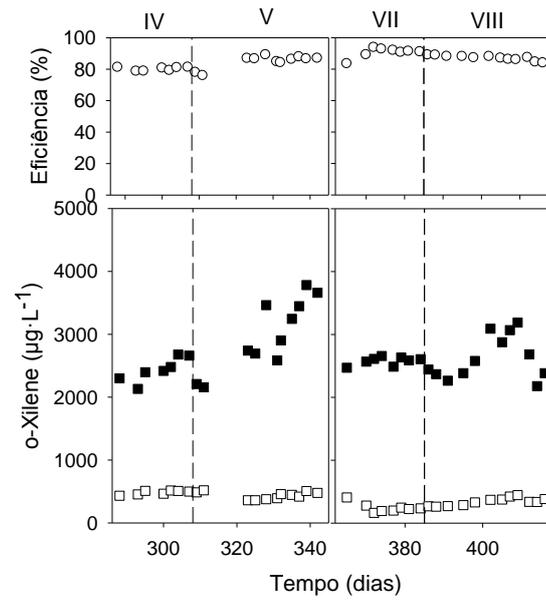
Parâmetros		Fase IV	Fase V	Fase VII	Fase VIII
Benzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2658 (226)	2995 (488)	2188 (333)	2519 (451)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1294 (102)	1122 (290)	74 (96)	472 (104)
	Carga de Benzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	682 (75)	937 (257)	1057 (163)	1024 (191)
	Eficiência (%)	51,2 (2,3)	61,8 (10,9)	96,7 (4,4)	81,2 (3,0)
Tolueno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2545 (177)	3332 (559)	2536 (222)	2550 (345)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	240 (25)	66 (111)	53 (98)	263 (33)
	Carga de Tolueno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1152 (89,6)	1633 (325)	1241 (125)	1144 (166)
	Eficiência (%)	90,5 (1,2)	97,5 (4,3)	97,9 (4,0)	89,6 (1,5)
Etilbenzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2818 (221)	3462 (532)	2953 (81)	2844 (318)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	395 (30)	290 (69)	49 (90)	233 (42)
	Carga de Etilbenzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1211 (112)	1586 (280)	1452 (72)	1306 (151)
	Eficiência (%)	85,9 (1,6)	91,3 (3,1)	98,3 (3,1)	91,8 (1,5)
m,p-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5385 (1110)	6760 (1077)	5590 (298)	5734 (661)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	814 (40)	726 (83)	467 (75)	620 (96)
	Carga de m,p- Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	2286 (541)	3017 (554)	2562 (163)	2557 (301)
	Eficiência (%)	84,2 (4,1)	88,9 (2,9)	91,6 (1,5)	89,2 (1,4)
o-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2438 (193)	2989 (566)	2578 (67)	2626 (350)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	484 (33)	437 (58)	244 (76)	341 (61)
	Carga de o- Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	977 (86)	1276 (285)	1167 (64)	1143 (153)
	Eficiência (%)	80,1(1,2)	84,8 (4,1)	90,5 (3,2)	87,0 (1,6)
BTEX	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	15843 (1745)	19538 (3109)	15845 (757)	16274 (1815)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3227 (212)	2640 (535)	886 (258)	1928 (313)
	Carga de BTEX removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	6308 (795)	8449 (1633)	7480 (451)	7173 (804)
	Eficiência (%)	79,5 (1,5)	86,0 (4,5)	94,4 (1,8)	88,2 (1,5)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses

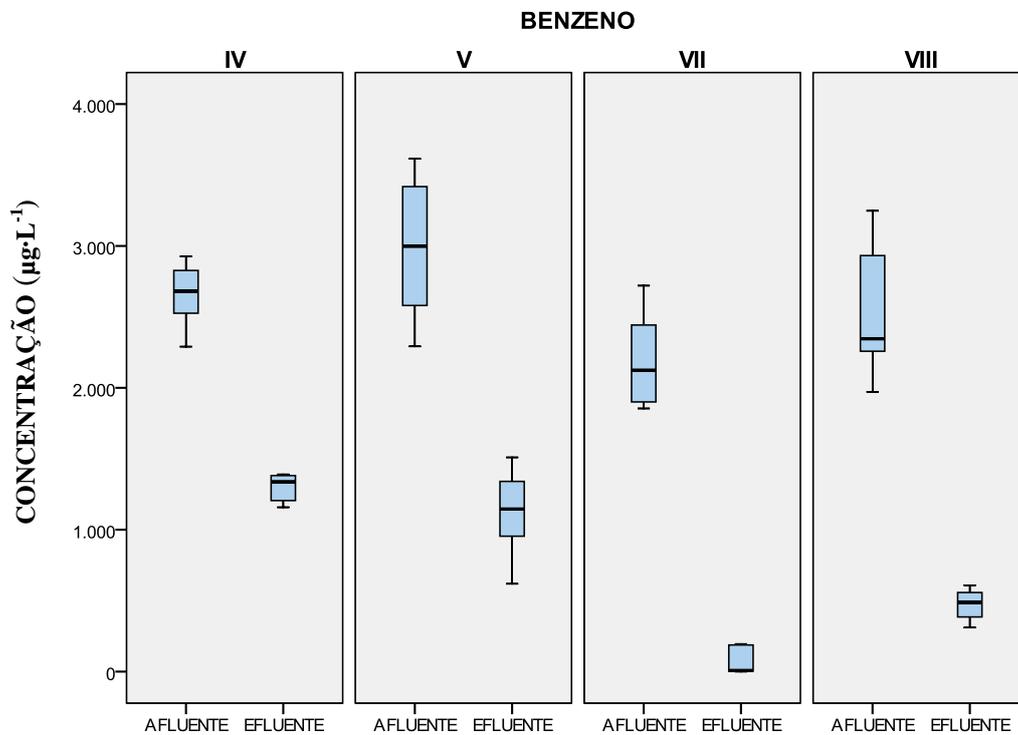
Figura 21 - BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases IV, V, VII e VIII.

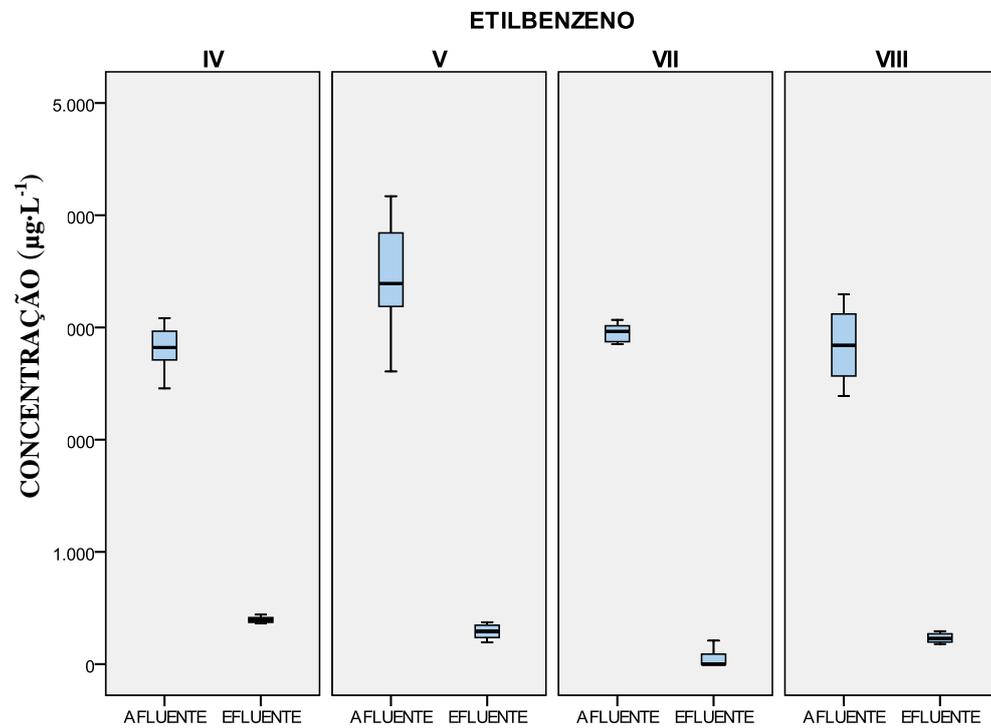
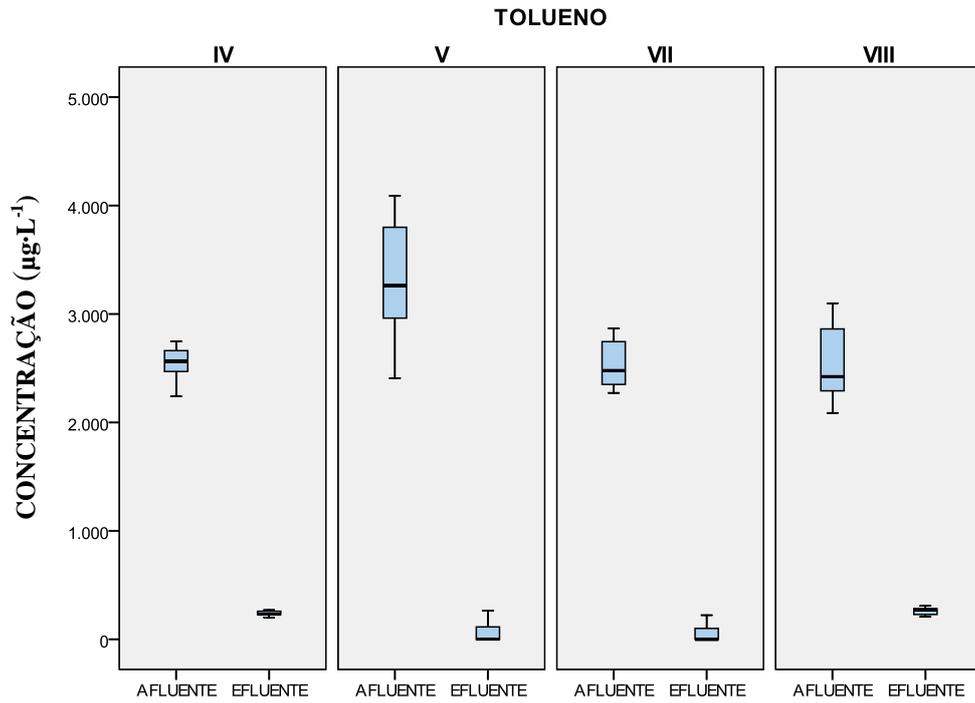


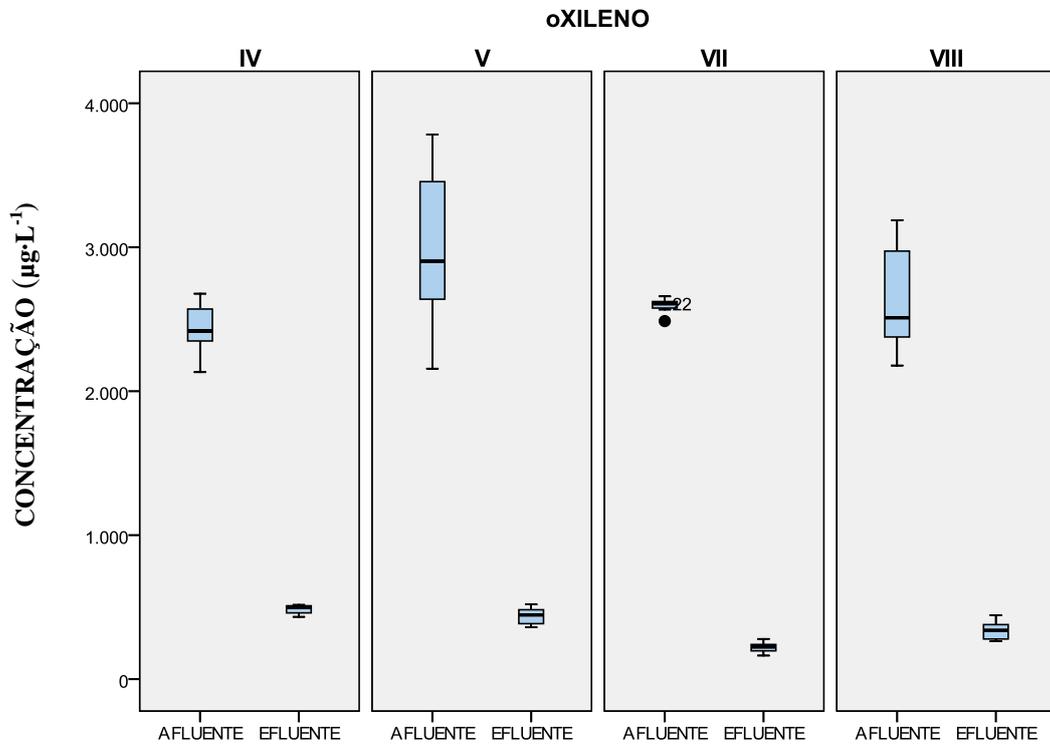
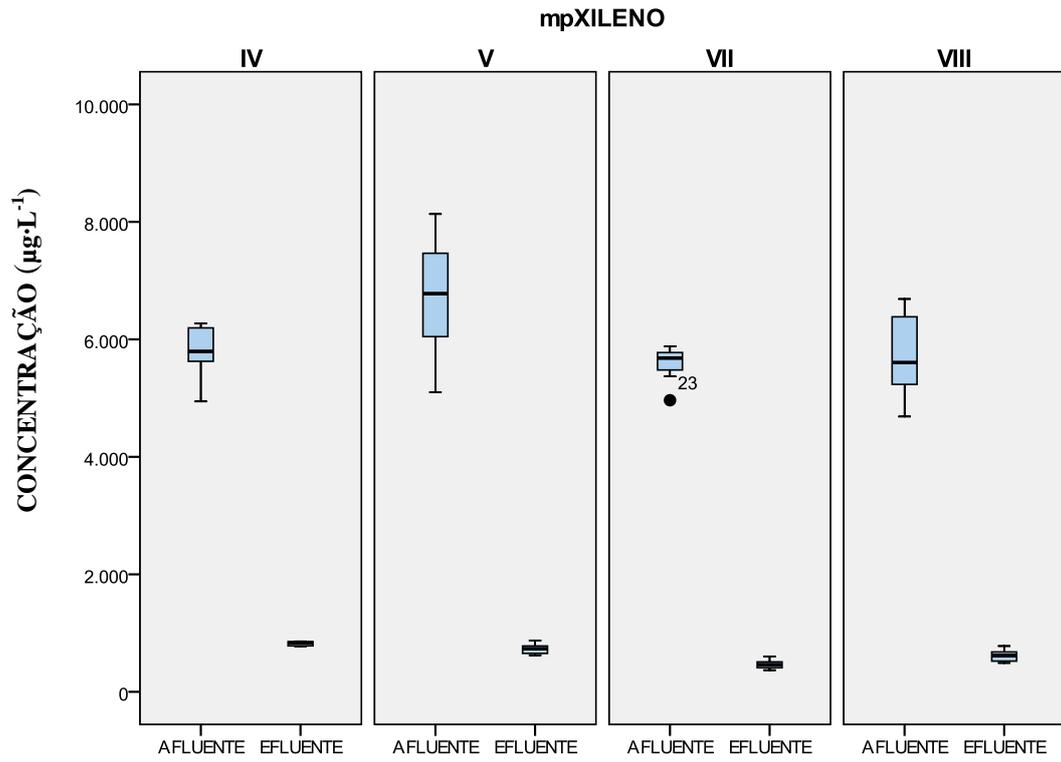


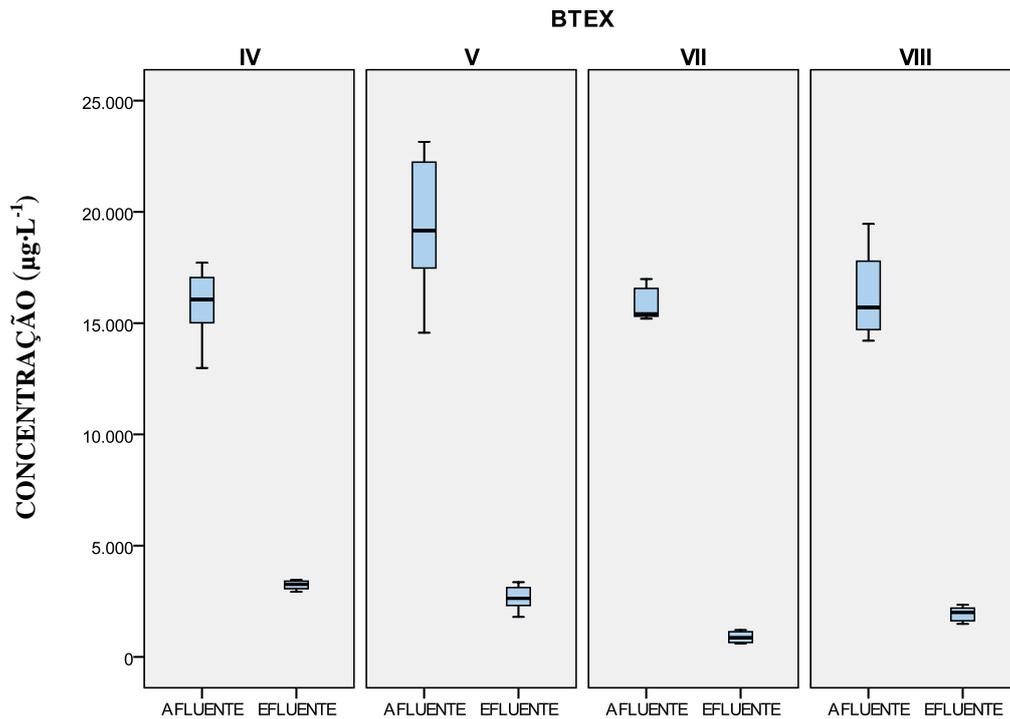
Fonte: a autora.

Figura 22- Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases IV, V, VII e VIII.









Fonte: a autora.

5.1.4 Balanço de DQO

Para os cálculos de balanço de DQO no reator, foram considerados os valores médios de DQO (afluente, efluente, SSV, CH₄), temperatura e percentual de metano (v/v) durante as fases. A Tabela 13 apresenta os valores médios de entrada e saída de DQO. A entrada é a DQO afluente, e a saída é o somatório da DQO efluente, DQO como SSV e DQO como CH₄.

Tabela 13 – Valores médios de entrada e saída de carbono no sistema metanogênico.

	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase VIII
Entrada (g·d⁻¹)	2,33	3,22	4,37	2,24	2,92
Saída (g·d⁻¹)	2,61	3,55	4,66	2,55	2,24
Diferença (%)	-12	-10	-7	-14	23

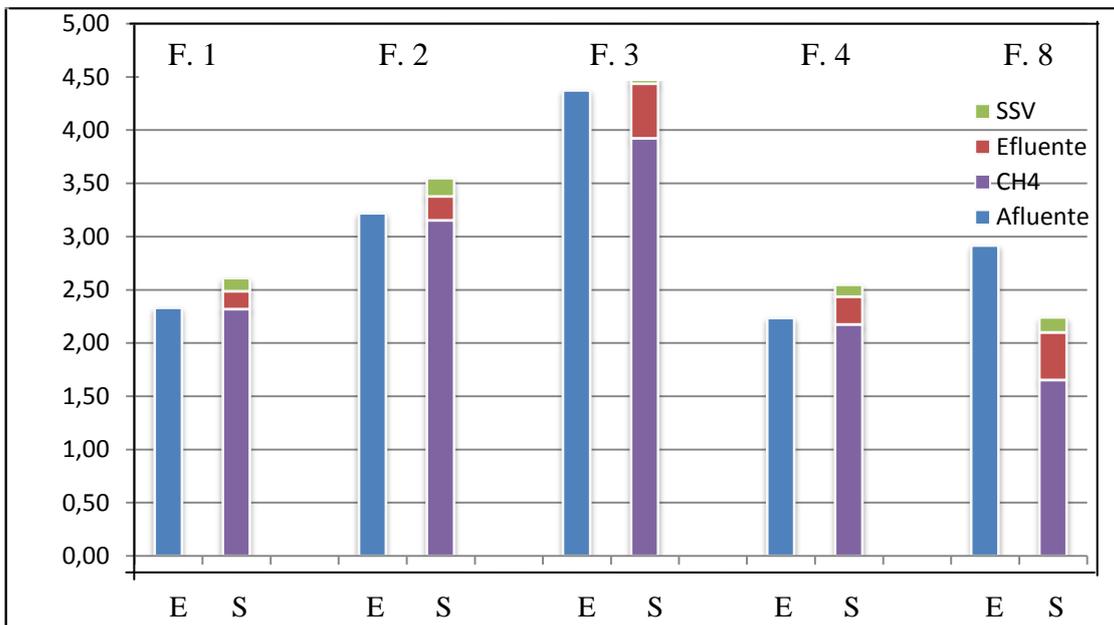
Fonte: a autora.

Na Tabela 13, observa-se que as fases II e III são as que têm maiores concentrações de entrada de DQO por causa de uma maior carga orgânica volumétrica.

É notório, observando a Figura 23, que para as fases em estudo existe uma diferença entre a entrada e a saída de DQO, podendo ser, em sua maioria, por razões operacionais, tais como variação de temperatura e pressão, imprecisão na medição do volume

de biogás. No entanto, as diferenças entre entrada e saída são consideradas baixas apresentando bons resultados para o balanço de DQO. Da primeira fase a quarta fase, as diferenças foram negativas e somente na oitava fase a diferença foi positiva. A oitava fase foi a que teve a maior diferença entre a entrada e a saída, muito provavelmente porque parte do oxigênio introduzido foi utilizado para processos oxidativos, transformando a matéria orgânica em CO_2 , o qual não fez parte do balanço de massa.

Figura 23 - Balanço de massa do carbono no sistema metanogênico.



Fonte: a autora.

Nota: As letras F, E e S significam fases, entrada e saída, respectivamente.

5.2 Reator sulfetogênico

5.2.1 Remoção de DQO

Os valores das concentrações médias de DQO e sulfato do afluente e efluente, carga de DQO removida e eficiência de remoção de DQO são apresentados na Tabela 14. Na primeira fase, cuja relação DQO/SO₄²⁻ era aproximadamente 12, a eficiência de remoção de DQO foi de 93% (Tabela 14). Na fase II, a relação DQO/SO₄²⁻ diminuiu para 5, e a eficiência de remoção de DQO média foi semelhante à obtida na fase I (~ 92%) (p = 0,38) (Figura 24), porém a carga de DQO removida foi mais baixa (780 mg L⁻¹·d⁻¹) devido à menor DQO total afluente da fase II em relação à etapa I. As massas de metano, gás carbônico e de ar dessas duas fases também foram semelhantes (Tabela 15), mostrando que o acréscimo de quase 150 mg·L⁻¹ do acceptor de elétrons sulfato (Tabela 14), provavelmente, não inibiu os micro-organismos do reator.

Tabela 14 - Concentrações médias de DQO e sulfato do afluente e efluente, carga de DQO removida e eficiência de remoção de DQO.

Fase	DQO Afluente (mg·L ⁻¹)	DQO Efluente (mg·L ⁻¹)	Carga de DQO removida (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	SO ₄ ²⁻ Afluente (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ Efluente (mg·L ⁻¹)
I	1895 (159)	142 (65)	877 (81)	92,5 (3,2)	155 (30)	26 (9)
II	1703 (201)	142 (45)	780 (105)	91,8 (2,8)	330 (51)	22 (8)
III	1519 (252)	280 (71)	619 (140)	81,0 (6,2)	634 (164)	50 (35)
IV	1429 (197)	389 (104)	519 (101)	72,1 (8,6)	1901 (679)	988 (507)
V	322 (74)	138 (41)	92,1(39)	55,4 (9,8)	257 (40)	121 (93)

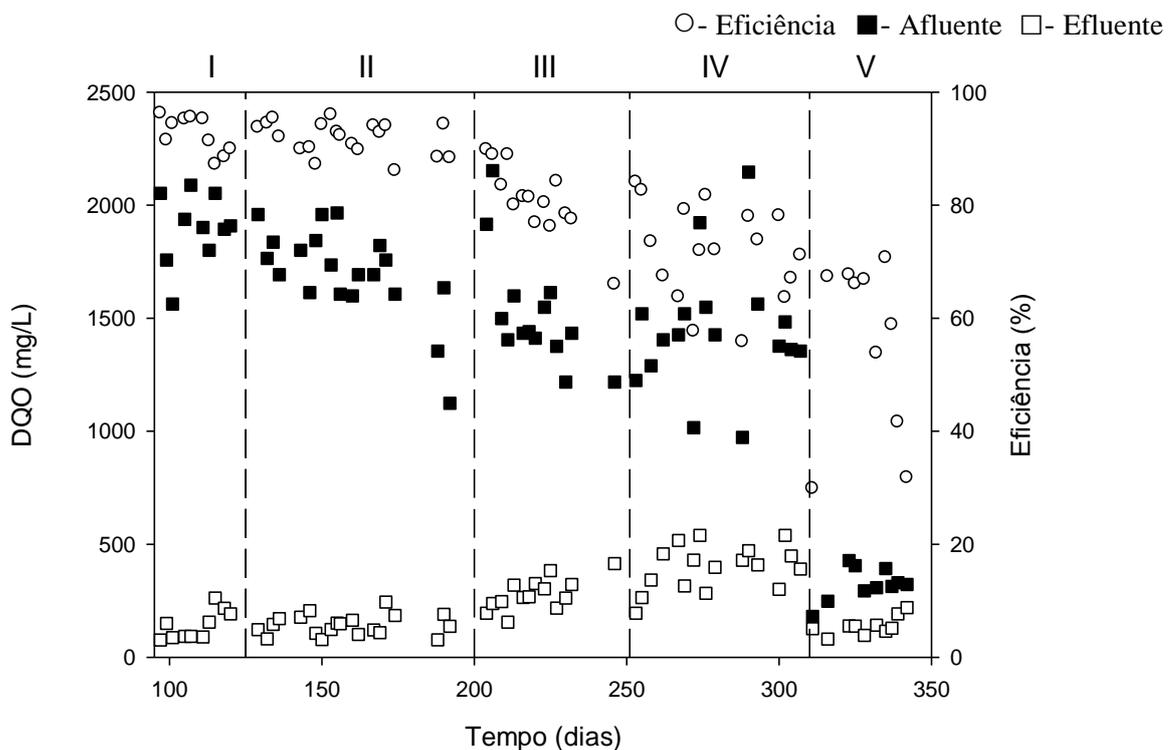
Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses

Durante a fase III, a eficiência de remoção de DQO caiu para 81% (Tabela 14). Embora a DQO média afluente nessa fase tenha sido menor do que na fase II (p < 0,01) (Figura 25), o que poderia justificar essa redução de eficiência, a qualidade do efluente, em termos de DQO, foi ligeiramente pior do que na fase anterior (p < 0,01) (Figura 25). No entanto, nessa fase, nota-se um decréscimo da massa de metano produzida (Tabela 15) em relação às duas primeiras fases, podendo ser um sinal de toxicidade ou uma competição com as bactérias redutoras de sulfato (BRS). Tal comportamento difere das conclusões de Cattony *et al.* (2007), os quais trabalharam com remoção de etanol e benzeno em um RAHLF numa relação de DQO/SO₄²⁻ de 2 e obtiveram eficiência média de remoção de DQO maior que 90%.

Na fase IV, a eficiência de remoção de DQO continuou caindo, atingindo valor médio de apenas 73% (Figura 24), resultados em diferenças estatísticas menores do que 0,01 em relação à fase III. Mais uma vez, essa diminuição pode ter sido causada pela grande quantidade de sulfeto produzida no biorreator, uma vez que a relação DQO/SO_4^{2-} foi muito próxima do valor estequiométrico (0,67). Nessa fase, observa-se o menor valor de massa de metano obtido durante todo o experimento (Tabela 15), o que reforça a hipótese de que estava ocorrendo uma inibição da microbiota do biorreator por sulfeto ou uma competição com as bactérias redutoras de sulfato (BRS). Outra maneira de confirmar a inibição dos microorganismos é quando se analisa os desvios padrões das eficiências das fases III e IV, eles são bem maiores do que os desvios padrões das duas primeiras fases (Tabela 14).

Figura 24 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema sulfetogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as diferentes fases do experimento.



Fonte: a autora.

Finalmente, na fase V, a eficiência de remoção de DQO foi de apenas 55% (Tabela 14), porém a DQO afluente nessa fase era bem menor (~5x) (Figura 25), pois o intuito dessa fase era de analisar a influência do etanol na remoção dos compostos monoaromáticos. Mesmo assim, a DQO efluente alcançou valores similares aos das etapas I e II (Tabela 14). Embora a relação DQO/sulfato ainda estivesse próxima à estequiométrica, a

quantidade de sulfato reduzido a sulfeto era bem menor, o que, provavelmente, diminuiu consideravelmente a inibição observada nas fases anteriores. Devido às baixas concentrações de etanol não houve praticamente formação de metano nessa fase.

Durante todo os períodos de estudo, aos valores de pHs variaram de 6,5 a 8,0, as concentrações de AGVs mantiveram-se abaixo de $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a alcalinidade foi aproximadamente de $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, não se observou perda de sólidos no decorrer do experimento. Face ao exposto, verifica-se estabilidade operacional ao longo de todas as fases do experimento, sendo a discussão pautada na remoção de matéria orgânica, dos BTEX, produção de gás e balanço de massa.

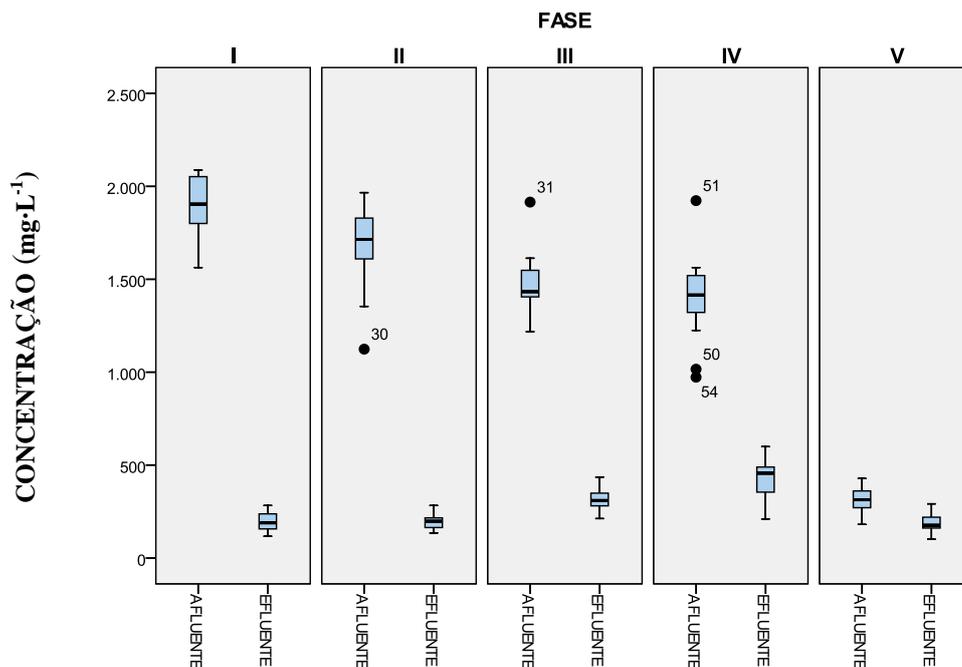
Tabela 15 – Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema sulfetogênico.

	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Ar ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	2,1 (0,2)	2,2 (1,2)	2,3 (0,9)	1,1 (0,6)
CH₄ ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	8,5 (1,5)	8,1 (1,9)	5,1 (1,1)	2,7 (1,0)
CO₂ ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	3,1 (0,8)	3,4 (0,9)	1,9 (0,4)	0,9 (0,3)
H₂S ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	0,05 (0,00)	0,08 (0,00)	0,09 (0,00)	0,07 (0,04)
NH₃ ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$)	0,1 (0,0)	0,3 (0,1)	0,3 (0,1)	0,2 (0,1)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

Figura 25 - Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema sulfetogênico nas fases I, II, III, IV e V.



Fonte: a autora.

5.2.2 Remoção de BTEX

Na Tabela 16, estão dispostos as concentrações médias afluentes e efluentes dos compostos BTEX e seus valores médios de carga removida e eficiências de remoção. Avaliando-se as eficiências de remoção dos BTEX, percebe-se que o benzeno foi o mais difícil de ser degradado, concordando com diversos estudos (MARTÍNES; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ; 2007; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; MCKEON *et al.*, 2008). Os baixos percentuais de remoção de benzeno sugerem que esse composto deve ser mais recalcitrante em condições anaeróbias, principalmente devido à estabilidade do anel benzênico, bem como o pouco conhecimento do mecanismo de ativação usado na biodegradação desse composto (WEELINK; VAN EEKERT; STAMS, 2010). Jo *et al.* (2008) comentam ainda que os isômeros aromáticos de xilenos podem apresentar eficiências de remoção mais altas quando metabolizados juntamente com os outros monoaromáticos, fato confirmado nas maiores eficiências de remoção para tais isômeros comumente observadas aqui neste estudo.

Na fase I, onde a relação DQO/sulfato era de 12, obteve-se remoção de BTEX total de 64,2% (Tabela 16), concordando com o estudo realizado por Cattony *et al.* (2007), os quais trabalharam com remoção de etanol e benzeno em um RAHLF numa relação de DQO/SO₄⁻² de 1, 2 e 4 e obtiveram eficiência média de remoção satisfatória em todas as diferentes concentrações dos mesmos.

Analisando-se as fases I e II, pode-se observar que os todos os BTEX não tiveram diferenças significativas nas suas eficiências entre essas duas fases (pBZ = 0,10; pTO = 0,32; pEB = 0,53; pMPX = 0,87; pOX = 0,78 e pBTEX = 0,34) (Figura 26) e, além disto, as médias afluentes e efluentes dos BTEX também não tiveram diferenças significativas como se pode observar na Figura 27. Portanto, a mudança na razão do DQO/sulfato de 12 para 5 não teve impacto no processo de remoção anaeróbia dos compostos. A mesma conclusão pode ser obtida quando se analisa as condições estequiométricas 5 e 2,5 (Fases II e III, respectivamente), em que percebe-se que o aumento da concentração de 330 para 634 mg·L⁻¹ de sulfato (Tabela 14) também não trouxe nenhuma diferença estatística para as eficiências de remoção de todos os BTEX (pBZ = 0,93; pTO = 0,73; pEB = 0,83; pMPX = 1,00 e pOX = 0,83 e pBTEX = 0,90) (Figura 26) e, também, para as concentrações efluentes (pBZ = 0,50; pTO = 0,47; pEB = 0,41; pMPX = 0,64; pOX = 0,40 e pBTEX = 0,44) (Figura 27).

Tabela 16 – Concentrações médias dos compostos BTEX e sulfato afluente, efluente, carga individual de BTEX removida e eficiência de remoção.

Parâmetros		Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
Benzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3807 (456)	3536 (854)	3181 (479)	2548 (283)	2916 (233)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2439 (183)	2009 (703)	1740 (171)	1661 (192)	1669 (328)
	Carga de Benzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	684 (256)	763 (218)	721 (230)	444 (102)	675 (258)
	Eficiência (%)	34,9 (11,2)	44,1 (10,2)	44,4 (8,4)	34,6 (5,8)	45,8 (16,7)
Tolueno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3638 (426)	3348 (720)	2940 (633)	2401 (298)	3451 (222)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1539 (120)	1329 (437)	1154 (114)	1060 (116)	830 (290)
	Carga de Tolueno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1050 (234)	1010 (198)	893 (325)	670 (127)	1311 (119)
	Eficiência (%)	57,0 (7,4)	61,0 (6,8)	59,1 (9,8)	55,6 (4,9)	76,2 (7,8)
Etilbenzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3676 (476)	3791 (727)	3416 (748)	2642 (515)	3701 (290)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	917 (76)	920 (269)	817 (111)	767 (80)	741 (225)
	Carga de Etilbenzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1380 (254)	1436 (262)	1300 (392)	938 (250)	1480 (134)
	Eficiência (%)	74,6 (4,8)	75,9 (4,2)	74,9 (7,0)	70,1 (5,7)	80,1 (5,6)
m,p-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	7710 (671)	7099 (1193)	6705 (1395)	5289 (1017)	7266 (614)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1751 (149)	1734 (468)	1621 (222)	1542 (160)	1593 (381)
	Carga de m,p-Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	2825 (539)	2683 (433)	2542 (736)	1873 (484)	2837 (251)
	Eficiência (%)	75,8 (5,0)	75,8 (4,2)	74,7 (7,0)	70,1 (5,3)	78,2 (4,6)
o-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3849 (527)	3310 (765)	2846 (587)	2314 (413)	3250 (245)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1213 (104)	1035 (347)	873 (100)	826 (84)	834 (203)
	Carga de o-Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1318 (292)	1137 (243)	987 (305)	744 (194)	1208 (144)
	Eficiência (%)	67,8 (6,4)	69,2 (5,3)	68,1 (7,7)	63,5 (6,0)	74,3 (6,0)
BTEX	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	22372 (2750)	21083 (4047)	19089 (3722)	15194 (2395)	20583 (1241)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	7859 (625)	7026 (2196)	6205 (612)	5856 (602)	5563 (1522)
	Carga de BTEX removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	7257 (1518)	7029 (1208)	6442 (1910)	4669 (1106)	7510 (724)
	Eficiência (%)	64,2 (6,6)	67,2 (5,8)	66,4 (7,2)	61,0 (5,6)	73,1 (6,8)

Fonte: a autora.

Nota: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

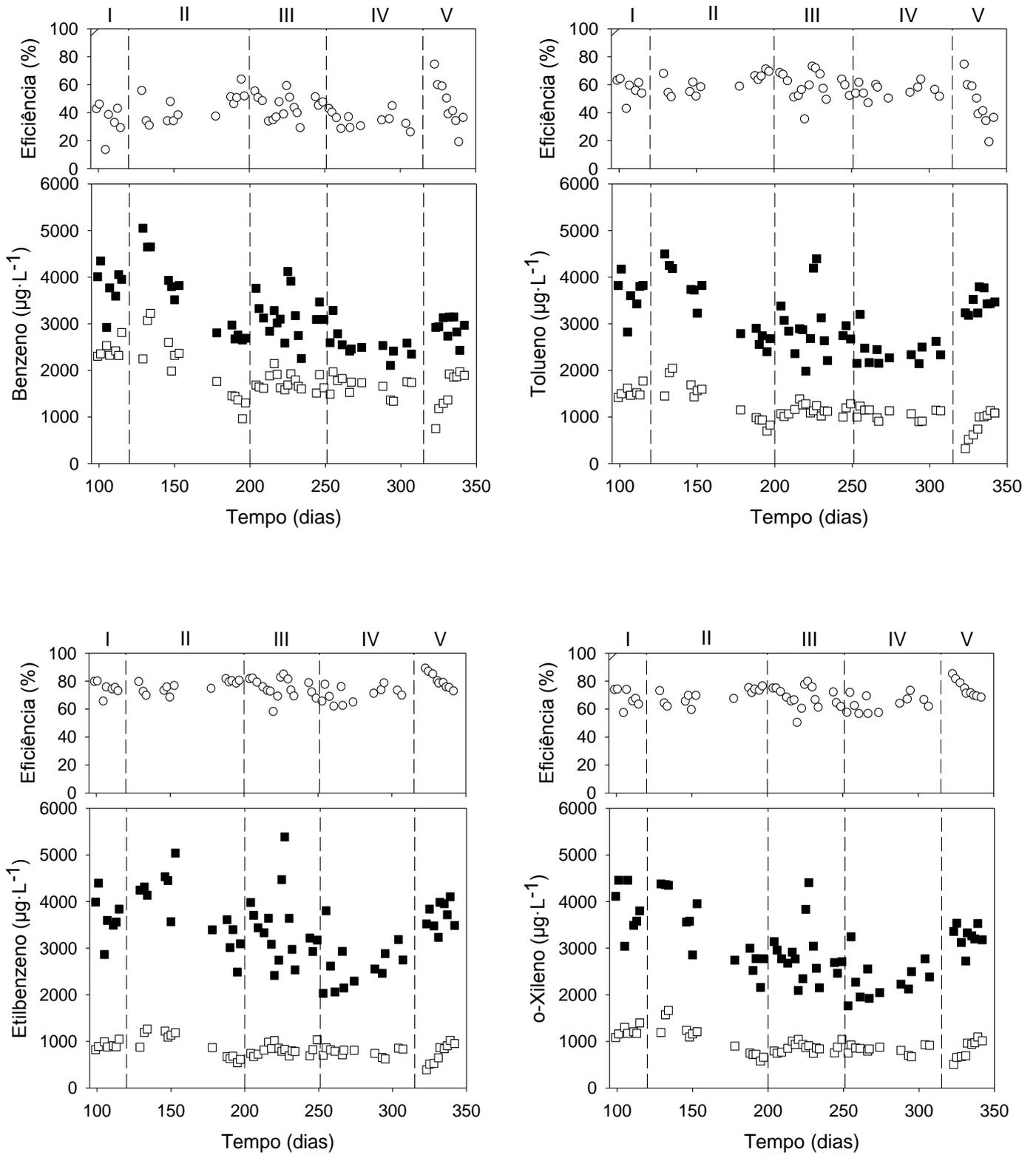
Da fase III para a fase IV, a concentração de sulfato aumentou quase três vezes (Tabela 14). Na fase IV, todas as médias afluentes dos BTEX totais e individuais tiveram uma diminuição em relação à fase anterior (Figura 27), porém, quando se analisa a qualidade dos seus efluentes, percebe-se que estes tiveram a mesma qualidade ($pBZ = 0,61$; $pTO = 0,09$; $pEB = 0,43$; $pMPX = 0,42$; $pOX = 0,24$ e $pBTEX = 0,30$) (Figura 27). Portanto, não se sabe se o reator chegou à sua capacidade máxima de remoção ou ocorreu uma inibição pelo sulfeto formado.

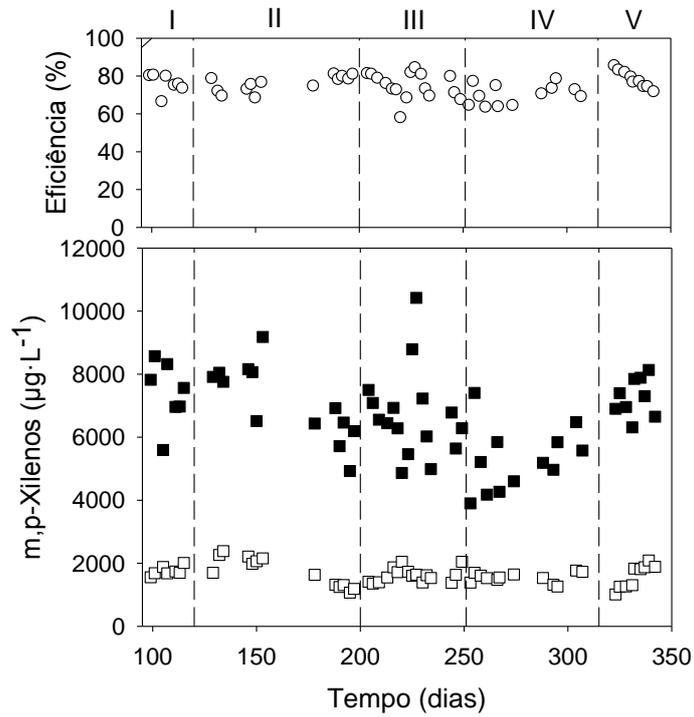
Finalmente, estudando-se a influência do etanol (fases IV e V) na remoção de BTEX, percebe-se que os valores afluentes e de remoções por carga para todos os BTEX foram estatisticamente diferentes e que seus efluentes tiveram a mesma qualidade (Tabela 16) (Figura 27). Logo, se pode levantar a hipótese de que o sulfeto não estava inibindo os micro-organismos degradadores de BTEX nas fases anteriores como foi observado para DQO, pois, com a diminuição do sulfato e, logo, do sulfeto produzido na fase V, não houve melhora da qualidade do efluente. Então não é possível saber se a capacidade de remoção do reator tinha chegado ao seu limite (concentração efluente mínima), pois a carga de remoção aumentou com o acréscimo das concentrações afluentes. Pode ter sido uma ação combinada da diminuição do etanol com menor sulfato afluente. Aparentemente, essa alteração, prejudicou o desempenho de remoção do reator, pois, ao se observarem os gráficos (Figura 26), percebe-se que a eficiência vai caindo ao longo da fase V ao mesmo tempo em que o efluente da fase V vai aumentando. Possivelmente o reator estava entrando em colapso.

Ademais, analisando as remoções dos BTEX totais dos reatores metanogênicos (Tabelas 12, 9 e 6) e sulfetogênicos (Tabela 16), pode-se notar uma possível tendência de diminuição das eficiências de remoção na presença da elevada razão DQO/sulfato utilizada neste trabalho. Tal desempenho pode ser atribuído ao fato de os micro-organismos sulfetogênicos terem preferido oxidar o etanol e não os BTEX para a redução dos aceptores, diminuindo assim as eficiências de remoção de BTEX nessas condições (MARTÍNEZ; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ, 2007).

Figura 26 - BTEX afluente e efluente ao sistema sulfetogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as diferentes fases do experimento.

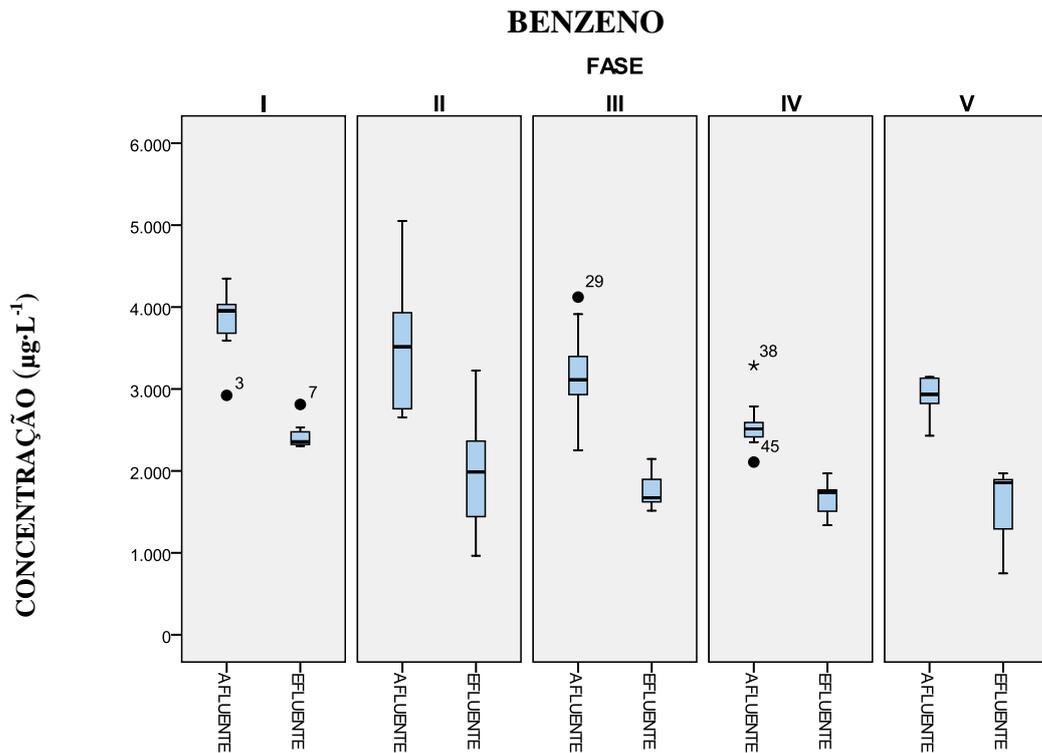
○ - Eficiência ■ - Afluente □ - Efluente



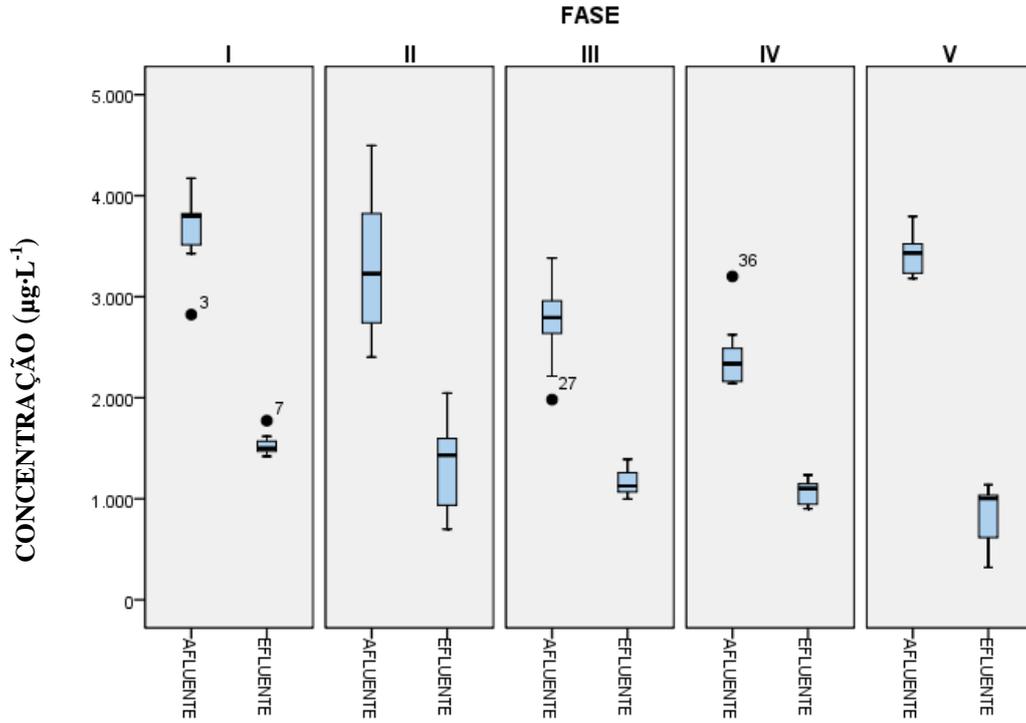


Fonte: a autora.

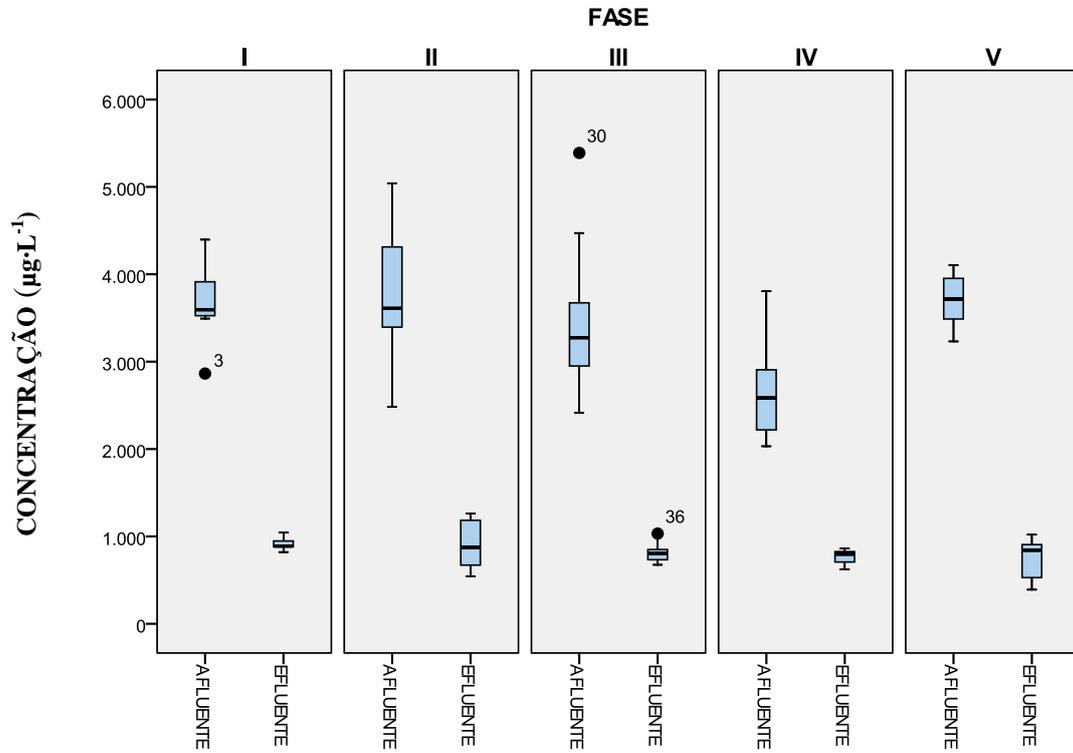
Figura 27 - Diagramas de caixas e bigodes para as concentrações dos BTEX afluente e efluente ao sistema sulfetogênico nas diferentes fases do experimento.



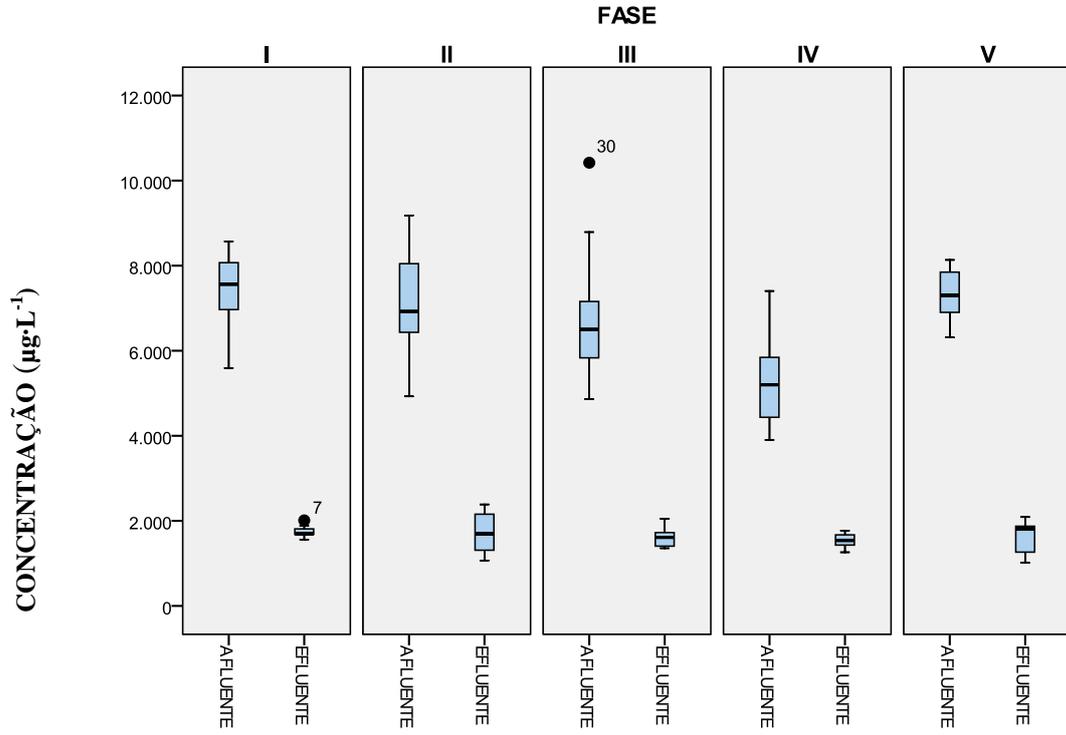
TOLUENO



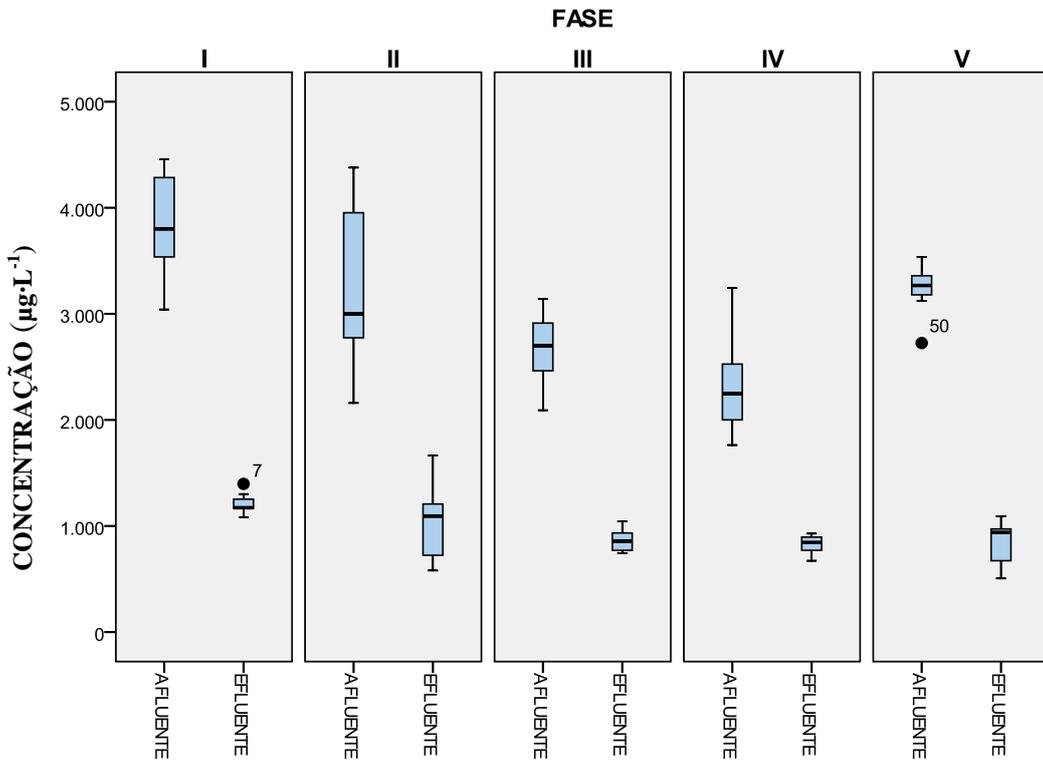
ETILBENZENO

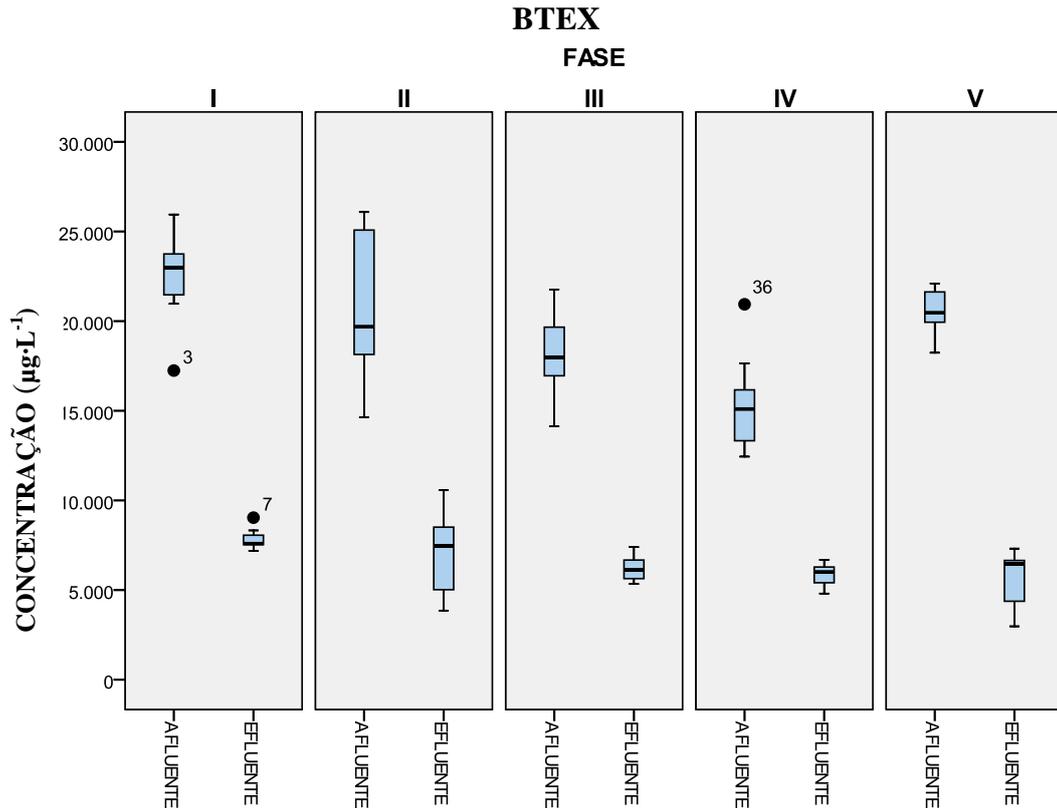


m e p- XILENO



o- XILENO





Fonte: a autora.

5.2.3 Balanços de DQO

Assim como no reator metanogênico, para os cálculos de balanço de DQO do reator sulfetogênico, foram considerados os valores médios de DQO (afluente, efluente, SSV, CH₄), temperatura e percentual de metano (v/v) durante todas as fases de operação. A Tabela 17 mostra os valores médios de entrada e saída de DQO. A entrada é a DQO afluente e a saída é o somatório da DQO efluente, da DQO como SSV e da DQO como CH₄.

Tabela 17 – Valores médios de entrada e saída de carbono no sistema sulfetogênico.

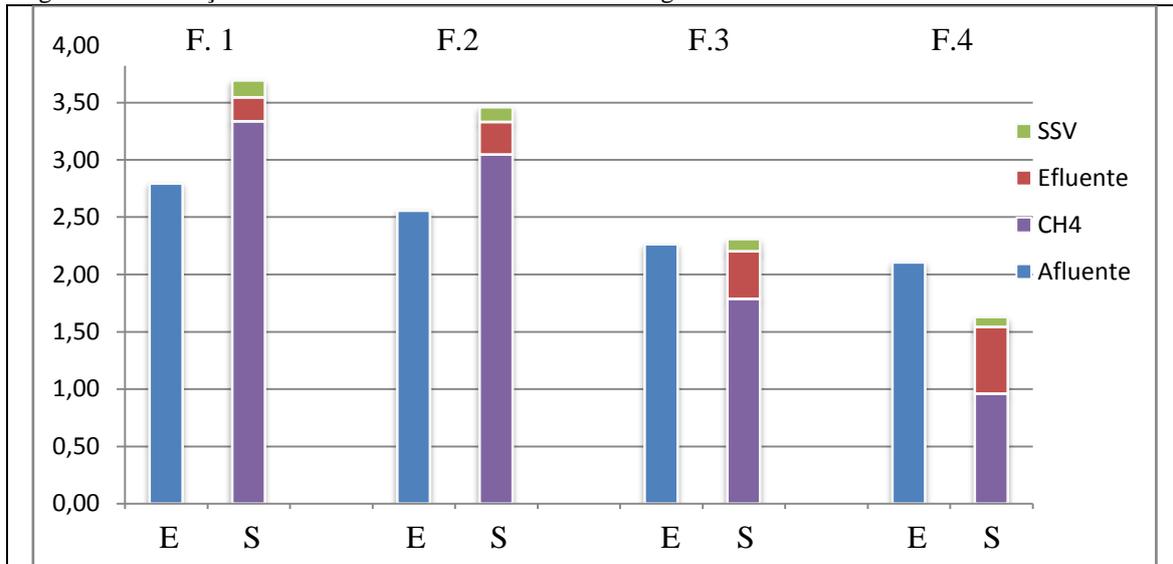
	Fase I	Fase II	Fase III	Fase IV
Entrada (g·d⁻¹)	2,79	2,56	2,26	2,11
Saída (g·d⁻¹)	3,69	3,46	2,31	1,63
Diferença (%)	-33	-35	-2	23

Fonte: a autora.

Na Tabela 17, observa-se que a fase V é a única fase do reator sulfetogênico que não está na tabela, pois como já foi dito no reator metagênico não foi possível medir o volume de metano produzido pelo método adotado, apesar de ser um sistema relativamente sensível à medição de pequenos volumes de biogás.

É notório, observando a Figura 28, que, para todas as fases, existe uma diferença entre a entrada e a saída de DQO, podendo ser, em sua maioria, por razões operacionais, tais como variação de temperatura e pressão, limitação do método de medição ou pelo consumo da matéria orgânica pelas bactérias redutoras de sulfato, cujos valores não foram removidos do balanço. O percentual de metano, em relação à DQO de saída, vai diminuindo ao longo das fases, que pode ser justificado pelo aumento da concentração de sulfato afluente.

Figura 28 - Balanço de massa do carbono no sistema sulfetogênico.



Fonte: a autora.

Nota: As letras F, E e S significam fases, entrada e saída, respectivamente.

5.3 Reator desnitrificante

5.3.1 Remoção de DQO

Para o reator desnitrificante se monitorou a DQO durante o período de estudo. Na Tabela 18, são mostrados os valores médios de DQO afluente e efluente, remoção por carga de DQO e eficiência de remoção de DQO. Pode-se observar, na Tabela 18, que não possui valores de nitrato afluente e efluente da segunda fase por não ter sido possível analisar esse parâmetro. A análise de nitrato por meio de métodos titulométricos tradicionais como do salicilato, coluna de cádmio, kits da Merck ou Hach são reportados de sofrerem uma série de interferências, sendo atualmente a sua determinação por cromatografia iônica a técnica mais recomendada. Infelizmente não foi obtido sucesso com qualquer método utilizado e não se dispunha de cromatógrafo de íons. Mesmo assim, analisando as duas fases (I e II) estatisticamente percebe-se que não foi possível manter os afluentes constantes ($p < 0,01$) e que, na primeira fase, houve uma maior remoção de DQO do que na segunda fase. Com base nessa observação foram levantadas duas hipóteses: a primeira seria que o que era adicionada de nitrato estivesse sendo transformado em nitrito, um aceptor de elétrons menos eficiente. A segunda hipótese ventilada foi que o nitrato não estava entrando no reator, já que reatores suplementados com nitrato ou sulfato normalmente são reportados na literatura de apresentarem melhores eficiências de remoção e estabilidade operacional do que aqueles operados em condições metanogênicas (CATTONY *et al.*, 2005, 2007; GUSMÃO *et al.*, 2006, 2007).

Tabela 18 – Concentrações médias de DQO e nitrato do afluente e efluente, carga de DQO removida e eficiência de remoção de DQO.

Fase	DQO Afluente (mg·L ⁻¹)	DQO Efluente (mg·L ⁻¹)	Carga de DQO removida (mg·L ⁻¹ ·d ⁻¹)	Eficiência de remoção de DQO (%)	NO ₃ ⁻¹ Afluente (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻¹ Efluente (mg·L ⁻¹)
I	1812 (120)	145 (34)	834 (55)	92,0 (1,8)	143 (56)	17 (24)
II	1575 (157)	112 (45)	731 (70)	92,8 (2,6)	*	*

Fonte: a autora.

Nota: * Por questões operacionais não foi possível medir as concentrações de nitrato da segunda fase; o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

5.3.2 Remoção de BTEX

Os compostos BTEX foram avaliados durante as duas fases de operação do biorreator desnitrificante. Na Tabela 19 encontram-se os valores médios do afluente, efluente, remoção e eficiência de cada fase.

Tabela 19 – Concentrações médias dos compostos BTEX e nitrato afluente, efluente, carga individual de BTEX removida e eficiência de remoção.

Parâmetros		Fase I	Fase II
Benzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3835 (336)	3113 (569)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2088 (186)	1490 (343)
	Carga de Benzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	874 (185)	811 (281)
	Eficiência (%)	45,2 (6,8)	51,1(12,2)
Tolueno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3636 (307)	2974 (555)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1328 (88)	918 (238)
	Carga de Tolueno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1154 (157)	1028 (279)
	Eficiência (%)	63,3 (4,0)	68,4 (9,4)
Etilbenzeno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3639 (316)	3257 (549)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	735 (57)	627 (152)
	Carga de Etilbenzeno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1452 (166)	1315 (297)
	Eficiência (%)	79,6 (2,7)	80,1 (6,8)
m,p-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	7157 (594)	6276 (915)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1397 (102)	1270 (295)
	Carga de m,p-Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	2880 (309)	2503 (504)
	Eficiência (%)	80,3 (2,4)	79,2 (6,6)
o-Xileno	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3748 (292)	2766 (506)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	994 (75)	729 (170)
	Carga de o-Xileno removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	1378 (152)	1018 (246)
	Eficiência (%)	73,4 (2,9)	73,0 (7,5)
BTEX	Afluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	22017 (1777)	18294 (3095)
	Efluente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	6542 (489)	4991 (1137)
	Carga de BTEX removida ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	7737 (929)	6651 (1557)
	Eficiência (%)	70,1 (3,5)	72,1 (7,6)

Fonte: a autora.

Nota: O desvio padrão encontra-se entre parênteses.

Analisando as duas fases, observa-se que apesar das concentrações afluentes e efluentes dos BTEX total não terem sido constantes, suas remoções não tiveram diferenças significativas ($p = 0,20$). Logo, mais uma vez, não se sabe o que realmente aconteceu na segunda fase. Adicionalmente, quando se comparam os aceptores nitrato e sulfato, as remoções de BTEX (Tabelas 19 e 16, respectivamente), obtidas individualmente ou de forma agrupada, são melhores no reator desnitrificante, confirmando os resultados de Jo *et al.* (2008), que atribuíram tal desempenho aos efeitos termodinâmicos mais favoráveis para a atividade metabólica dos micro-organismos desnitrificantes.

6 CONCLUSÕES

Com relação à remoção de BTEX, de uma forma geral, as menores eficiências de remoção foram encontradas para o benzeno, independente do tipo de acceptor final de elétrons, indicando a difícil biodegradação desse composto sob condições anaeróbias, enquanto que as maiores eficiências foram observadas para os xilenos e o tolueno, chegando a remoções de até 90%. Tais valores levam em conta possíveis interferências de adsorção e de volatilização.

Também foi notado que deve haver uma sinergia entre os distintos compostos, podendo esta exercer um forte efeito sobre as eficiências de remoção dos BTEX. Comparando-se os três reatores, notou-se que não houve melhora significativa nas eficiências de remoção dos compostos na presença de nitrato ou sulfato.

Em relação ao estudo dos diferentes tempos de detenção hidráulicos (TDH) no sistema metanogênico, pode-se afirmar que não houve variação na eficiência de remoção de DQO. Todavia, para os BTEX, pode-se observar de maneira geral que quando o TDH foi diminuído alguns compostos mantiveram suas eficiências de remoção iguais e outros pioraram. Logo, o TDH inicial (48 h) pode ser considerado o mais eficiente para a biodegradação dos BTEX.

No que tange à influência da recirculação na eficiência de remoção da DQO no sistema metanogênico, observou-se que não houve alterações com presença ou ausência de recirculação. Quanto à influência da recirculação e da COV nas eficiências de remoção dos BTEX, verificou-se de forma geral, que o impacto da recirculação é bem mais evidente para sistemas operando com baixa carga de co-substrato.

De uma forma geral, a estratégia operacional de microaeração no sistema metanogênico influenciou positivamente as eficiências de remoção em termos de BTEX (cerca de 94%). Já em relação à eficiência de remoção de DQO a microaeração trouxe bons resultados (> 85%).

O reator sulfetogênico forneceu os melhores resultados de eficiência de DQO nas duas primeiras fases, quando o sistema operava com baixas relações DQO/acceptor. Contudo, foi evidenciada uma influência negativa do aumento da concentração de sulfato (elevada razão DQO/SO_4^{-2}) nas eficiências de remoção de DQO e produção de biogás. Entretanto, o reator não acumulou ácidos graxos voláteis, e a alcalinidade foi suficiente para manter o pH próximo à neutralidade. Em relação aos BTEX, assim como no reator metanogênico, o sistema sulfetogênico apresentou menores remoções de benzeno e maiores remoções para os xilenos.

7 RECOMENDAÇÕES

- Estudar a biodegradação anaeróbia isolada e conjunta de benzeno e tolueno sob condições metanogênicas. O benzeno por ser mais recalcitrante e tolueno por existir vastas quantidades de trabalhos;
- Testar diferentes consórcios microbianos anaeróbios na biodegradação dos compostos supracitados, tais como lodo de estação de tratamento de esgoto sanitário, lodo de estação de tratamento de esgoto industrial (cervejaria) e lodo de reator anaeróbio adaptado aos compostos BTEX;
- Estudar a biodegradação anaeróbia dos poluentes prioritários em um reator de dois estágios;
- Avaliar a biodegradação anaeróbia dos compostos BTEX sob condições salinas;
- Estudar o impacto da introdução de oxigênio no tratamento anaeróbio dos poluentes estudados;
- Analisar e identificar as comunidades microbianas e a dinâmica populacional nos sistemas biológicos utilizados;
- Relacionar a função dos micro-organismos com sua identificação mediante o uso da técnica SIP (*Stable Isotope Probing*);

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIVALIOTI, M. *et al.* Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. **Journal of Hazardous Materials**, article in press, 2011.

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

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n. 1, p. 33-46, 2007.

ANDERS, H.J. *et al.* Taxonomic position of aromatic-degrading denitrifying *Pseudomonas* strains K 172 and Kb 740 and their description as new members of the genera *Thauera*, as *Thauera aromatica* sp. nov., and *Azoarcus*, as *Azoarcus evansii* sp. nov., respectively, members of the beta subclass of the Proteobacteria. **International Journal of Systematic Bacteriology**, v. 45, p. 327–333, 1995.

ANDERSON, R.; LOVLEY, D. Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifer. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 2261-2266, 2000.

ANDREONI, V.; GIANFREDA, L. Bioremediation and monitoring of aromatic-polluted habitats. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 76, p. 287–308, 2007.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARROYO, D.; ORTIZ, M. C.; SARABIA, L. A. Multiresponse optimization and parallel factor analysis, useful tools in the determination of estrogens by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1157, p. 358–368, 2007.

AVCI, A.; KAÇMAZ, M.; DURAK, I. Peroxidation in muscle and liver tissues from fish in a contaminated river due to a petroleum refinery industrial. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 54, p. 1-5, 2003.

AYOTAMUNO, M.J. *et al.* Petroleum contaminated ground-water: remediation using activated carbon. **Applied energy**, v. 83, nº 11, p. 1258–1264, 2006.

BALL, H.A. *et al.* Initial reactions in anaerobic ethylbenzene oxidation by a denitrifying bacterium, strain EB1. **Journal of Bacteriology**, v. 178, p. 5755–5761, 1996.

BARBAFIERI, M.; TASSI, E.; Brassinosteroids for phytoremediation application. In: Brassinosteroids: A Class of Plant Hormone. Hayat, Shamsul; Ahmad, Aqil. **Ed. Springer**. 2011.

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

BERTIN, L. *et al.* Biodegradation of polyethoxylated nonylphenols in packed-bed biofilm reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 6681–6687, 2007.

BITTKAU, A. *et al.* Enhancement of the biodegradability of aromatic groundwater contaminants. **Toxicology**, v. 205, nº. 3, p. 201–210, 2004.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº. 430/2011**. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA*. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília, 2011.

BRASIL. Portaria nº. 518/2004. Ministério da Saúde. **Secretaria de Vigilância em Saúde**. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília, 2004.

BRASIL. Portaria nº. 2.914/2011. Ministério da Saúde. **Secretaria de Vigilância em Saúde**. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília, 2011.

BRITO, F. V. *et al.* Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. [**Anais eletrônicos**]. Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0563_05.pdf. Acesso: 20 de jan. 2011.

CALLADO, N. R.; SILVA, J. B.; LOPES, J. Levantamento das fontes geradoras de resíduos de petróleo no estado de Alagoas. In: Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na

cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. **Anais**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 15-30.

CARNEIRO, Patrícia Marques. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil- Saneamento Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CARO, J.; SERRANO, A.; GALLEGO, M. Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, p. 244–250, 2007.

CATTONY, E. B. *et al.* Ethanol and toluene removal in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor in the presence of sulphate. **Biotechnology Bioengineering.**, v. 91 n°. 2, p. 244–253, 2005.

CATTONY, E. B. *et al.* Remoção de etanol e benzeno em reator anaeróbico horizontal de leito fixo na presença de sulfato. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n°. 2, p. 181-191, 2007.

CAVALCANTI, P. F. F. **Integrated application of the UASB reactor and ponds for domestic sewage treatment in tropical regions**. 2003. 139 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2003.

CAVALCANTI, R. M. *et al.* Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 337–343, 2010.

CERVANTES, F. J. *et al.* Anaerobic mineralization of toluene by enriched sediments with quinones and humus as terminal electron acceptors. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n°. 10, p. 4471–4478, 2001.

CERVANTES, J. F. *et al.* Anaerobic degradation of benzene by enriched consortia with humic acids as terminal electron acceptors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p 201–207, 2011.

CHAKRABORTY, R., *et al.* Anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene by Dechloromonas strain RCB. **Appl Environ Microbiol** 71: 8649-8655, 2005.

CHAI, X.; FALABELLA, J. B.; TEJA, A. S. A relative headspace method for Henry's constants of volatile organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 231, p. 239–245, 2005.

CHANG, Y.J., NISHIO, N., NAGAI, S. Characteristics of granular methanogenic sludge grown on phenol synthetic medium and methanogenic fermentation of phenolic wastewater in a UASB reactor. **J. Ferment. Bioeng.** 79 (4), 348–353, 1995.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 380p, 2007.

COATES, J. D.; ANDERSON, R. T. Emerging techniques for anaerobic bioremediation of contaminated environments. **Trends Biotechnology**, v. 18, n°. 10, p. 408-12, 2000.

COATES, J.D. *et al.*, Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of Dechloromonas. **Nature** 411: 1039-1043, 2001.

COSTA, A. H. R.; NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n°.2, p265-274, 2009.

DALTON, H.; STIRLING, D. I.; QUAYLE, J. R. Co-metabolism. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 297, p. 481–496, 1982.

DA SILVA, M. L. B.; RUIZ-AGUILAR, G. M. L.; ALVAREZ, P. J. J. Enhanced anaerobic biodegradation of BTEX-ethanol mixtures in aquifer columns amended with sulfate, chelated ferric iron or nitrate. **Biodegradation**, v. 16, p. 105–114, 2005.

DE NARDI, I. R. *et al.* Anaerobic degradation of BTEX in a packed-bed reactor. **Water Science Technology**, v. 45, n°. 10, p. 175–180, 2002.

DE NARDI, I. R. *et al.* Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. **Process Biochemical**, v. 40, n°. 2, p. 587–592, 2005.

DE NARDI, I. R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Kinetics of BTEX degradation in a packed-bed anaerobic reactor. **Biodegradation**, v. 18, p. 83-90, 2007.

DEMEESTERE, K. J. *et al.* Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices, **Journal of Chromatography A**, v. 1153, p. 130-137, 2007.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O. Two-phase anaerobic digestion processes: A Review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 77, 743-755, 2002.

DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 163–177, 1999.

DONAIRE, Patrícia Pulcini Rosvald Donaire. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. 100f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

DONGQIANG, H.; WANYUN, M.; DIEYAN, C. Determination of biodegradation products from benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Seawater by purge and trap gas chromatography. **Chin Journal Analytical Chemical**, v. 34, nº. 10, p.1361–1365, 2006.

DOS SANTOS, Deodato Peixoto. **Determinação eletroquímica de fenóis após processo de degradação de benzeno usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto**. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

DOTT, W. *et al.* Comparison of ex situ and in situ techniques for bioremediation of hydrocarbon-polluted soils. **International biodeterioration and biodegradation**, v. 35, p.301–316, 1995.

DOU, J. *et al.* Anaerobic benzene biodegradation by a pure bacterial culture of *Bacillus cereus* under nitrate reducing conditions. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, nº. 5, p. 709–715, 2010.

DOU, J. *et al.* Anaerobic BTEX biodegradation linked to nitrate and sulfate reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 720–729, 2008.

DOU, J.; LIU, X. HU, Z. Substrate interactions during anaerobic biodegradation of BTEX by the mixed cultures under nitrate reducing conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 264-272, 2008.

EDWARDS E.A. *et al.* Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions. **Applied Environmental Microbiology**, v. 58, p. 794-800, 1992.

ENRIGHT, A. M.; COLLINS, G.; O'FLAHERTY, V. O. Low-temperature anaerobic biological treatment of toluene-containing wastewater. **Waters Research**, v. 41, p. 1465 – 1472, 2007.

EPA - Environmental Protection Agency. **Toxicological Review – Phenol integrated risk information system (IRIS)**. Washington, 2000.

ESTEBAR, M. *et al.* Biodegradation of benzene- toluene- xylene in petrochemical industries wastewater through anaerobic sequencing bioflime batch reactor in bench scale. **Int. J. Health Eng.**, 2012; 1:22.

ESTRADA-VAZQUEZ, C.; MACARIE, H.; TAKAYUKI KATO, M. Resistencia a la exposición al oxígeno de lodos anaerobios suspendidos. **INCI**, v.26, n.11, p.547-553, 2001.

EVANS, P.J. *et al.* Anaerobic degradation of toluene by a denitrifying bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, p. 1139-1145, 1991.

EZQUERRO, O. *et al.* Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1035, p.17–22, 2004.

FALCÓ, I. P., MOYA, M. N. Analysis of volatile organic compounds in water. **L.M.L. Nollet (Ed.), Handbook of water analysis**, CRC Press, New York, p. 599–666, 2007.

FANG, C. S.; LIN, J. H. Air stripping for treatment of produced water, **J. Petr. Tech.**, v. 40, n. 5, p. 619-624, 1988.

FANG, H.H.P., LIU, Y., KE, S.Z., ZHANG, T. Anaerobic degradation of phenol in wastewater at ambient temperature. **Water. Sci. Technol.** 49 (1), 95–102, 2004.

FANG H.H.P., ZHOU G.M., Degradation of Phenol and *p*-cresol in reactors, **Water Sci. Technol.** 42 (5/6) 237–244, 2000.

FARHADIAN, M. *et al.* Accurate quantitative determination of monoaromatic compounds for the monitoring of bioremediation processes. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 173-178, 2009.

FARHADIAN, M. *et al.* Biodegradation of toluene at high initial concentration in an organic–aqueous phase bioprocess with nitrate respiration. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1758–1762, 2010.

FARHADIAN, M. *et al.* Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. **Water research**, v. 42, p. 1325 – 1341, 2008.

FENOTTI, A. R. *et al.* Evaluation of the ethanol influence over the volatilization grade of BTEX in soil impacted by gasoline/ethanol spills. *Eng Sanit Ambient.* V.14, p. 443-448, 2009.

FIRMINO, P. I. M. **Remoção de cor de efluente sintético e real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox.** 2009. 115 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2009.

FRIES, M.R. *et al.* Isolation, characterization, and distribution of denitrifying toluene degraders from a variety of habitats. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 60, p. 2802-2810, 1994.

FOGHT, J. Anaerobic Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons: Pathways and Prospects. *J Mol Microbiol Biotechnol*, v. 15, p. 93-120, 2008.

FORTE, E. J. *et al.* Contaminação de aquíferos por hidrocarboneto: estudo de caso na vila Tubi, Porto Velho-Rondônia. **Química Nova**, v. 30, p. 1539-1544, 2007.

GOBATO, E.; LANÇAS, F. Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. **Química Nova**, v. 24, n.º. 2, p. 176-179, 2001.

GUERIN, T. F. A pilot study for the selection of a bioreactor for remediation of groundwater from a coal tar contaminated site. **Journal Hazardous Materials**. v. 89, n° 2–3, p. 241–252, 2002.

GUIEYSSE, B. *et al.* Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 54, n° 6, p. 826–831, 2000.

GUSMÃO, V. R. *et al.* BTEX and ethanol removal in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor, under denitrifying condition. **Process Biochemical** v. 41, n° 6, p. 1391–1400, 2006.

GUSMÃO, V. R. *et al.* Performance of a reactor containing denitrifying immobilized biomass in removing ethanol and aromatic hydrocarbons (BTEX) in a short operating period. **Journal Hazardous Materials**, v. 139 n° 2, p. 301–309, 2007.

GUSMÃO, Valquíria de Ribeiro. **Caracterização microbiológica de cultura desnitrificante de reator anaeróbio horizontal de leito fixo na remoção de BTEX. 2005.** 196f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

HARMS, G. *et al.* Anaerobic oxidation of o-xylene, m-xylene, and homologous alkylbenzenes by new types of sulfate-reducing bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, p. 999-1004, 1999.

HWANG, P.C., CHENG, S.S. The influence of glucose supplement on the degradation of catechol. **Water Sci. Technol.** 23, 1201–1209, 1991b.

JO, M. S. *et al.* An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1276-1284, 2008.

KAMAL, M. A.; KLEIN, P. Estimation of BTEX in groundwater by using gas chromatography–mass spectrometry. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 17, p. 205–208, 2010.

KATHY RIDGWAY, K.; LALLJIE, S. P. D.; SMITH, R. M. Use of in-tube sorptive extraction techniques for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soft drinks. **Journal of Chromatography A**, v. 1174, p. 20–26, 2007.

KERMANSHAHI P.; KARAMANEV, A.; MARGARITIS, A. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in an immobilized cell airlift bioreactor. **Water Research**, v. 39, n°. 15, p. 3704–3714, 2005.

KETOLA, R. A. *et al.* Comparison of different methods for the determination of volatile organic compounds in water samples. **Talanta**, v. 44, p. 373-380, 1997.

KLEINSTEUBER, S. *et al.* Molecular characterization of bacterial communities mineralizing benzene under sulfate-reducing conditions. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 66, p. 143-157, 2008.

KNIEMEYER, O. *et al.* Anaerobic degradation of ethylbenzene by a new type of marine sulfate-reducing bacterium. **Applied and Environmental Microbiology** v. 69, p. 760-768, 2003.

KRIEGER, C.J. *et al.* Initial reactions in anaerobic oxidation of m-xylene by the denitrifying bacterium *Azoarcus* sp strain T. **Journal of Bacteriology**, v. 181, p. 6403-6410, 1999.

KOLB, B. Headspace sampling with capillary columns. **Journal Chromatography A**, v. 842, p. 163-205, 1999.

KRYST, K.; KARAMANEV, D.G. Aerobic phenol biodegradation in an inverse fluidized-bed biofilm reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n°. 23, p. 5436–5439, 2001.

LANGWALDT, J. H.; PUHAKKA, J. A. On-site biological remediation of contaminated groundwater: a review. **Environmental Pollution**, v. 107, n°. 2, p. 187–197, 2000.

LABAN, N.A. *et al.* Anaerobic benzene degradation by Gram-positive sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 68, p.300-311, 2009.

LEUTHNER B; HEIDER J. A two-component system involved in regulation of anaerobic toluene metabolism in *Thauera aromatica*. **FEMS Microbiology Letters**, v. 166, p. 35-41, 1998.

LEMA, J.M.; OMIL, F. Anaerobic treatment: a key technology for sustainable management of wastes in Europe. **Water Science and Technology**, 44, 133-140, 2001.

LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L.W. UASB process designs for various types of wastewaters. **Water Science and Technology**, 24, 87-107, 1991.

LIGERO, P., de VEGA, A.; SOTO, M. Influence of HRT (hydraulic retention time) and SRT (solid retention time) on the hydrolytic pre-treatment of urban wastewater. **Water Science and Technology**, 44, 7-14, 2001.

LOURENÇO, Edneia Santos de Oliveira. **Avaliação físico- química da remediação de solos contaminados por BTEX**. 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2006.

LODAYA, M., *et al.* Biodegradation of benzene and a BTX mixture using immobilized activated sludge. **J. Environ. Sci. Health Part A** 26 (1), 121–137, 1991.

LU, C.; LIN, M. R.; CHU, C. Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal. **Advanced Environmental Research**. v. 6, nº. 2, p. 99–106, 2002.

MANOHAR, S.; KAREGOUDAR, T. B. Degradation of naphtalene by cells of *Pseudomonas* sp. strain NGK 1 immobilized in alginate, agar and polycrylamide. **Applied Microbial Biotechnology**, v. 49, p. 785-792, 1998.

MARIANO, Jacqueline Barbosa. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos Ambientais do refino do petróleo**. 2001. 216f. Dissertação (Mestrado em ciências e planejamento energético) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação em Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MARTÍNEZ, S.; CUERVO-LÓPEZ, F. M.; GOMEZ, J. Toluene mineralization by denitrification in an up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1717–1723, 2007.

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, S. *et al.* Acetate enhances the specific consumption rate of toluene under denitrifying conditions. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 57, p. 679–687, 2009.

MASSALHA, N.; BASHERR, S.; SABBAH, I. Effect of adsorption and bead size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 6820–6824, 2007.

MAZZEO, D E. C. *et al.* BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4334–4340, 2010.

MCCARTY, P. L.; SMITH, D. P. Anaerobic waste-water treatment 4. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n°. 12, p. 1200–1206, 1986.

MCKEOWN, R. M. *et al.* Low temperature anaerobic biotreatment of priority pollutants. **Water Science & Technology**, v. 57, n°. 4, p. 499-503, 2008.

MECHICHI, T. *et al.* Phylogenetic and metabolic diversity of bacteria degrading aromatic compounds under denitrifying conditions, and description of *Thauera phenylacetica* sp nov., *Thauera aminoaromatica* sp nov., and *Azoarcus buckelii* sp nov. **Archives of Microbiology**, v. 178, p. 26-35, 2002.

MEHLMAN, M.A. Dangerous and cancer-causing properties of products and chemicals in the oil refining and petrochemical industry. VIII. Health effects of motor fuels: carcinogenicity of gasoline-scientific update, **Environmental Research**, v. 59, p. 238–249, 1992.

MELLO, Josiane Maria Muneron. **Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme**. 2007. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MELLO, J. M. M. *et al.* Simulação Numérica do Benzeno em um Reator de Leito Fluidizado. **Rio Oil & Gás** 2006. Anais em CD, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MENÉNDEZ, J. C. F. *et al.* Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 971, p. 173–184, 2002.

MENDES, R. Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores. **Revista da Associação Médica do Brasil**, v. 39, p. 249-256, 1993.

MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2006.

MORASCH, B. *et al.* Degradation of o-xylene and m-xylene by a novel sulfate-reducer belonging to the genus *Desulfotomaculum*. **Archives of Microbiology**, v. 181, p. 407-417, 2004.

MORLETT-CHÁVEZ, J. A. *et al.* Kinetics of BTEX biodegradation by a microbial consortium acclimatized to unleaded gasoline and bacterial strains isolated from it. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, p. 581-587, 2010.

MOZO I., *et al.* Dynamic modeling of biodegradation and volatilization of hazardous aromatic substances in aerobic bioreactor. **Water Res.** 46 (16): 5327-42, 2012.

NAKHLA, G. Biokinetic Modeling of In-Situ Bioremediation of BTX Compounds- Impact of Process Variables and Scale-Up Considerations. **Water Research**, v.37, N°6, p.1296-1307, 2003.

NETO, M. A. F. *et al.* Emprego de reatores biológicos com fungos para remoção de compostos nitrogenados presentes em efluentes de indústrias petroquímicas. In: Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. **Anais**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 167-182.

NIETO, Pedro P. Diez **Desarrollo de equipos automatizados para la realización de ensayos anaerobios**. 2006. 415f. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências, Universidade de Valladolid, Valladolid, Espanha, 2006.

OHLEN, K. *et al.* Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidizedbed reactor. **Chemosphere**, v. 58, n°. 3, p. 373–377, 2005.

OLIVEIRA, E. C. *et al.* Degradação de fenóis por leveduras presentes em águas residuárias de refinarias de petróleo. In: Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia

produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. **Anais**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 133-148.

OMMEDAL, H; TORSVIK, T. Desulfotignum toluenicum sp. nov., a novel toluene-degrading, sulphate-reducing bacterium isolated from an oil-reservoir model column. **International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology**, v.57, p. 2865-2869, 2007.

PAIXÃO *et al.* Estimating the gasoline components and formulations toxicity to microalgae (*Tetraselmis chuii*) and oyster (*Crassostrea rhizophorae*) embryos: an approach to minimize environmental pollution risk. **Environmental Research**, v. 103, nº. 3, p. 365–374, 2007.

PEDROZO, M. F. *et al.* Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002. P. 229.

PHELPS, C. D.; YOUNG, L. Y. Biodegradation of BTEX under anaerobic conditions: a review. **Advances in Agronomy**, v. 70, p. 329–357, 2001.

PRUDEN, A. *et al.* Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. **Water Science Technology**, v. 47, nº. 9, p. 123–128, 2003.

QUAN, X. *et al.* Continuous removal of aromatic hydrocarbons by an AF reactor under denitrifying conditions. **World Journal Microbiology Biotechnology**, v. 23, p. 1711–1717, 2007.

RABUS, R. *et al.* Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, p. 1444-1451, 1993.

RAMAKRISHNAN, A., GUPTA, S. K. Effect of hydraulic retention time on the biodegradation of complex phenolic mixture from simulated coal wastewater in hybrid UASB reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 843–851, 2008a.

RANA, S.V. VERMA, Y. Biochemical toxicity of benzene, **Journal Environmental Biology**, v. 26, p. 157–168, 2005.

RANK, J. M. *et al.* BTEX removal from produced water using surfactant- modified zeolite. *Journal of environmental engineering*, v. 131(3), p. 134- 442, 2005.

REDDY, C. M.; QUINN, J. G. GC-MS analyses of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after North Cape oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 126-135, 1999.

RESENDE, Alessandra Abrão. **Mecanismos gerais de degradação bacteriana dos compostos hidrocarbonetos monoaromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX)**. 2007. Monografia apresentada ao Departamento de Microbiologia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, nº. 3, p. 240-246, 2007.

RIBEIRO, Rogers. **Recuperação de águas contaminadas com gasolina utilizando reatores de leito fixo**. 2005. 186p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

RIBEIRO, R. *et al.* BTEX removal in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor under denitrifying conditions. **Biodegradation**, 2012.

RODIER, J. **L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduales, eaux de mer**. Volume 1, 5 ed. Paris: Dunod (Ed.) p. 692, 1975.

SAFAROVA, V. I. *et al.* Gas chromatography-mass spectrometry with headspace for the analysis of volatile organic compounds in waste water. **Journal of Chromatography B**, v. 800, p. 325-335, 2004.

SAKATA, S. K. *et al.* Development of a static headspace gas chromatographic/mass spectrometric method to analyze the level of volatile contaminants biodegradation. **Journal of Chromatography A**, v. 1048, p. 67–71, 2004.

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

SCHOCHER, R.J. *et al.*, Anaerobic degradation of toluene by pure cultures of denitrifying bacteria. **Arch Microbiol** 157: 7-12, 1991.

SHAH, M.R.; NOBLE, R.D.; CLOUGH, D.E. Pervaporation–air stripping hybrid process for removal of VOCs from groundwater. **Journal of Membrane Science**, v. 241, nº. 2, p. 257–63, 2004.

SHIM, H.; SHIN, E.; YANG, S. A continuous fibrous-bed bioreactor for BTEX biodegradation by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens*. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p.203-216, 2002.

SILVA, R. L. B. *et al.* Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública Rio de Janeiro**. v. 18, n.6, p. 1599-1607, 2002.

SINGH, D.; FULEKAR, M. H. Benzene bioremediation using cow dung microflora in two phase partitioning bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 336-343, 2010.

SOUSA, O. L. *et al.* Tratamento biológico de águas residuárias de indústria petroquímica através de reatores aeróbios inoculados com *Cândida sp.* In: Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. **Anais**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2006. p. 149-166.

TAFFAREL, S. R., RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, v.23, p. 771-119, 2010.

TAO, F. T. *et al.* Reverse osmosis process successfully converts oil field brine into freshwater. **Oil & Gas Journal**, v. 91, p. 88-91, 1993.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, Nº. 3, p. 441-446, 2004.

TRIGUEROS, D. E. G. *et al.* Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: Kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 1355–1361, 2010.

TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e fenol**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

ULRICH, A.C; EDWARDS, E.A. Physiological and molecular characterization of anaerobic benzene-degrading mixed cultures. **Environmental Microbiology**, v. 5, p. 92-102, 2003.

USEPA [a] - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to Air Stripping EPA/542/F-01/016 December 2001. Disponível em: <http://www.clu-in.org/download/citizens/airstripping.pdf>.

USEPA [b] - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to In situ Flushing. 1996, 4pp. EPA 542-F-01-007. Disponível em: <http://clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>.

VESELA, L. *et al.* The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia. International **Biodetermination & Biodegradation**, v. 58, p. 224-230, 2006.

VIDAL, Carla Bastos Vidal. **Remoção de BTEX em solução aquosa por adsorção usando zeólita sintética modificada**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

VIDALI, M. Bioremediation. An overview. **Pure and applied chemistry**, v. 73, nº. 7, p. 1163–1172, 2001.

VIEIRA, P.A. *et al.* Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. **Jornal. Hazardous Materials**, v. 140 nº. 1–2, p. 52–59, 2007.

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

WANG, Z. *et al.* Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 971, p. 173–184, 2002.

WEELINK, S. A. B.; VAN EEKERT, M. H. A.; STAMS, A. J. M. Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application. **Review Environmental Science Biotechnology**, v. 9, p. 359-385, 2010.

YANG, H.; JIANG, Z.; SHI S. Aromatic compounds biodegradation under anaerobic conditions and their QSBR models. **Science of the Total Environment**, v. 358 , p. 265-276, 2006.

ZEIN, M. M. *et al.* Treatment of groundwater contaminated with PAHs, gasoline hydrocarbons, and methyl tert-butyl ether in a laboratory biomass-retaining bioreactor. **Biodegradation**, v. 17, n^o. 1, p. 57–69, 2006.

ZEYER, J.; KUHN, E.P.; SCHWARZENBACH, R.P. Rapid microbial mineralization of toluene and 1, 3-dimethylbenzene in the absence of molecular oxygen. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 52, p. 944-947, 1986.

ZILOUEI, H. *et al.* Biological degradation of chlorophenols in packed-bed bioreactors Using Mixed Bacterial Consortia. **Process Biochemistry**. 41 (5), 1083-1089, 2006.

ZHOU, Q.; ZHANG, J.; FU, J.; SHI, J.; JIANG, G.; Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. **Analytica Chimica Acta**; v. 606; p. 135–150; 2008.