

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

Fabio La Falce Decorato

**CINÉTICA DA LIBERAÇÃO DE O₂ DE OXIDANTES SÓLIDOS,
CONTENDO PERÓXIDO DE MAGNÉSIO, EM CONDIÇÕES
ABIÓTICAS E BIÓTICAS, PARA APLICAÇÃO NO CONTROLE
DO *SOURING* EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO EM
*OFFSHORE***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto

Coorientador: Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

Florianópolis
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Decorato, Fabio La Falce

CINÉTICA DA LIBERAÇÃO DE O₂ DE OXIDANTES SÓLIDOS,
CONTENDO PERÓXIDO DE MAGNÉSIO, EM CONDIÇÕES ABIÓTICAS E
BIÓTICAS, PARA APLICAÇÃO NO CONTROLE DO SOURING EM
RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO EM OFFSHORE [dissertação] / Fabio
La Falce Decorato ; orientador, Willibaldo Schmidell
Netto ; co-orientador, Hugo Moreira Soares. -
Florianópolis, SC, 2012.

144 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Biocorrosão. 3.
Recuperação secundária do petróleo. 4. Bactérias redutoras
de sulfato. 5. Peróxido de magnésio. I. Netto, Willibaldo
Schmidell . II. Soares, Hugo Moreira . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Fabio La Falce Decorato

**CINÉTICA DA LIBERAÇÃO DE O₂ DE OXIDANTES SÓLIDOS,
CONTENDO PERÓXIDO DE MAGNÉSIO, EM CONDIÇÕES
ABIÓTICAS E BIÓTICAS, PARA APLICAÇÃO NO CONTROLE
DO *SOURING* EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO EM
*OFFSHORE***

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Florianópolis, 10 de dezembro de 2012.

Prof. João Borges Laurindo, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Willibaldo Schmidell Netto, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Agenor Furigo Junior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Bruno Augusto Mattar Carciofi, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

*Dedico este trabalho a minha esposa, Kélin,
mulher grandiosa,
pelo amor, carinho, apoio, luz e amizade.*

"Seja você quem for, seja qual for à posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

Ayrton Senna

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar meu caminho possibilitando meu crescimento espiritual e profissional.

À Kelin, a pessoa mais importante na minha vida. Palavras são poucas para expressar a gratidão e o amor que tenho por ti. Muito obrigado pelo apoio, carinho, incentivo, dedicação e companheirismo que sempre tivestes por mim. Estar contigo é um aprendizado constante, tua frase será eternizada: “qualquer coisa que for fazer, faça bem feito”, o meu especial muito obrigado, te amo.

Ao Willi, meu orientador, todo meu respeito e carinho por contar com um verdadeiro mestre, obrigado pela orientação, amizade, paciência e dedicação no decorrer desse trabalho e, principalmente pela sabedoria transmitida tanto nas questões pessoais como profissionais. Aprendi muito contigo, tu és um modelo de professor, pesquisador e ser humano. Serei seu eterno fã, muito obrigado.

Ao professor Hugo, pela co-orientação e disponibilidade laboratorial para o desenvolvimento desse trabalho, agradeço o apoio e incentivo que sempre demonstrou.

Aos meus padrinhos, Baptista e Cleusa pelos conselhos, carinho, apoio e companheirismo.

Aos meus avós, Mário (in memoriam) e Zillah, Biagio e Lourdes (ambos in memoriam), por sempre se fazerem presentes em minha vida dando apoio, amor e amizade todos os dias.

Ao Cléo e a Camila pelos ótimos conselhos, amizade e apoio durante todo o trabalho.

À Michele, obrigado pelo apoio e empenho dedicado, a tua vontade possibilitou a conclusão deste trabalho.

Aos colegas do mestrado Daniel e Kellen, pela dedicação em ajudar a qualquer hora, pelos momentos de alegria, conversas bem-humoradas e amizade compartilhada.

Aos amigos do laboratório Daiane, Gabriela, Estela, Marquinhos, Jana, Diane, Marta e Bárbara, que sempre estiveram dispostos a ajudar. Obrigado pelo companheirismo e apoio.

Aos meus amigos Lucas, Ygor, André, Ora, Pedro, Rubens, Fernanda e Renata, a minha eterna gratidão, pois mesmo com a distância que por muitas vezes nos separou, não abalou em nada nossa amizade. Levo vocês no meu coração.

À Raquel, pela competência e atenção que sempre teve comigo.

Aos professores e funcionários do Departamento, que contribuíram no meu aprendizado.

Ao Emerson e a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), por conceder minha dispensa para que esse trabalho fosse concluído.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Peróxido de magnésio (MgO_2) é um composto utilizado na remediação de águas subterrâneas, sendo uma alternativa viável para prevenir a produção de ácido sulfídrico (H_2S), pois pode inibir a ação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), uma vez que em contato com a água, O_2 é liberado lentamente tornando o ambiente aeróbio. O objetivo do presente estudo foi investigar a velocidade de liberação de O_2 do MgO_2 em condições abióticas e verificar a viabilidade como potencial inibidor das BRS, em condições bióticas. Os ensaios foram realizados em duas etapas. Na 1ª etapa realizaram-se experimentos, em condições abióticas, em frascos do tipo *erlenmeyers* adaptados com três aberturas para: a sonda do oxímetro, o eletrodo do pHmetro e o amostrador. Os oxidantes sólidos utilizados contendo MgO_2 foram: *Oxygen Release Compound* ($ORC^{\text{®}}$), 2 compostos sintetizados pela Universidade Federal do Paraná (UFPR-1 e UFPR-2) e o reagente Sigma-Aldrich. Inicialmente fluiu-se gás argônio no meio líquido e no *headspace* para a exaustão do O_2 . Em seguida, adicionaram-se os produtos numa concentração de 0,4, 4 e 10 $g.L^{-1}$, divididos em fases de A a F (em duplicata). Leituras de pH e oxigênio dissolvido foram realizadas nos reatores. Quando atingida a concentração máxima de O_2 , sulfito de sódio foi adicionado para a eliminação do O_2 . As maiores velocidades de liberação de O_2 dos oxidantes sólidos foram obtidas quando $ORC^{\text{®}}$ foi utilizado, determinadas pela quantidade de MgO_2 contido nos produtos investigados, bem como pela concentração de produto adicionado na água do mar. Concomitante a isso, o aumento da concentração dos íons H^+ , promovido pela correção do pH com HCl, foi um fator decisivo para obtenção de maiores velocidades de liberação de O_2 . Na 2ª etapa, em condições bióticas, foram empregados reatores *erlenmeyers* de 250 mL, utilizando o lactato como fonte de carbono para as BRS na ausência de luz. Um dos reatores foi conduzido sem a adição do $ORC^{\text{®}}$, denominado controle, e o outro com a suplementação de MgO_2 . Em cada biorreator foi adicionado água do mar e um consórcio microbiano enriquecido de BRS e aplicaram-se sucessivas quantidades de $ORC^{\text{®}}$. As concentrações de sulfato e sulfeto presentes no efluente foram determinadas, assim como pH e OD. Com o emprego do $ORC^{\text{®}}$ pode-se verificar que 10 $g.L^{-1}$ foi capaz de inibir a formação de sulfeto durante 10 dias. Sendo assim, a alternativa de aplicação do MgO_2 para evitar o *souring* em *offshore* não inativa e não impede o crescimento das BRS, apenas inibe-as de maneira eficaz, enquanto as condições de aerobiose forem mantidas.

ABSTRACT

Magnesium peroxide (MgO_2) is a compound used in the remediation of groundwater and is a viable method for preventing the production of hydrogen sulphide (H_2S), as it can inhibit the action of sulphate-reducing bacteria (SRB), since in contact with water, O_2 is released slowly turning the aerobic environment. The aim of this study was to investigate the speed of release of O_2 MgO_2 in abiotic conditions and verify the feasibility as a potential inhibitor of BRS in biotic conditions. Assays were performed in two stages. In the 1st stage experiments were performed in abiotic conditions in erlenmeyer flasks adapted with three openings: the oximeter probe, the electrode of the pHmeter and sampler. The solids oxidants containing MgO_2 used were: Oxygen Release Compound ($\text{ORC}^{\text{®}}$), 2 compounds synthesized by the Federal University of Paraná (UFPR-1 and UFPR-2) and Sigma-Aldrich reagent. Initially argon gas flowed up through the liquid and headspace to exhaust O_2 . Therefore, the products were added in a concentration of 0.4, 4 and 10 g.L^{-1} , split into phases A to F (in duplicate). Readings of pH and dissolved oxygen were carried out in the reactors. When reaching the maximum concentration of O_2 , sodium sulfite was added to eliminate O_2 . The highest speed of release of oxidants O_2 solids were obtained when $\text{ORC}^{\text{®}}$ was used, determined by the amount of MgO_2 contained in the investigated products, as well as by the concentration of product added to the seawater. Concomitant to this, increasing the concentration of H^+ ions, sponsored by the correction of the pH with HCl, was a decisive factor in achieving higher speeds release of O_2 . In Step 2, under biotic, were employed reactors of 250 mL erlenmeyer flasks, using lactate as the carbon source for the BRS in the absence of light. One of the reactors was conducted without the addition of $\text{ORC}^{\text{®}}$, called control, and the other with supplementation MgO_2 . In each bioreactor was added seawater and a microbial consortium enriched BRS and applied successive amounts of $\text{ORC}^{\text{®}}$. The concentrations of sulfate and sulfite in the effluent were determined as well as pH and DO. With the use of the $\text{ORC}^{\text{®}}$ can be seen that 10 g.L^{-1} was capable of inhibiting the formation of sulfide for 10 days. Therefore, the alternative use of MgO_2 to avoid souring offshore not inative and does not prevent the growth of BRS only inhibits them effectively, while aerobic conditions are maintained.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de recuperação secundária do petróleo (VIEIRA, 2003).	38
Figura 2: Representação simplificada do metabolismo das BRS. O carbono orgânico entra como doador de elétrons na redução dos íons sulfato. Modificado de Videla (2003).	44
Figura 3: Esquema da corrosão do aço por BRS em reservatório de petróleo contendo água do mar, segundo Barton e Fauque (2009).	45
Figura 4: Representação do poço de petróleo em campos marítimos posterior a aplicação do peróxido de magnésio tornando, pontualmente, o meio aeróbio.	50
Figura 5: Matriz cristalina de um oxidante sólido formado por MgO_2 . Onde X representa o magnésio (Mg), os círculos verdes o fosfato (PO_4^{3-}) e o círculo maior amarelo corresponde a um envolto (“casca”) ao MgO_2 (KOENIGSBERG & RANDALL 2012).	51
Figura 6: Representação das resistências associadas à transferência de oxigênio do meio gasoso até o meio sólido-líquido. Adaptada de Schmidell (2001).	52
Figura 7: Configuração dos reatores erlenmeyeres (RE) utilizados nos experimentos.	55
Figura 8: Reatores em escala de bancada no laboratório.	56
Figura 9: As formas do oxigênio ($O_{2(aq)}$ e $O_{2(g)}$) no sistema proposto... ..	62
Figura 10: Representação dos ciclos para observação da liberação de O_2	63
Figura 11: Biorreatores B1 (E) e B2 (D) em escala de bancada no laboratório, empregados para o presente estudo biótico.	74
Figura 12: Concentração de O_2 na água do mar para o reator RE1, durante 6,4 dias após a adição do ORC [®] e o ajuste do modelo de transferência de O_2 , Equação 29.	81
Figura 13: Velocidade instantânea de liberação do O_2 na água do mar para o reator RE1, obtidos pelo ajuste da Equação 30, durante 6 dias após a adição do MgO_2	82
Figura 14: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE1 causada pela adição de 4 g.L ⁻¹ de ORC [®] , durante 32,5 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão	

demonstrados pelas cores: marrom, verde, roxo, amarelo, laranja, azul claro e rosa, respectivamente.	86
Figura 15: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE2 causada pela adição de 4 g.L ⁻¹ de UFPR-2, durante 31,3 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde, roxo, azul, laranja, azul claro, rosa e verde claro, respectivamente.....	86
Figura 16: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE3 causada pela adição de 4 g.L ⁻¹ de SIGMA, durante 33,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde e laranja, respectivamente. .	87
Figura 17: Ajuste linear dos dados experimentais nos diferentes ciclos do reator RE1. Onde OD (◆) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde, marrom escuro, roxo, laranja, amarelo e rosa respectivamente.....	93
Figura 18: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE1 causada pela adição de 4 g.L ⁻¹ de ORC [®] , durante 4,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	98
Figura 19: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE2 causada pela adição de 4 g.L ⁻¹ de UFPR-2, durante 4,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	100
Figura 20: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE3 causada pela adição de 4 g.L ⁻¹ de SIGMA, durante 4,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	101
Figura 21: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE1 causada pela adição de 0,4 g.L ⁻¹ de ORC [®] , durante 7,8 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	106

Figura 22: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE2 causada pela adição de 0,4 g.L ⁻¹ de UFPR-2, durante 7,8 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	106
Figura 23: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE1 causada pela adição de 0,4 g.L ⁻¹ de ORC [®] , durante 7 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	110
Figura 24: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE2 causada pela adição de 0,4 g.L ⁻¹ de UFPR-2, durante 7 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	111
Figura 25: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE3 causada pela adição de 0,4 g.L ⁻¹ de SIGMA, durante 10,8 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	111
Figura 26: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE1 causada pela adição de 10 g.L ⁻¹ de ORC [®] , durante 10,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	115
Figura 27: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE2 causada pela adição de 10 g.L ⁻¹ de UFPR-2, durante 10,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	115
Figura 28: Cinética da variação da concentração de O ₂ no reator RE3 causada pela adição de 10 g.L ⁻¹ de SIGMA, durante 10,4 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.	116

Figura 29: Velocidades específicas de liberação de O ₂ dos distintos sistemas em distintas Fases da matriz experimental apresentada na Tabela 6.....	120
Figura 30: Valores médios das velocidades de liberação de O ₂ na 1ª etapa de um ciclo entre as Fases A e F; B e C; D e E para o ORC, UFPR-2 e o SIGMA, além das velocidades de liberação de O ₂ na 1ª etapa de um ciclo para o UFPR-1 e o resultado encontrado no trabalho de Chang <i>et al.</i> (2007).....	121
Figura 31: Concentração máxima de O ₂ dos distintos oxidantes sólidos nas distintas Fases da matriz experimental, inclusive o resultado encontrado com o UFPR-1 e o do trabalho de Chang <i>et al.</i> (2007).....	122
Figura 32: Valores obtidos da pressão total calculada imposta aos das várias Fases da matriz de experimentos.	125
Figura 33: Concentrações de sulfato (S-SO ₄ ⁻²) e sulfeto (S-S ⁻²) durante 81 dias de operação do B1 (controle). Onde (A) afluyente e (E) efluente.	127
Figura 34: Concentrações de sulfato (S-SO ₄ ⁻²) e sulfeto (S-S ⁻²) durante 81 dias de operação do B2 (adição de ORC [®]). Onde (A) afluyente e (E) efluente. As setas indicam a adição do ORC [®] nos dias 41, 55 e 71. ...	128
Figura 35: Variação no tempo do oxigênio dissolvido (OD) e pH no biorreator B2, durante 81 dias de ensaio.	130
Figura 36: Concentrações de sulfato (S-SO ₄ ⁻²) e sulfeto (S-S ⁻²) durante 130 dias de operação do B3 (controle). Onde (A) afluyente e (E) efluente.	131
Figura 37: Concentrações de sulfato (S-SO ₄ ⁻²) e sulfeto (S-S ⁻²) durante 130 dias de operação do B4 (adição de ORC [®]). Onde (A) afluyente e (E) efluente. As setas indicam a adição do ORC [®] com 52 e 109 dias de operação.	132
Figura 38: Variação no tempo do oxigênio dissolvido (OD) e pH no biorreator B4, durante 130 dias de ensaio.	133
Figura 39: Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) e da concentração de sulfeto em função do tempo e em condições abióticas.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores da concentração de oxigênio dissolvido na saturação em diferentes condições.....	53
Tabela 2: Volumes dos reatores erlenmeyeres.....	56
Tabela 3: Concentrações de MgO_2 , informadas pelo fabricante, nos distintos produtos que foram aplicados aos reatores RE.....	57
Tabela 4: Composição da água do mar sintética.....	58
Tabela 5: Composição da solução de elementos traço (MYHR et al., 2002) contida na água do mar.....	59
Tabela 6: Matriz experimental dos ensaios da etapa abiótica com reatores erlenmenyeres.....	60
Tabela 7: Matriz experimental dos ensaios realizados fluindo O_2 puro para determinar a concentração de saturação de O_2	72
Tabela 8: Variáveis no processo de liberação de O_2 na Fase A.....	81
Tabela 9: Concentração de saturação de O_2 (C_s) obtida em diferentes condições de temperatura e meio líquido, quando fluindo oxigênio puro.....	83
Tabela 10: Variáveis no processo de liberação de O_2 na Fase B.....	85
Tabela 11: Valores dos parâmetros e variáveis da Equação 29 para os 3 reatores, para cada ciclo.....	88
Tabela 12: Valores da concentração máxima de O_2 em cada ciclo ($C_{m,i}$), massa de Na_2SO_3 para eliminar a concentração de O_2 nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{Si}), massa total de Na_2SO_3 adicionada (m_{TSi}) e concentração total de O_2 liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores RE1 (ORC [®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase B.....	90
Tabela 13: Resultados obtidos para a velocidade de liberação de O_2 na 1ª etapa de cada ciclo (V_i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo (C_d).....	94
Tabela 14: Resultados obtidos da constante de Henry para os reatores RE na Fase C.....	97
Tabela 15: Valores da concentração máxima de O_2 em cada ciclo ($C_{m,i}$), massa de Na_2SO_3 para eliminar a concentração de O_2 nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{Si}), massa total de Na_2SO_3 adicionada (m_{TSi}). e concentração total de O_2 liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores	

RE1 (ORC [®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase C.....	102
Tabela 16: Resultados obtidos para a velocidade inicial de liberação de O ₂ na 1 ^a etapa de cada ciclo (V _i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo (C _d).	103
Tabela 17: Valores comparativos das velocidades médias de liberação de O ₂ obtidos nas Fases B e C.....	104
Tabela 18: Variáveis no processo de liberação de O ₂ na Fase D.	105
Tabela 19: Valores da concentração máxima de O ₂ em cada ciclo (C _{m,i}), massa de Na ₂ SO ₃ para eliminar a concentração de O ₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m _{Si}), massa total de Na ₂ SO ₃ adicionada (m _{TSi}). e concentração total de O ₂ liberada em cada ciclo (C _i), para os reatores RE1 (ORC [®]) e RE2 (UFPR) nos ciclos executados na Fase D.	108
Tabela 20: Resultados obtidos para a velocidade de liberação de O ₂ na 1 ^a etapa de cada ciclo (V _i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante inicial de cada ciclo (C _d).....	109
Tabela 21: Variáveis no processo de liberação de O ₂ na Fase E.	109
Tabela 22: Valores da concentração máxima de O ₂ em cada ciclo (C _{m,i}), massa de Na ₂ SO ₃ para eliminar a concentração de O ₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m _{Si}), massa total de Na ₂ SO ₃ adicionada (m _{TSi}). e concentração total de O ₂ liberada em cada ciclo (C _i), para os reatores RE1 (ORC [®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase E.	113
Tabela 23: Variáveis no processo de liberação de O ₂ na Fase F para os diferentes oxidantes sólidos.	114
Tabela 24: Valores da concentração máxima de O ₂ em cada ciclo (C _{m,i}), massa de Na ₂ SO ₃ para eliminar a concentração de O ₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m _{Si}), massa total de Na ₂ SO ₃ adicionada (m _{TSi}). e concentração total de O ₂ liberada em cada ciclo (C _i), para os reatores RE1 (ORC [®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase F.	117
Tabela 25: Resultados obtidos para a velocidade de liberação de O ₂ na 1 ^a etapa de cada ciclo (V _i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo (C _d).	118

LISTA DE SÍMBOLOS

BOS - bactérias oxidadoras de enxofre;
BRS - bactérias redutoras de sulfato;
BRN - bactérias redutoras de nitrato;
BOS-RN - bactérias oxidadoras de sulfeto e redutoras de nitrato ou nitrito;
C – concentração de oxigênio dissolvido no instante t;
C₀ - concentração de oxigênio dissolvido no instante t₀;
CASAN - Companhia de Saneamento de Água e Esgoto de Santa Catarina;
C_s – concentração de oxigênio dissolvido na saturação;
CMI - corrosão microbiologicamente induzida;
EOR - *Enhanced Oil Recovery*;
K_{La} – coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio;
IOR - *Improved Oil Recovery*;
OD – Oxigênio dissolvido;
ORC[®] - *Oxygen Release Compound*;
MgO₂ - peróxido de magnésio;
RC - reator coluna;
RE - reator erlenmeyer;
S-SO₄⁻² – concentração de enxofre na forma de sulfato;
S-S⁻² – concentração de enxofre na forma de sulfeto;
SSV – concentração de sólidos suspensos totais;
T – temperatura;
t – tempo;
TRH - tempo de retenção hidráulica;
UFPR - Universidade Federal do Paraná;
V – volume útil do reator;
X – concentração celular;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	35
2 OBJETIVOS	36
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
3.1 Extração do Petróleo	37
3.1.1 Recuperação Primária.....	37
3.1.2 Recuperação Secundária.....	37
3.1.3 Recuperação terciária.....	39
3.2 Acidificação biogênica - <i>Souring</i>	39
3.3 Caracterização das BRS	41
3.4 Classificação Taxonômica	42
3.5 Aspectos Ecológicos das BRS	42
3.6 Metabolismo Microbiano do Sulfato - Reações Bioquímicas.....	42
3.6.1 Redução Assimilativa.....	43
3.6.2 Redução Desassimilativa.....	43
3.7 BRS e a biocorrosão.....	44
3.8 Remediação e controle do souring	45
3.8.1 Uso de biocidas.....	46
3.8.2 Uso de Nitrato.....	46
3.8.3 Remoção de sulfato (dessulfatação) da água do mar.....	47
3.8.4 Peróxido de Magnésio (MgO_2): Nova alternativa para o controle do souring.....	48
3.8.4.1 Transferência de oxigênio de um oxidante sólido	51
4 MATERIAL E MÉTODOS	54
4.1 Etapa 1: Ensaio em condições abióticas	54
4.1.1 Reatores – Erlenmeyer (RE).....	54
4.1.1.1 Peróxido de magnésio (MgO_2) empregado nos reatores RE	57
4.1.1.2 Operação dos reatores RE.....	57
4.1.2 Procedimentos de Cálculos da Fase Abiótica.....	61
4.1.2.1 Pressão total no sistema	61
4.1.2.2 Massa de O_2 liberada	61
4.1.2.3 Massa potencial de O_2 a ser liberada	67
4.1.2.4 Velocidade de liberação de O_2	68
4.1.2.5 Velocidade específica de liberação de O_2	69
4.1.2.6 Análise cinética da concentração de oxigênio	69

4.1.3	Ensaio adicionais para a caracterização das Velocidades de Liberação de Oxigênio nas diferentes etapas de um ciclo.....	70
4.1.4	Determinação da concentração de saturação de oxigênio em diferentes condições fluindo O ₂ puro.....	71
4.1.5	Determinação da Constante de Henry (H).....	72
4.2	Etapa 2: Ensaio em condições bióticas.....	73
4.2.1	Cinética da oxidação do sulfeto com MgO ₂	75
4.3	Métodos analíticos.....	76
4.3.1	Determinação da concentração de sulfato.....	76
4.3.2	Determinação da concentração de sulfeto.....	76
4.3.3	Determinação da concentração celular.....	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1	Etapa 1: Ensaio em condições abióticas.....	79
5.1.1	Caracterização das velocidades de liberação de oxigênio nas diferentes etapas de um ciclo.....	79
5.1.2	Fase A do ensaio cinético abiótico com o ORC®	80
5.1.3	Fase B do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos.....	84
5.1.4	Fase C do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos.....	97
5.1.5	Fase D do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos.....	10
5		
5.1.6	Fase E do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos.....	109
5.1.7	Fase F do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos.....	114
5.1.8	Análise geral da cinética de liberação de O ₂	119
5.2	Etapa 2: Ensaio em condições bióticas.....	126
5.2.1	Cinética da oxidação do sulfeto com MgO ₂	136
6	CONCLUSÕES	138
6.1	ETAPA ABIÓTICA	138
6.2	ETAPA BIÓTICA	138
7	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	140
7.1	ETAPA ABIÓTICA	140
7.2	ETAPA BIÓTICA	140
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
	APÊNDICE.....	151

1 INTRODUÇÃO

A pressão nos reservatórios de petróleo tende a declinar com o tempo de extração do óleo e, com isso, a produção primária passa a não ser mais possível. Deste modo, tem-se a necessidade da recuperação secundária, método pelo qual a extração do petróleo é realizada através da injeção de água do mar (VANACE, 2005).

Como a água do mar contém quantidades expressivas de sulfato, acaba por acarretar na acidificação dos reservatórios de petróleo (*souring*) em campos marítimos (*offshore*). Conseqüentemente, isto traz sérios problemas para a indústria petrolífera, como é o caso da corrosão dos metais envolvidos neste processo (tubulações). Esse fenômeno recebe o nome de Corrosão Microbiologicamente Induzida (CMI) (MANSFELD, 2007), causada por bactérias que reduzem o sulfato presente na água do mar, em condições anaeróbias, e o transforma em sulfeto, na forma de gás sulfídrico (H_2S), que é altamente corrosivo e tóxico, sendo o causador da corrosão das ligas metálicas (TANG *et al.*, 2009). Este grupo de microrganismos é chamado de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), que inclui as do gênero *Desulfovibrio*, as quais têm sido usadas como modelo de organismo (VANACE, 2005).

A partir de 1990, o avanço mundial da produção de petróleo e gás em *offshore* fez com que o desenvolvimento de novas tecnologias para evitar o *souring* fosse um ponto crucial para a indústria petrolífera (GARVERICK, 1994).

A indústria petrolífera para inibir a atividade das BRS utiliza algumas técnicas, tais como: membranas de nanofiltração, injeção de nitrato e de biocidas no poço. Todavia, estas técnicas apresentam desvantagens, seja pelo alto custo ou por não garantir eficiência na inibição (LARSEN, 2002).

Uma alternativa para a inibição das BRS, é o uso do peróxido de magnésio (MgO_2), cujo composto libera O_2 lentamente, tornando o meio aeróbio (CHANG *et al.* 2007; CHANG *et al.*, 2008), já que a redução de sulfato pelas BRS ocorre em condições estritamente anaeróbias (BARTON, 1995).

2 OBJETIVOS

A proposta do presente estudo tem como objetivo geral:

- Investigar a velocidade de liberação de O_2 do peróxido de magnésio (MgO_2) e a variação do pH na água do mar, em condições abióticas, para caracterizar o produto e verificar a viabilidade como potencial inibidor das bactérias redutoras de sulfato (BRS), isto é, em condições bióticas, com o intuito de utilizá-lo na aplicação em reservatórios de petróleo em *offshore*, para controlar a geração de H_2S .

Os objetivos específicos são:

- Investigar a cinética de liberação de O_2 de 3 oxidantes sólidos contendo MgO_2 de diferentes fabricantes, em condições abióticas: ORC® da marca Regensis; UFPR-2 sintetizado pela Universidade Federal do Paraná (UFPR); e o reagente Sigma-Aldrich;
- Verificar o comportamento dos peróxidos de magnésio supracitados quanto a alteração no pH da água do mar;
- Analisar a cinética da liberação de O_2 de distintas quantidades aplicadas dos oxidantes sólidos, em condições abióticas, a fim de promover um comparativo dos oxidantes sólidos e definir o produto a ser empregado em condições bióticas;
- Determinar os fatores que influenciam a velocidade de liberação de O_2 dos peróxidos de magnésio, em questão;
- Avaliar, em condições bióticas, o efeito da aplicação do peróxido de magnésio, selecionado na fase abiótica, na redução biogênica do sulfato presente na composição da água do mar, em biorreatores com cultura enriquecida de BRS e compará-lo a um segundo biorreator sem a adição do oxidante sólido (controle);
- Estabelecer a concentração de MgO_2 a ser aplicada nos biorreatores com BRS, a fim de propiciar a inibição da geração de sulfeto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Extração do Petróleo

Em campos de petróleo marítimo (*offshore*), a exploração tem sido em profundidades que variam de 1 a 7 km, sendo que a maioria das descobertas de poços de petróleo tem ocorrido entre 1 a 4 km de profundidade (VANCE, 2005).

Para a extração do petróleo nessas profundidades são realizadas 3 etapas clássicas, que são: a recuperação primária, a recuperação secundária e a terciária (VANCE, 2005).

3.1.1 Recuperação Primária

Esta etapa corresponde à extração natural, obtida simplesmente pela redução da pressão no reservatório. A pressão do reservatório frequentemente é alta o suficiente, de forma que o óleo e o gás podem fluir livremente do reservatório para a superfície, tal como uma erupção.

A pressão nos poços tende a declinar conforme o tempo de extração do óleo e, com isso, os níveis de produção são também baixos e a produção primária passa a não ser mais possível. Geralmente, apenas 10 % do óleo é produzido por este método (VANCE, 2005).

3.1.2 Recuperação Secundária

Este método representa um recurso para a extração do petróleo, já que por vias primárias houve o esgotamento do reservatório.

Esta etapa consiste da injeção de outro fluido no reservatório, água ou gás, com o objetivo de aumentar a pressão interna do mesmo e, assim, deslocar o óleo existente no poço de injeção em direção aos poços produtores (SOUZA, 2009; VANCE, 2005). Isto pode ser evidenciado na Figura 1.

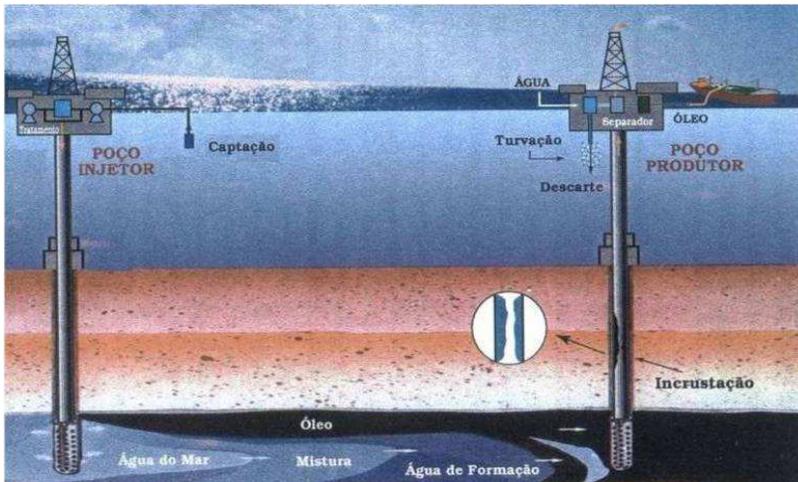


Figura 1: Esquema do processo de recuperação secundária do petróleo (VIEIRA, 2003).

Normalmente, o fluido injetado em campos *offshore*, através dos poços injetores, é a água do mar devido a sua disponibilidade. Desta forma, em média, para cada $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de água, podendo este número chegar a 7 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ou mais, causado pela inserção da água do mar no poço. À medida que o poço vai se esgotando, o volume de água produzida pode aumentar entre 75 a 90 %, isto é, há a necessidade de aumentar a pressão interna do reservatório (THOMAS, 2004). Entretanto, a água do mar pode afetar a qualidade do petróleo produzido, além de conferir um sério risco às atividades operacionais da plataforma.

Na composição da água do mar existe sulfato (SO_4^{-2}) numa concentração de aproximadamente $3000 \text{mgSO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$. A água do mar quando injetada num poço de petróleo estimula a atividade das bactérias redutoras de sulfato (BRS) presente nos reservatórios, as quais reduzem o sulfato produzindo o gás sulfídrico (H_2S), desta forma ocasionando a acidificação dos reservatórios de petróleo (*souring*).

Além do mais, a injeção da água do mar promove no reservatório a redução da temperatura da água de formação contribuindo para o crescimento microbiano (VANCE, 2005; DUNSMORE, 2005). Logo, os reservatórios de petróleo, devido às injeções de água do mar, apresentam BRS adaptadas em um ambiente com condições adequadas à sua atividade (PENNA; OLIVEIRA; SILVA 2003).

Faz-se a reutilização da água produzida reinjetando no poço de petróleo, como alternativa de manejo, já que sua disposição sem tratamento prévio acarreta sérios danos ambientais.

Em decorrência da recuperação secundária do petróleo, esse fluido injetor representa um problema para a indústria petrolífera, porque potencializa a acidificação dos reservatórios (*souring*) e o desenvolvimento da biocorrosão. Uma vez que a reinjeção da água do mar converge para elevada concentração de sulfato, valores ótimos de salinidade, assim como temperatura, criam um ambiente propício para a atividade microbiana das BRS (DUNSMORE, 2005).

O fator de recuperação das operações típicas de inundação com água é de cerca de 30 %, dependendo das propriedades do petróleo e as características da rocha reservatório. Em média, o fator de recuperação após as operações de recuperação primária e secundária de petróleo está entre 30 e 50 % (TZIMAS *et al.*, 2005).

3.1.3 Recuperação terciária

Os procedimentos terciários de recuperação de petróleo incluem processos químicos, biológicos, térmicos e de deslocamento miscível de fluidos, sendo utilizados quando a alta viscosidade do óleo no reservatório, ou elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e óleo, não permitem satisfatória recuperação pelos processos primários e secundários (VIEIRA, 2003).

São usadas técnicas de recuperação de óleo melhorada (*Improved Oil Recovery* - IOR), que inclui mecanismos de recuperação de óleo avançada (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) e sofisticadas tecnologias. O IOR compreende tecnologias convencionais, tais como, injeção de vapor ou CO₂. Já o EOR, o qual é um subconjunto do IOR, compreende técnicas avançadas ou não-convencionais dos métodos térmico, químico e microbiano (THOMAS, 2008; VANCE, 2005). A recuperação terciária permite que 5 a 15 % do petróleo do reservatório seja recuperado (GREEN, 1998).

3.2 Acidificação biogênica - *Souring*

A ocorrência da produção intensiva de H₂S em reservatórios de petróleo (*souring*) tem se tornado um dos maiores problemas na indústria de petróleo, devido ao aumento do uso de água do mar como meio de recuperação secundária de petróleo. O processo de *souring* via

redução do íon sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) é, também, chamado de *souring* biogênico ou microbiano (FARQUHAR, 1997).

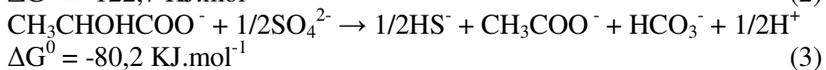
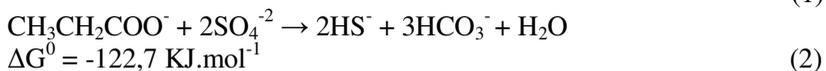
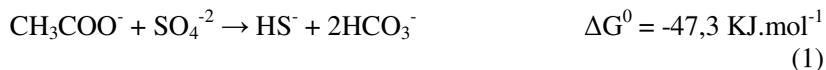
O sulfeto de hidrogênio (ou ácido sulfídrico, ou, ainda, gás sulfídrico), produto do metabolismo microbiano, é um gás com odor pungente e solúvel em água, o qual sob condições anaeróbias é altamente reativo, corrosivo e tóxico (LIMA *et al.*, 2000). As bactérias redutoras de sulfato (BRS) em ambientes anaeróbios oxidam a matéria orgânica, usando-a como doadora de elétrons. Quanto maior a disponibilidade de matéria orgânica para metabolização microbiana, maior a produção de sulfeto (LIMA *et al.*, 2001).

Diversos problemas são associados ao aumento da produção de ácido sulfídrico: aumento da corrosão de tubulações e deposição de sulfeto de ferro. Como consequência estão à redução da produtividade dos poços, problema de segurança, saúde e meio ambiente, além de causar a redução da qualidade dos hidrocarbonetos produzidos (NASCIMENTO, 2006). O *souring*, mediado pela atividade das BRS nos reservatórios de petróleo, aumenta o custo da produção do óleo (SHOCK, 1988).

Um dos problemas causados pela toxicidade do H₂S é a redução na eficiência da recuperação secundária de óleo, devido à obstrução causada pela biomassa de BRS e dos metais precipitados com sulfeto (REINSEL *et al.*, 1996).

O reservatório de petróleo é um habitat, que existe uma ampla variedade de espécies de bactérias adaptadas, realizando distintas reações bioquímicas, dentre elas as que envolvem as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e as bactérias oxidadoras de enxofre (BOS), em condições de anaerobiose.

As Equações 1, 2 e 3 mostram as reações biológicas de redução do sulfato por diferentes fontes de carbono: acetato (C₂H₃O₂), lactato (C₃H₅O₃) e propionato (C₃H₅O₂), respectivamente (LIAMLEAM e ANNACHHATRE, 2007 & VAN ES *et al.*, 1984).



3.3 Caracterização das BRS

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem ser heterotróficas, que utilizam como fonte de energia carbono orgânico, ou autotróficas, que utilizam CO_2 como fonte de carbono e hidrogênio como fonte de elétrons (DALSGAARD e BAK, 1994; LENS, 2001).

Comumente usam energia de diversas fontes de carbono, podendo oxidar mais de 100 diferentes compostos (HANSEN, 1993), utilizando quase todos os compostos orgânicos: ácidos de cadeia curta, alcoóis e hidrocarbonetos do petróleo (POSTGATE, 1984), mostrando bastante versatilidade e diversidade catabólica. Estudos demonstraram que tanto o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BOOPATHY, 2003), quanto alcanos e alcenos podem ser biodegradados em condições anaeróbias (SUFLITA *et al.*, 2000).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) formam um grupo fisiológico de procariontes que têm a capacidade de utilizar, principalmente, o sulfato (SO_4^{-2}) como acceptor de elétrons na respiração e compostos orgânicos como doadores de elétrons, tal processo ocorre em condições estritamente anaeróbia e é conduzido com o propósito de gerar energia para as reações de biossíntese envolvidas no seu crescimento e manutenção (BARTON, 1995). Além do sulfato, há outros compostos que estas bactérias utilizam como acceptor de elétrons, como é o caso do sulfito (SO_3^{-2}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$). Contudo, a forma mais oxidada do enxofre, o sulfato, é mais abundante na natureza (RABUS *et al.*, 2006).

Esses microrganismos podem viver na ausência de sulfato usando o nitrato ou nitrito como acceptor final de elétrons. Em ambientes que contenha nitrato as BRS usam preferencialmente o nitrato como acceptor de elétrons (DALSGAARD e BAK, 1994; MCINERNEY *et al.*, 1996; TELANG *et al.*, 1997; DANNENBERG *et al.*, 1992). Entretanto, não crescem tendo o oxigênio como acceptor de elétrons (BITTON, 2005). Na faixa de 0,1 e 1,0 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ as BRS são inibidas, permanecendo em estado latente (SILVA, 2000).

Para se desenvolverem, as BRS necessitam de um ambiente com uma faixa de pH entre 5,0 e 9,0, sendo ótimo entre 7,2 e 7,8 (TANG *et al.*, 2009), podendo ser mesófilas, isto é, temperatura ideal para o crescimento é de 20 °C a 40 °C ou termófilas, temperaturas até 70 °C (BARTONE E FAUQUE, 2009). Destacando, ainda, que este grupo tem a capacidade de suportar altas pressões, até 986,9 atm, ditas barofílicas (POSTGATE, 1984).

3.4 Classificação Taxonômica

Os gêneros de BRS podem ser: bactérias Gram-negativas e Gram-positivas. As 4 principais linhagens bacterianas descritas são classificadas em 4 grupos: mesófilas Gram-negativas, Gram-positivas, termófilas Gram-negativas e arqueobactérias termófilas Gram-negativas (POSTGATE, 1984; BARTON 1995).

Para investigar o mecanismo da redução de sulfato, que provoca a produção de H_2S , as espécies do gênero *Desulfovibrio* têm sido usadas como modelo de organismo (VANCE, 2005). As espécies tais como: *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfovibrio vulgaris* e *Desulfovibrio sapovorans* estão a disposição em coleções de cultura (FUNDAÇÃO ANDRÉ TOSSELO, 2011).

3.5 Aspectos Ecológicos das BRS

A presença de BRS com alta atividade metabólica é facilmente reconhecida pelo escurecimento da água ou dos sedimentos, devido a precipitação do sulfeto de ferro (FeS), e pelo odor característico de sulfeto de hidrogênio (H_2S) (POSTGATE, 1984).

Esses grupos de bactérias se destacam quanto à variedade de ambientes que podem ser encontradas, estando distribuídas em ambientes aquáticos e terrestres, sendo encontrados em ambientes marinhos, estuários, sedimentos e lagos salinos e hipersalinos, em águas de campos de exploração de petróleo, etc. (KLEIMKEMPER *et al.*, 2002). Além de terem sido detectadas em ambientes com temperaturas extremas, como fontes hidrotermais e domo de lama vulcânica (ELSGAARD *et al.*, 1994), em locais com alta pressão, como fendas oceânicas, jazidas de petróleo (JEANTHON *et al.*, 2002) e em grandes profundidades encontradas em minas de ouro da África do Sul, aquíferos basálticos nos EUA (BAKER *et al.*, 2003) e poços petrolíferos do Golfo do México (MIRANDA-TELLO *et al.*, 2004).

3.6 Metabolismo Microbiano do Sulfato - Reações Bioquímicas

Há milhões de anos, o enxofre presente na superfície da Terra está disponível na biosfera na forma mais oxidada, o sulfato (SO_4^{2-}). Nos processos de biossíntese, o sulfato é reduzido pelas BRS de duas maneiras, conforme descrito a seguir.

3.6.1 Redução Assimilativa

As plantas, os fungos e as BRS usam o sulfato como sua única fonte de enxofre e, para tanto, reduzem o átomo de enxofre do maior estado de oxidação para o mais reduzido, obtendo, assim, energia para o seu crescimento. Processo pelo qual recebe o nome de Redução Assimilativa do Sulfato, pois o enxofre é incorporado aos organismos nos aminoácidos e proteínas (POSTGATE, 1984).

3.6.2 Redução Desassimilativa

A redução desassimilativa do sulfato, ou também chamada de “respiração do sulfato”, é um tipo de metabolismo essencialmente oxidativo, em condições de anaerobiose.

O íon sulfato age como um agente oxidante para a assimilação da matéria orgânica, podendo considerar como análogo ao oxigênio na respiração aeróbia. De modo que, somente uma pequena quantidade do enxofre é assimilada pelo organismo, sendo sua grande maioria liberada no ambiente como íon sulfeto.

Nas reações bioquímicas que ocorrem durante o metabolismo das BRS, tem-se a geração da molécula de ATP pelo catabolismo do substrato orgânico, enquanto que uma molécula de ATP é consumida na redução do íon sulfato, que pode ser observado na Figura 2. Se somente estas reações ocorressem não haveria crescimento do microrganismo. Por isso, o microrganismo conta com a cadeia respiratória para o transporte de elétrons e para gerar energia (POSTGATE, 1984; MADIGAN, 2004).

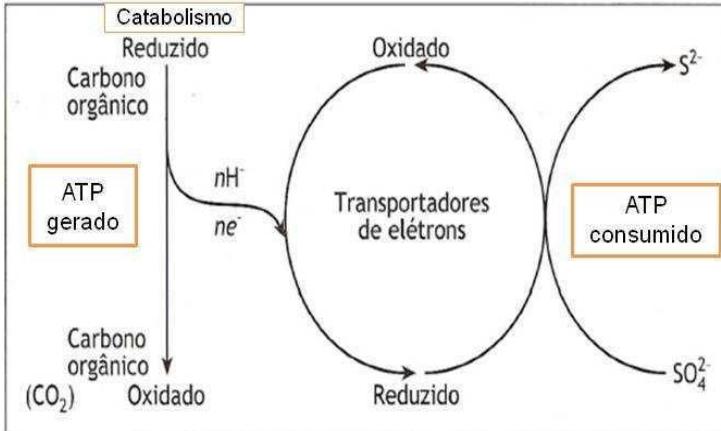


Figura 2: Representação simplificada do metabolismo das BRS. O carbono orgânico entra como doador de elétrons na redução dos íons sulfato. Modificado de Videla (2003).

3.7 BRS e a biocorrosão

A corrosão causa um dispêndio de recursos bastante considerável, sendo que 34 % dos danos devido à corrosão, numa companhia de petróleo, são relacionados com microrganismos (JACK *et al.*, 1992). A biocorrosão é a maior fonte de problemas e falhas estruturais que afetam uma gama de indústrias, incluindo a petrolífera. As perdas econômicas causadas pela corrosão incluem a substituição de peças e equipamentos corroídos, a aplicação e manutenção de métodos de prevenção e controle de corrosão (VIDELA, 2003).

Na indústria do petróleo, a corrosão diferencia-se das demais devido à formação de gás sulfídrico, já que foi constatada a existência das BRS nos reservatórios de petróleo, causando danos nos diferentes tipos de peças metálicas, incluindo os equipamentos nos distintos setores do processo de extração do petróleo, como os tanques de separação de óleo (MIRANDA *et al.*, 2006), pontes, cais, plataformas e tubulações (DUAN *et al.*, 2001).

Os microrganismos participam diretamente da corrosão, causando a dissolução do metal, ou indiretamente, através do seu metabolismo. Este processo recebe o nome de Corrosão Microbiologicamente Induzida (CMI) (MANSFELD, 2007). De acordo com Beech & Gailard (1999), estudos realizados em 1930 confirmavam a participação das

BRS na corrosão de vários metais. Sendo que estas espécies são as principais responsáveis por este fenômeno, visto que, diferencia-se das demais espécies microbianas devido ao H_2S formado (KUANG *et al.*, 2007).

Na Figura 3 pode-se observar um esquema alusivo à corrosão causada pela ação do metabolismo das BRS aos metais, uma vez que o H_2S (produto do metabolismo das BRS) tem uma grande afinidade por metais, reagindo com o ferro (Fe^{+2}) e formando FeS .

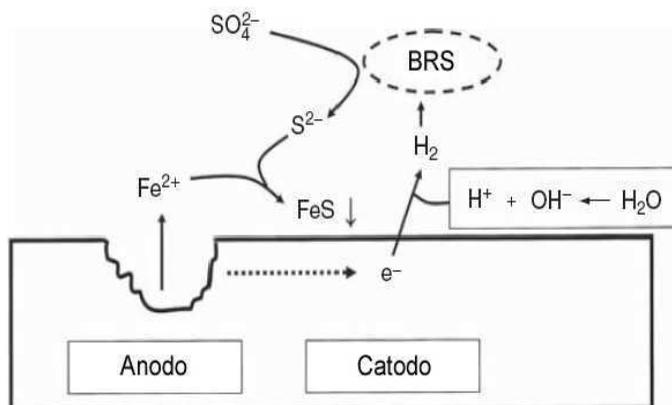


Figura 3: Esquema da corrosão do aço por BRS em reservatório de petróleo contendo água do mar, segundo Barton e Fauque (2009).

O mecanismo visto na Figura 3 pode ser chamado de Despolarização Catódica (ALLER *et al.*, 1991), o qual assume que as BRS removem hidrogênio (produto da dissociação da água) da superfície metálica e o utilizam para reduzir sulfato a sulfeto, causando a despolarização (MANSFELD, 2007).

Esta capacidade das BRS de causar a corrosão torna fundamental a definição de estratégias com o propósito de possíveis ações para o seu controle ou prevenção. Isso tem levado muitos pesquisadores a investigarem medidas mitigadoras para a corrosão.

3.8 Remediação e controle do souring

Os impactos causados pela acidificação dos reservatórios de petróleo têm levado à investigação de medidas, de modo a remediar e/ou

controlar a corrosão microbiologicamente induzida (CMI). Na sequência estão descritas algumas destas técnicas.

3.8.1 Uso de biocidas

O biocida geralmente empregado é o sulfato de tetraquishidroximetil fosfônio (THPS), o qual foi aplicado com sucesso no campo de Skjold (Mærsk Olie og Gas AS, Dinamarca) (LARSEN, 2004).

Entretanto, segundo Maxwell (2005), o tratamento com biocidas em alguns campos de petróleo, não tiveram êxito devido ao biocida não ter atingido as áreas onde as BRS estavam ativas ou à quantidade de biocida dosada foi insuficiente. A eficácia do biocida está diretamente relacionada ao seu caráter extremamente reativo, que acaba resultando na sua rápida inativação dentro do reservatório (HITZMAN, 1998). Além do mais, há a possibilidade de levar ao surgimento de linhagens de BRS resistentes aos biocidas (HUBERT *et al.*, 2007).

Assim, é necessária uma alta quantidade do produto para alcançar resultados mais eficientes (HITZMAN, 1998), acarretando em custos elevados e baixa eficiência alcançada (LENS, 1995).

3.8.2 Uso de Nitrato

Recentemente, vários pesquisadores têm usado nitrato para o controle da produção de H₂S por BRS (NEMATI *et al.*, 2001a; DAVIDOVA *et al.*, 2001). A tecnologia da exclusão biocompetitiva, como é chamada a técnica de adição de nitrato nos reservatórios de petróleo, permite estimular seletivamente a microbiota presente nos sistemas de injeção de água do mar em reservatórios de petróleo (HITZMAN *et al.*, 1998).

Quando nitrato é adicionado, há o estímulo de outro grupo de bactérias, as Bactérias Redutoras de Nitrato (BRN). Estas são microrganismos anaeróbios facultativos que usam o nitrato como aceptor final de elétrons e crescem na presença de oxigênio (GARBOSSA, 2003). Com o nitrato no meio, ocorre a competição entre as BRS e as BRN por doadores de elétrons comuns, que resulta na exclusão competitiva das BRS (DAVIDOVA *et al.*, 2001). A aplicação de nitrato assegura a atividade das bactérias redutoras de nitrato (BRN), uma vez que a redução deste permite aos microrganismos um ganho energético maior do que a redução de sulfato. Além de que, algumas

BRS podem alterar seu metabolismo energético, reduzindo nitrato em vez de sulfato (HUBERT *et al.*, 2005).

A produção biológica de sulfeto de hidrogênio ocorre em potencial redox abaixo de -100 mV, que com a presença dos intermediários da redução do nitrato, como óxido nitroso e óxido nítrico, promove o aumento do potencial redox para níveis acima daquele, conseqüentemente ocorre a inibição do crescimento das BRS (GREENE *et al.*, 2003).

Sendo assim, a presença de nitrato no sistema estimula o crescimento das BRN, que em maior concentração podem competir mais intensamente por fontes de carbono e nutrientes, dificultando o crescimento das BRS, de tal modo que, mesmo havendo a presença de sulfato e nitrato, este será preferencialmente consumido. Em outro mecanismo, bactérias oxidadoras de sulfeto e redutoras de nitrato ou nitrito (BOS-RN) usam o nitrato ou o nitrito para reoxidar o sulfeto a enxofre elementar e sulfato, criando um ciclo de enxofre envolvendo BOS-RN e BRS que resulta na remoção de sulfeto (HUBERT *et al.*, 2003).

Contudo, o controle do *souring* com nitrato está condicionado ao custo, em especial ao modo de aplicação, uma vez que poderá ser necessária a adição de sais de fósforo ou potássio e/ou biomassa exógena, a fim de garantir a eficácia do processo biológico. Ademais, os intermediários da redução do nitrato, particularmente o nitrito, acarreta no risco de corrosão metálica (NEMATI *et al.*, 2001; HUBERT *et al.*, 2005; LENS *et al.*, 1995).

3.8.3 Remoção de sulfato (dessulfatação) da água do mar

Eliminar o sulfato da água de injeção é outra opção para controlar a atividade das BRS (BAKKE *et al.*, 1992). A remoção de sulfato da água do mar, denominada de dessulfatação, pelo processo de nanofiltração tem sido empregada como alternativa de controle do *souring*.

Historicamente, unidades de remoção de sulfato em série eram capazes de reduzir a concentração de sulfato para aproximadamente 100 mg.L⁻¹. Com a melhoria na tecnologia de membranas de nanofiltração, atualmente é possível diminuir a concentração de sulfato para 20 a 40 mg.L⁻¹. Entretanto, o método torna-se inviável pelos custos e tempo de implantação. Logo, para uso em *offshore* o efeito é restrito (MAXWEL, 2005).

3.8.4 Peróxido de Magnésio (MgO₂): Nova alternativa para o controle do souring

Ainda há poucas tecnologias que previnem o *souring* e as que existem apresentam sucesso limitado (LARSEN, 2002), deste modo existe a necessidade de investigar alternativas para essa finalidade.

Compostos sólidos tal como percarbonato de sódio, peróxido de cálcio e peróxido de magnésio tem se tornado útil como fonte de liberação de O₂. Estes compostos podem ser depositados onde é necessária uma liberação de O₂ contínua em solos ou sistemas de água subterrânea (DAVIS-HOOVER *et al.*, 1991; DAVIS *et al.*, 1995).

Peróxidos de cálcio ou de magnésio podem ser injetados em águas subterrâneas de várias maneiras usando poços ou por injeção direta por *push-point* (tecnologia em aquífero para fazer contato com a água subterrânea) (ODENCRANTZ *et al.*, 1996).

O peróxido de magnésio é um composto inorgânico que além de ser usado na remediação de água subterrânea utiliza-se, também, na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos (REGENESIS, 2012), sendo um método viável para prevenção da produção de H₂S. Entretanto, o uso do peróxido de magnésio (MgO₂) é uma alternativa nova e pouco descrita na literatura para o controle do CMI (CHANG *et al.*, 2008; SOUZA, 2009).

Este composto, também chamado de oxidante sólido, é insolúvel em água (constante de solubilidade igual a $9,8 \cdot 10^{-9}$) e, quando em contato com esta (vide Equação 4), reage produzindo hidróxido de magnésio (KOENIGSBERG & SANDEFUR, 1999; REGENESIS, 2012), também insolúvel em água (9 mg.L⁻¹ a 18 °C), e liberando oxigênio gradualmente ao longo do tempo (WHITE *et al.*, 1999), tornando-se uma alternativa para evitar o *souring*.

Farone *et al.* (1996) descreveram que a conversão do peróxido de magnésio em oxigênio e hidróxido de magnésio ocorre em uma única reação, segundo a Equação 4, inclusive Schmidtke *et al.* (1999) descreveram que peróxido de hidrogênio não é um intermediário da reação de conversão do MgO₂ na água.



O *Oxygen Release Compound* (ORC[®]) é um composto em pó produzido por *Regenesis Bioremediation Products*, cuja formulação patenteada contém peróxido de magnésio intercalado com moléculas de fosfato (KOENIGSBERG *et al.*, 1999; SCHMIDTKE *et al.*, 1999), que

quando hidratado resulta na liberação de oxigênio puro de maneira controlada e de longa duração. O termo “intercalado” refere-se à maneira pela qual o fosfato permeia na estrutura dos cristais do peróxido (KOENIGSBERG & SANDEFUR, 1999).

Esta característica retarda a reação de liberação do oxigênio, aumentando significativamente a duração da reação. A intercalação de fosfato também evita a ocorrência de um fenômeno chamado de “travamento de oxigênio”. Quando soluções de peróxido não intercaladas com fosfatos reagem com a água, uma camada de hidróxido de magnésio se forma em torno dos cristais, dificultando a hidratação dos mesmos de maneira que o oxigênio disponível possa ser liberado. A intercalação de fosfato do ORC[®] mantém os cristais “abertos”, eliminando o “travamento” e contribuindo para a liberação contínua do oxigênio (REGENESIS, 2012).

Segundo Chang *et al.* (2008), a adição do MgO₂ nos reservatórios de petróleo traz vantagens para evitar o *souring*, que são:

- O aumento do potencial redox, assim diminuindo a produção de sulfeto;
- O aumento do pH, causando a inibição das BRS;

A liberação do oxigênio no reservatório de petróleo atuaria através de dois mecanismos, que inclui a remoção química e biológica do sulfeto:

- Um é abiótico:
 - O oxigênio promove a oxidação do sulfeto a sulfato;
 - A concentração de sulfeto, também, é reduzida devido a formação de precipitado com metais em pH alto, por causa da entrada gradual do peróxido de magnésio;
- Outro biótico:
 - Oxigênio dissolvido é capaz de promover a oxidação do sulfeto para sulfato pelas bactérias oxidadoras de enxofre;
 - A liberação de oxigênio torna o meio aeróbio, capaz de inibir a atividade das BRS não gerando sulfeto, pois estas são estritamente anaeróbias (TANG *et al.*, 2009).

O ambiente no poço de petróleo seria modificado com o emprego do peróxido de magnésio tornando o meio aeróbio e alterando as reações

bioquímicas das bactérias redutoras de sulfato (BRS) e das bactérias oxidadoras de enxofre (BOS).

Um esquema geral e simplificado da ação dos microrganismos posterior a aplicação do MgO_2 , relativos ao *souring* em poços de petróleo em *offshore* é mostrado na Figura 4.

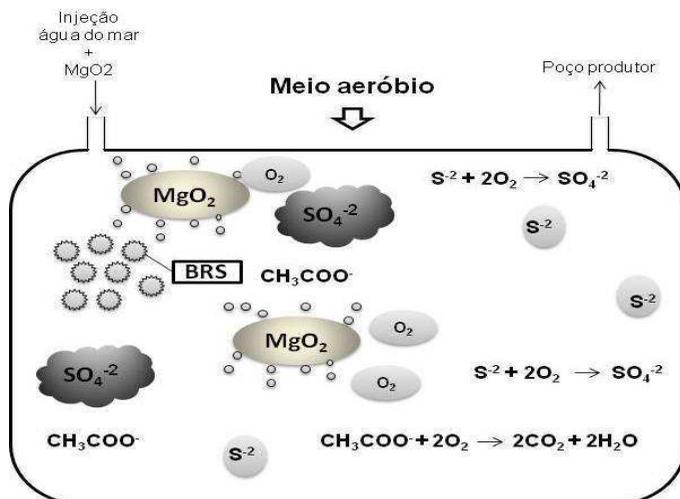


Figura 4: Representação do poço de petróleo em campos marítimos posterior a aplicação do peróxido de magnésio tornando, pontualmente, o meio aeróbio.

Como pode ser visto na Figura 4, ocorre a oxidação do sulfeto pelo O_2 formando sulfato. Segundo US Environmental Protection Agency (US EPA, 1992), o uso de O_2 puro como método para controlar o sulfeto é particularmente vantajoso, devido à melhor dissolução do O_2 .

Os dois mecanismos supracitados foram observados nos estudos de Chang *et al.* (2007), quando testaram este peróxido. Os autores investigaram a velocidade de liberação do oxigênio da fase sólida do MgO_2 , em ambiente abiótico e biótico (enriquecido com BRS). Após uma série de testes em batelada os autores concluíram que 4 g.L^{-1} de MgO_2 pode ser capaz de inibir a formação de H_2S por mais de 40 dias em um ambiente enriquecido de BRS, já que a liberação de O_2 foi lenta.

Pouco se conhece sobre a cinética da liberação de oxigênio do $ORC^{\text{®}}$. A velocidade de liberação de oxigênio é uma informação essencial para projetar o aplicação do $ORC^{\text{®}}$ em locais contaminados. Se a liberação de oxigênio for baixa, a oxidação do contaminante pode ser incompleta. Se a liberação for muito rápida, causando concentrações de

oxigênio em excesso, diminui o tempo de vida do composto e, assim, aumentam os custos (SCHÄFER *et al.*, 2006).

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) também é um oxidante que foi utilizado no controle do *souring*, cuja decomposição forma oxigênio molecular e água (TOMAR e ABDULLAH, 1994). Essa aplicação, porém, deve ser feita em concentrações menores que 1000 mg.L^{-1} , pois em altas concentrações o H_2O_2 é tóxico e há uma potencialização do poder bactericida do mesmo (WHITE *et al.*, 1998). Dessa forma, o H_2O_2 pode efetivamente promover a biodegradação dos contaminantes, mas o mesmo pode ser degradado por metais e substâncias húmicas do solo, que resulta na rápida exaustão da fonte de oxigênio (REGENESIS, 2012).

3.8.4.1 Transferência de oxigênio de um oxidante sólido

Segundo Koenigsberg & Randall (2012), o O_2 na matriz cristalina do ORC[®] está representado pela Figura 5.

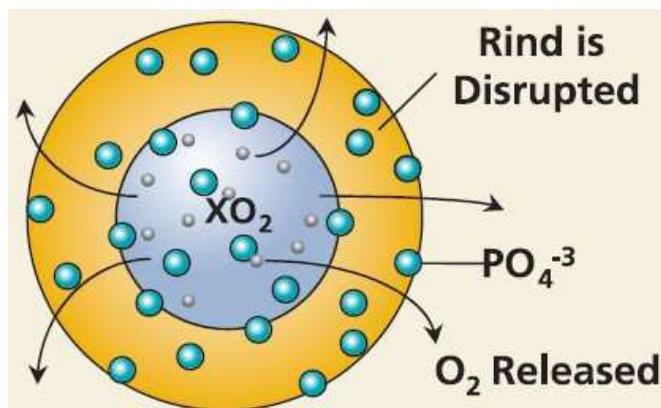


Figura 5: Matriz cristalina de um oxidante sólido formado por MgO_2 . Onde X representa o magnésio (Mg), os círculos verdes o fosfato (PO_4^{-3}) e o círculo maior amarelo corresponde a um envolto (“casca”) ao MgO_2 (KOENIGSBERG & RANDALL 2012).

Desta maneira, para ocorrer a transferência do O_2 da matriz cristalina de um produto que contém MgO_2 em sua formulação até alcançar o meio líquido num reator, com água do mar e este oxidante sólido disperso no meio (sólido-líquido), imagina-se que o oxigênio precisa percorrer um certo caminho onde podem existir até seis tipos de

resistência ao transporte. O meio sólido-líquido é composto por: água, pó (oxidante sólido), metais dissociados e íons solubilizados.

A Figura 6 ilustra as resistências à transferência de oxigênio do meio sólido até a dissolução na água do mar.

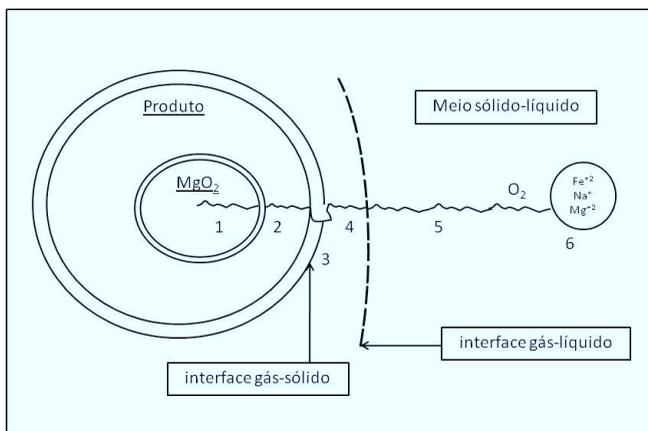


Figura 6: Representação das resistências associadas à transferência de oxigênio do meio gasoso até o meio sólido-líquido. Adaptada de Schmidell (2001).

A transferência do O_2 , conforme Figura 6, pode ser dividida em 3 situações distintas. A primeira refere-se à dissolução do O_2 do produto sólido para o líquido, a segunda à difusão do O_2 no meio sólido-líquido e, por fim, o consumo do O_2 .

A resistência 1 trata-se do desprendimento do O_2 do MgO_2 , devido a película sólida estagnada, isto é, a difusão no MgO_2 ; em seguida tem-se a difusão nos demais constituintes do produto (2); a resistência 3 ocorre na interface gás-sólido; a 4 acontece na película líquida estagnada ao redor da bolha de gás; (5) corresponde a difusão do O_2 no meio; e por fim a resistência que devido ao consumo do O_2 pela oxidação dos metais presentes na água do mar (SCHÄFER *et al.*, 2006).

Do ponto de vista da solubilidade do O_2 , este elemento é pouco solúvel em água, pois a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) a concentração de saturação é de apenas $8,1\text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, quando em equilíbrio com o ar atmosférico, pressão parcial de oxigênio de $0,209\text{ atm}$ (SCHMIDELL, 2001). Na Tabela 1 estão apresentados os valores de oxigênio dissolvido na saturação em diferentes condições de temperatura e concentração de sais dissolvidos no meio.

Tabela 1: Valores da concentração de oxigênio dissolvido na saturação em diferentes condições.

Temp. (°C)	Conc. NaCl (M)	P. parcial O ₂ (atm)	Conc. O ₂ na sat. (mg.L ⁻¹)	Cte. Henry (mg.L ⁻¹ .atm ⁻¹)
25	----	0,209	8,10	38,8
35	----	0,209	6,99	33,4
25	----	1,0	40,3	40,3
25	0,5	1,0	34,2	34,2
25	1,0	1,0	28,5	28,5
25	2,0	1,0	22,7	22,7

Fonte: Schmidell, 2001.

Portanto, de posse da Tabela 1, a concentração de O₂ na saturação diminui à medida que aumenta a temperatura do sistema ou a concentração de sais dissolvidos. Ademais, aquela aumenta à proporção que aumenta a pressão parcial de O₂. Com a adição de um oxidante sólido composto por MgO₂ em água a pressão parcial de 1 atm poderia ser atingida, uma vez que O₂ puro está sendo liberado do produto.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia desta pesquisa está disposta em duas etapas: a primeira corresponde a ensaios desenvolvidos com peróxidos de magnésio de diferentes fabricantes, sem a presença de microrganismos (etapa abiótica), enquanto que a segunda se refere aos ensaios com MgO_2 e bactérias redutoras de sulfato (BRS), isto é, em condições bióticas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.1 Etapa 1: Ensaios em condições abióticas

Os experimentos foram conduzidos em reatores de diferentes volumes para avaliar a velocidade de liberação de oxigênio do MgO_2 em diferentes condições. Inicialmente, a liberação de oxigênio foi observada em um reator, cuja identificação foi: Reator – Coluna Peróxido (RCP) (ensaios preliminares), representado por uma proveta, conforme técnica proposta por Chang *et al.* (2007). Posteriormente, fez-se o uso de outros reatores identificados como: Reator – Erlenmeyer (RE), pois foi desenvolvido em erlenmeyeres.

A capacidade de liberação de O_2 foi investigada pela reação do O_2 com sulfito de sódio na água do mar.

4.1.1 Reatores – Erlenmeyer (RE)

Após os ensaios preliminares com os reatores coluna fez-se o uso de outra configuração de reator, com o intuito de obter-se um sistema completamente fechado. O tipo de reator utilizado foi um erlenmeyer adaptado com 3 aberturas. A sonda do oxímetro, o eletrodo do pHmetro e um amostrador estavam inseridos nestas aberturas. Na Figura 7 pode ser visualizada esta configuração.

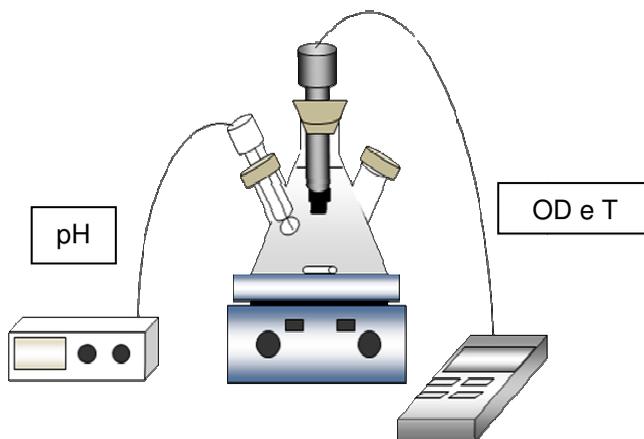


Figura 7: Configuração dos reatores erlenmeyer (RE) utilizados nos experimentos.

Com o intuito de investigar o comportamento de diferentes oxidantes sólidos, que contém peróxido de magnésio em sua composição, fez-se o uso de 3 reatores erlenmeyer, os quais foram identificados como RE1, RE2 e RE3.

Os sistemas foram preparados e conduzidos, conforme a Figura 8, onde da esquerda para direita estão o RE1, RE2 e RE3, respectivamente, todos com os devidos equipamentos de medição instalados (oxímetro e pHmetro), assim como, os amostradores, que correspondem às seringas.



Figura 8: Reatores em escala de bancada no laboratório.

Os reatores, representados na Figura 8, foram confeccionados para o presente estudo, cujos volumes totais são diferentes. Desta forma, o volume do meio gasoso foi fixado variando o volume de meio líquido a ser adicionado a cada um deles, conforme pode ser visto na Tabela 2, onde estão apresentados os volumes: total de cada frasco (V_T), do meio líquido (V_L) e do meio gasoso (*headspace*) (V_H).

Tabela 2: Volumes dos reatores erlenmeyeres.

Reatores	VOLUMES DOS FRASCOS (mL)		
	V_T	V_L	V_H
RE1	350	327	23
RE2	345	322	23
RE3	1074	1051	23

Em cada reator – erlenmeyer (RE) foi investigada a velocidade de liberação de oxigênio de 3 diferentes fabricantes de peróxido de magnésio.

4.1.1.1 Peróxido de magnésio (MgO₂) empregado nos reatores RE

Para esta configuração de reator foram aplicados outros produtos contendo peróxido de magnésio, distintos do que foi utilizado no RCP, para avaliar a velocidade de liberação de oxigênio e o pH, quando reagindo com a água do mar. O produto sintetizado pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), aplicado ao RCP nos ensaios preliminares, denominado UFPR-1, foi otimizado pela mesma com a inserção de íons fosfato na composição do produto com vistas a obter um produto com maior capacidade de tamponamento. Este novo produto, denominado UFPR-2, foi aplicado nessa nova configuração de reator.

Assim, fez-se o uso de 3 diferentes produtos contendo peróxido de magnésio avaliados nos distintos reatores, identificados como RE1, RE2 e RE3: o *Oxygen Release Compound* (ORC[®]) da marca *Regenesis*, o produto otimizado da UFPR, contendo na sua formulação íons fosfato, identificado como UFPR-2 e o reagente da marca Sigma-Aldrich.

Na Tabela 3 pode-se verificar a concentração de MgO₂ em cada um dos produtos.

Tabela 3: Concentrações de MgO₂, informadas pelo fabricante, nos distintos produtos que foram aplicados aos reatores RE.

PRODUTO	CONCENTRAÇÃO DE MgO₂ (%)
ORC [®]	36
UFPR-2	21
SIGMA	26

Sendo assim, conforme a Equação 4, se obtém o percentual de oxigênio ativo nos produtos do presente estudo.



4.1.1.2 Operação dos reatores RE

Aos reatores foi adicionado água do mar sintética, cuja composição iônica é baseada em informação cedida pela empresa PETROBRAS, a qual está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição da água do mar sintética.

Compostos	Concentração (g.L ⁻¹)
KH ₂ PO ₄	0,088
Na ₂ SO ₄	4,408
NaCl	24,861
MgCl ₂ .6H ₂ O	9,786
KCl	0,82
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,588
NaHCO ₃	0,198
KBr	0,076
KI	0,013
FeSO ₄ .7 H ₂ O	0,025
SrCl ₂ .6H ₂ O	0,03

Nesta composição, tem-se 31 mmolSO₄⁻², este está na forma de Na₂SO₄ (Massa Molar = 142 g.mol⁻¹). Esta adição de água do mar foi realizada até que o volume de *headspace* atingisse 23 mL. Após esta adição, fluiu-se gás argônio até a completa exaustão do O₂. Isto foi realizado tanto no meio líquido, quanto no *headspace*. Este procedimento foi monitorado simultaneamente com medições do oxigênio dissolvido (OD) com auxílio do oxímetro modelo Hach HQ30d, que pode dar suporte para o conhecimento do momento de parar a introdução de argônio. Geralmente, o tempo despendido para esta atividade foi de 10 min. Logo após, foi adicionado o oxidante sólido (produto composto de MgO₂) em cada reator, sendo que a concentração empregada está relacionada com a Fase do ensaio determinada no planejamento experimental (Tabela 6).

Na solução de água do mar ainda foi adicionada solução de micronutrientes proposta por Myhr *et al.* (2002), específica para o crescimento das Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), que pode ser verificado na Tabela 5.

Tabela 5: Composição da solução de elementos traço (MYHR et al., 2002) contida na água do mar.

Compostos	Concentração (g.L⁻¹)
CuSO ₄ .5H ₂ O	5
H ₃ BO ₃	10
MnSO ₄ .5H ₂ O	10
ZnSO ₄ .7H ₂ O	70
MoO ₃	10

Este meio representado pela água do mar e micronutrientes foi preparado a fim de representar o meio de cultivo empregado nos biorreatores em operação no LTBR, correspondente ao cultivo com BRS.

A temperatura da água foi mantida a 35 °C com o auxílio de uma placa de aquecimento. Esta temperatura é definida como ideal para o crescimento das Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS). O pH final do meio ficou na faixa de 7,8 - 8. Ademais, a agitação dos reatores foi mantida constante através de agitador magnético em 750 rpm.

Os reatores foram fechados com tampas de borracha e selados com fita auto-fusão da marca 3M, a qual evita a entrada de O₂ do ar atmosférico. O acompanhamento dos ensaios foi realizado através da medição do pH e oxigênio dissolvido (OD) a cada 15 min, através do eletrodo de pH e sonda do oxímetro inseridos e fixados nos reatores, destarte evitava a transferência de oxigênio por meio da superfície do líquido.

Quando a concentração de oxigênio na água do mar apresentava valores praticamente constantes e, portanto, em equilíbrio com o gás no *headspace*, adicionou-se sulfito de sódio (Na₂SO₃) para exaurir esse oxigênio dissolvido. Neste caso, não foi necessária a adição do sulfato de cobre, o qual é o catalisador desta reação (SCHMIDELL, 2001), juntamente com o sulfito de sódio, pois esta substância está na composição da solução de elementos traços proposto por Myhr *et al.* (2002) (vide Tabela 5).

A quantidade de Na₂SO₃ adicionada aos reatores foi suficiente para eliminar o oxigênio dissolvido no meio (conforme estequiometria da reação), em cada instante que a concentração de O₂ atingia valores máximos, e mais uma quantidade em excesso. Logo, a quantidade de oxigênio que segue sendo liberada pelo peróxido é consumida pelo

sulfito adicionado em excesso, a qual pode ser estimada pela estequiometria da reação em um curto intervalo de tempo. Desta forma, tem-se a velocidade de liberação do oxigênio do produto em questão.

Os ensaios foram realizados conforme planejamento experimental, apresentado na Tabela 6. Os mesmos foram divididos em fases, onde foi aplicada uma concentração distinta dos produtos.

Tabela 6: Matriz experimental dos ensaios da etapa abiótica com reatores erlenmeyer.

FASES	Nº do ENSAIO	REATORES	PRODUTOS EMPREGADOS	CONCENTRAÇÃO APLICADA (g.L⁻¹)
A	1	RE1	ORC [®]	10
B	2	RE1	ORC [®]	4
	3	RE2	UFPR-2	
	4	RE3	SIGMA	
C	5	RE1	ORC [®]	4
	6	RE2	UFPR-2	
	7	RE3	SIGMA	
D	8	RE1	ORC [®]	0,4
	9	RE2	UFPR-2	
	10	RE3	SIGMA	
E	11	RE1	ORC [®]	0,4
	12	RE2	UFPR-2	
	13	RE3	SIGMA	
F	14	RE1	ORC [®]	10
	15	RE2	UFPR-2	
	16	RE3	SIGMA	

O ensaio na Fase A refere-se a um experimento preliminar, no qual não foi adicionado sulfito de sódio. Com base na viabilidade observada neste ensaio partiu-se para as demais Fases. Na Fase B os ensaios procederam sem a correção do pH intermitente. Nas demais Fases manteve-se o pH na faixa de 7,8 - 8. Necessariamente foi

realizada a correção do pH, com a adição de ácido clorídrico (HCl) 10 %.

A duração do experimento de cada reator numa determinada Fase dependeu do tempo de resposta para obter-se um diagnóstico do comportamento da liberação de O₂ dos distintos oxidantes sólidos (ORC[®], UFPR-2 e SIGMA).

Mesmo que os produtos apresentem diferentes concentrações de MgO₂ na sua composição (vide Tabela 3), optou-se por adicionar a mesma concentração de produto aos reatores, visto que se desejava identificar e comparar numa mesma concentração de oxidante sólido a capacidade que os mesmos possuem de liberar o O₂ em sua composição.

4.1.2 Procedimentos de Cálculos da Fase Abiótica

A seguir está descrito a proposta de metodologia para os cálculos do presente trabalho.

4.1.2.1 Pressão total no sistema

A pressão total no sistema é definida segundo a Equação 5.

$$P_T = P_{Arg} + P_{O_2} \quad (5)$$

Onde: P_T: pressão total no sistema (atm);

P_{Arg}: pressão parcial de argônio (atm);

P_{O₂}: pressão parcial de O₂ na fase gasosa (atm).

Pode-se considerar a pressão de argônio (P_{Arg}) igual a pressão atmosférica (P_{atm} = 1 atm), uma vez que antes de adicionar o peróxido fez-se fluir argônio, a fim de eliminar o oxigênio dissolvido no líquido, assim como eliminar o ar da superfície (*headspace*).

4.1.2.2 Massa de O₂ liberada

Para evitar um aumento excessivo da pressão na cabeça do reator, um volume de *headspace* foi deixado. Assim, a transferência de oxigênio, nesses reatores, ocasionada pela adição do peróxido de magnésio na água do mar, acontece para as fases: líquida e gasosa, conforme pode ser visualizado na Figura 9.

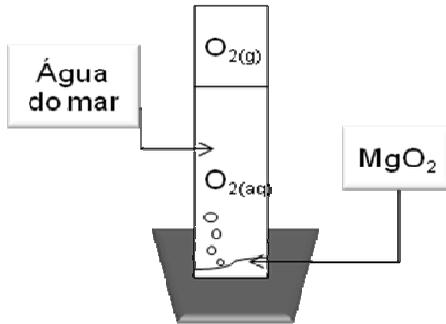


Figura 9: As formas do oxigênio ($O_{2(aq)}$ e $O_{2(g)}$) no sistema proposto.

A massa de O_2 liberada para as fases líquida e gasosa (*headspace*) é aquela em que ocorre durante um ciclo completo, definido como o período pelo qual se verifica, após a adição do MgO_2 , o aumento da concentração de O_2 , até atingir um patamar definindo uma concentração máxima nas condições do experimento. A seguir adiciona-se um dado volume conhecido de uma solução de sulfito de sódio de concentração conhecida, para a obtenção da concentração de oxigênio nula, além de um excesso de sulfito para permitir certo período de tempo em que essa concentração permanece nula. Dessa forma, calcula-se a velocidade de liberação de O_2 neste período.

O esboço do resultado encontrado nos erlenmeyers, está apresentado na Figura 10, aqui colocada a fim de facilitar a compreensão dos cálculos que serão descritos a seguir. Espera-se que, com o decorrer do tempo neste tipo de ensaio, distintos ciclos venham acontecer.

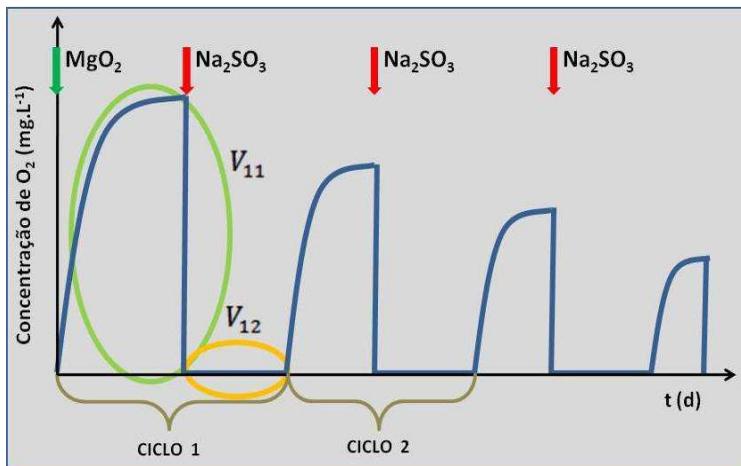


Figura 10: Representação dos ciclos para observação da liberação de O₂.

Tomando-se como referência o ciclo 1, visualizado na Figura 10, a massa de O₂ que é liberada pelo MgO₂ pode ser determinada, conforme a Equação 6.

$$M_1 = M_{11} + M_{12} \quad (6)$$

Onde: M_1 : massa de O₂ total liberada durante todo ciclo 1 (mg);

M_{11} : massa de O₂ liberada durante a 1^a etapa do ciclo 1 (mg) (círculo verde na Figura 10);

M_{12} : massa de O₂ liberada durante a 2^a etapa do ciclo 1, no período em que a concentração permanece no valor zero (mg) (círculo laranja na Figura 10);

A massa de O₂ liberada durante a 1^a etapa do ciclo 1 leva em consideração a massa de O₂ no líquido e a massa no *headspace*, que está em equilíbrio com o líquido, sendo descrita pela Equação 7.

$$M_{11} = m_{1(L)} + m_{1(g)} \quad (7)$$

Onde: $m_{1(L)}$: massa máxima de O₂ liberada para a fase líquida, durante a 1^a etapa do ciclo 1 (mg) (círculo verde na Figura 10);

$m_{1(g)}$: massa máxima de O₂ liberada para a fase gasosa, durante a 1ª etapa do ciclo 1 (mg) (círculo verde na Figura 10).

A massa máxima de O₂ liberada para a fase líquida, durante a 1ª etapa do ciclo 1, pode ser calculada, segundo a Equação 8.

$$m_{1(L)} = C_{m1} V_L \quad (8)$$

Onde: C_{m1} : concentração máxima de oxigênio atingida no líquido no ciclo 1, fornecida pelo eletrodo de medida (mg.L⁻¹)

V_L : volume de líquido (L)

A massa de O₂ liberada para a fase gasosa, durante a 1ª etapa do ciclo 1, pode ser calculada considerando-se que a concentração de oxigênio no líquido esteja em equilíbrio com a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa, segundo a lei de Henry, indicada na Equação 9.

$$P_{O_2} = \frac{C_{m1}}{H} \quad (9)$$

Onde: H: constante de Henry (mgO₂.L⁻¹.atm⁻¹).

Assumindo que o oxigênio se comporta como um gás ideal e que em cálculos de engenharia, gases a baixas pressões são considerados ideais (Smith & Van Ness, 1996) aplica-se a Equação 10, que representa a Lei dos Gases Ideais, com validade geral para qualquer gás, sendo o volume do *headspace* (V_H) conhecido.

$$P_{O_2} V_H = n_{O_2} RT \quad (10)$$

Onde: V_H : volume ocupado por n moles do gás no *headspace* (L);

n_{O_2} : número de moles do gás O₂ (mol);

R: constante dos gases perfeitos (=0,082 atm.L.K⁻¹.mol⁻¹);

T: temperatura do sistema (K).

Desta forma, a massa de oxigênio na fase gasosa (*headspace*), pode ser calculada pela Equação 11.

$$m_{1(g)} = \frac{C_{ml} V_H MM_{O_2}}{RTH} \quad (11)$$

Onde: $m_{1(g)}$: massa máxima de O_2 liberada para a fase gasosa, durante o aumento da concentração de O_2 no ciclo 1 (mg);
 MM_{O_2} : massa molar do gás O_2 (=32 g.mol⁻¹).

Por fim, a massa de O_2 liberada durante a 1ª etapa do ciclo 1 fica descrita pela Equação 12, após a substituição das Equações 8 e 11 na Equação 7.

$$M_{11} = C_{ml} V_L + \frac{C_{ml} V_H MM_{O_2}}{RTH} \quad (12)$$

A massa de O_2 liberada durante a 2ª etapa do ciclo 1, no período em que a concentração permanece no valor zero (círculo laranja na Figura 10), determina-se pelo método sulfito, visto que fez-se adição de sulfito de sódio para consumir o oxigênio dissolvido.

Assim, para encontrar a massa de O_2 liberada durante a 2ª etapa do ciclo 1 é necessário conhecer a massa de oxigênio liberada para o consumo do excedente de sulfito adicionado, no ciclo 1, que é realizado embasado na estequiometria da reação de oxidação do sulfito de sódio (Na_2SO_3) a sulfato de sódio (Na_2SO_4) pelo oxigênio, que pode ser visto através Equação 13.



Pela estequiometria, e conhecendo a massa de O_2 liberada durante a 1ª etapa do ciclo 1 (círculo verde na Figura 10), vide Equação 12, calcula-se a quantidade necessária de Na_2SO_3 (m_{S_1}) para eliminar esse oxigênio, supondo uma reação instantânea, através da Equação 14.

$$m_{S_1} = \frac{M_{11} MM_S}{1/2 MM_{O_2}} \quad (14)$$

Onde: m_{S_1} : massa de Na_2SO_3 para eliminar a concentração de O_2 nas fases líquida e gasosa, no ciclo 1 (mg);

MM_s : massa molar do sulfito de sódio ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

A seguir o O_2 que segue sendo liberado é consumido pela massa de sulfito adicionada em excesso. Como é conhecida a massa total de sulfito adicionada ao reator, sabe-se quanto sobrou. Na Equação 15 está detalhada esta afirmação.

$$m_{ES_1} = m_{TS} - m_{S_1} \quad (15)$$

Onde: m_{ES_1} : massa de sulfito em excesso no ciclo 1 (mg);

m_{TS} : massa total de sulfito adicionada no ciclo 1 (mg).

Dessa forma, levando em conta a estequiometria supracitada e a Equação 15, encontra-se a massa de oxigênio liberada para o consumo do excedente de sulfito adicionado, no ciclo 1 (Equação 16), que refere-se a massa de O_2 liberada durante a 2ª etapa do ciclo 1, no período em que a concentração permanece no valor zero.

$$M_{12} = \frac{m_{ES_1} 1/2MM_{O_2}}{MM_s} \quad (16)$$

Substituindo-se o valor de m_{ES_1} , dado pela Equação 15, na Equação 16 chega-se a Equação 17.

$$M_{12} = \frac{(m_{TS} - m_{S_1}) 1/2MM_{O_2}}{MM_s} \quad (17)$$

Substituindo na Equação 17, a Equação 14, chega-se a Equação 18.

$$M_{12} = \frac{\left(m_{TS} - \frac{M_{11}MM_s}{1/2MM_{O_2}} \right) 1/2MM_{O_2}}{MM_s} \quad (18)$$

Rearranjando a Equação 18, chega-se na Equação 19.

$$M_{12} = \frac{m_{T_s} 1/2MM_{O_2}}{MM_S} - M_{11} \quad (19)$$

Rearranjando a Equação 19, chega-se na Equação 20.

$$\frac{m_{T_s} 1/2MM_{O_2}}{MM_S} = M_{11} + M_{12} \quad (20)$$

Portanto, através do balanço material para o oxigênio, conforme descrito na Equação 6 e como se considera a estequiometria da reação de oxidação do sulfito de sódio (Equação 13), onde a quantidade total de sulfito adicionada deve consumir a massa total de O₂ liberada num ciclo completo, chega-se à Equação 21 que define a massa de O₂ total liberada durante todo ciclo 1.

$$M_1 = \frac{m_{T_s} 1/2MM_{O_2}}{MM_S} \quad (21)$$

4.1.2.3 Massa potencial de O₂ a ser liberada

A massa total de oxigênio passível de ser liberada por um dado produto, depende da sua formulação. Certamente depende da quantidade de MgO₂ contida no produto, além das demais substâncias presentes. Desta forma, a capacidade teórica de liberação de oxigênio de um dado produto comercial, pode ser calculada através da Equação 22, observada a estequiometria indicada pela Equação 4.

$$m_T = \frac{m_p f_{MgO_2,p} MM_{O_2}}{2MM_{MgO_2}} \quad (22)$$

Onde: m_T : massa total de O₂ a ser liberada (mg);

m_p : massa total de produto (mg);

$f_{MgO_2,p}$: fração de MgO₂ no produto;

MM_{MgO_2} : massa molar do MgO₂ (g.mol⁻¹).

Conforme se definiu ciclo, anteriormente, pode-se calcular a massa potencial de O₂ a ser liberada em um dado ciclo, de acordo com a Equação 23.

$$m_{T,n} = \left(m_T - \sum_{i=1}^{n-1} M_i \right) \quad (23)$$

Onde: $m_{T,n}$: massa de O₂ disponível no ciclo n (mg);

$\sum_{i=1}^{n-1} M_i$: somatório da massa de O₂ liberada nos ciclos

anteriores (mg).

n : número do ciclo;

i : número dos ciclos anteriores a n .

Sendo que, a massa de O₂ liberada, durante todo o ciclo i , segue conforme a Equação 21.

Introduzindo as equações 21 e 22 na Equação 23, pode-se definir o modelo da massa de O₂ disponível no ciclo n , isto é, a massa potencial de O₂ a ser liberada. Assim, chega-se a Equação 24.

$$m_{T,n} = \frac{m_p f_{MgO_2,P} MM_{O_2}}{2MM_{MgO_2}} - \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{m_{TS,i} 1/2MM_{O_2}}{MM_S} \right] \quad (24)$$

Onde: $m_{TS,i}$: massa total de sulfito adicionada no ciclo i (mg).

4.1.2.4 Velocidade de liberação de O₂

Para as primeiras etapas dos diversos ciclos, efetuou-se a determinação das velocidades iniciais de acúmulo de oxigênio no meio (V_{i1}), tendo em vista o comportamento linear da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. Esta determinação foi realizada por regressão linear dos dados obtidos.

Na 2ª etapa do ciclo i , a velocidade de liberação de O₂, durante o qual a concentração de oxigênio dissolvido se mantém no valor zero, é determinada pela Equação 25, levando-se em conta a Equação 16.

$$V_{i2} = \frac{M_{i2}}{\Delta t_{i2}} \quad (25)$$

Onde: V_{i2} : velocidade de liberação de O_2 , durante a 2ª etapa do ciclo i (mg);

Δt_{i2} : tempo para a completa oxidação do sulfito, durante o qual a concentração de oxigênio dissolvido se mantém no valor zero (d).

4.1.2.5 Velocidade específica de liberação de O_2

A velocidade específica de liberação de O_2 é definida pela Equação 26, na qual se considera a velocidade inicial de liberação de O_2 na 1ª etapa de um determinado ciclo i ($V_{i,1}$) e a massa de O_2 total disponível no início do ciclo, conforme a Equação 24, assim, esta Equação 24 aplica-se para encontrar a massa que estará disponível para iniciar um novo ciclo, logo, que irá ser liberada inicialmente na 1ª etapa de um ciclo. Sendo assim, os cálculos da velocidade específica de liberação de O_2 foram desenvolvidos apenas na etapa inicial.

$$V_{e,1} = \frac{V_{i,1}}{m_{T,i}} \quad (26)$$

Onde: $V_{e,1}$: velocidade específica de liberação de O_2 , no ciclo i ($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{gO}_2^{-1}$);

$m_{T,i}$: massa total de O_2 disponível no ciclo i (g);

4.1.2.6 Análise cinética da concentração de oxigênio

Para se determinar a cinética de aumento da concentração de oxigênio, no início do experimento (após a eliminação do oxigênio dissolvido com o argônio), ou após o consumo do sulfito adicionado, fez-se o uso do método dinâmico, em que, partiu-se do instante $t = 0$ e concentração de oxigênio $C = 0$. Com o sinal da sonda registrando continuamente pode-se observar, assim, o aumento da concentração de O_2 até atingir a concentração máxima nas condições do experimento (C_{m1}).

De acordo com Schmidell (2001), em um reator batelada aerado e agitado, o acúmulo de oxigênio dissolvido pode ser descrita pela

Equação 27, que se refere ao balanço de massa do oxigênio nestes reatores, levando em consideração as massas de O₂ nos meios líquido e gasoso, conforme Equação 7 (p. 30).

$$\frac{dC}{dt} = -k_L a(C_{mi} - C) \quad (27)$$

Onde: C: concentração de oxigênio dissolvido no instante t (mg.L⁻¹);

C_{mi}: concentração máxima de oxigênio atingida em um dado ciclo i (mg.L⁻¹);

K_La: coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (d⁻¹);

t: tempo (d).

A integração da Equação 28 fornece:

$$\ln\left(\frac{C_{mi} - C}{C_{mi} - C_0}\right) = -k_L a.t \quad (28)$$

Rearranjando encontra-se o modelo que prediz a concentração de oxigênio, segundo a Equação 29:

$$C = C_{mi} (1 - e^{-k_L a.t}) \quad (29)$$

Finalmente, pode-se determinar o valor de k_La a partir do ajuste da função (29) ao dados experimentais, através do método dos mínimos quadrados não-linear calculado no programa Matlab R2010a, conhecendo-se o valor da máxima concentração de oxigênio dissolvido que se atingiu em um dado ciclo (C_{mi}).

4.1.3 Ensaios adicionais para a caracterização das Velocidades de Liberação de Oxigênio nas diferentes etapas de um ciclo

Foram realizados ensaios adicionais para caracterizar as velocidades de liberação de O₂ na 1^a etapa de um ciclo i+1 e a velocidade de liberação de O₂ na 2^a etapa de um ciclo i, de modo a simular a metodologia aplicada aos experimentos realizados nos reatores RE. Esta caracterização visa obter um melhor entendimento quanto aos

valores encontrados para cada uma, isto é, se são valores distintos ou não.

Os ensaios foram realizados da seguinte maneira: foi adicionado 350 mL de água destilada a um Bécker. Neste era realizada a agitação e manteve-se a temperatura ambiente e constante. Fez-se fluir gás argônio durante 10 min., resultando numa concentração de O_2 nula ($t = 0$; $OD = 0$), a leitura do OD foi realizada com o oxímetro da marca Hach. Posteriormente, interrompeu-se a inserção de argônio no meio e iniciou-se a borbulhar ar atmosférico para que transferisse oxigênio para o meio líquido. A aeração foi realizada através de 1 compressor de ar (Big Air A420), conectado a uma mangueira de silicone e a uma pedra porosa. No intervalo de 5 min era registrado o OD, com auxílio do oxímetro supracitado.

Através do ajuste aos dados experimentais (aumento da concentração de O_2) por regressão linear pode-se determinar a velocidade de transferência de O_2 na água na 1ª etapa (n_{O-1}), correspondente a velocidade de liberação de O_2 na 1ª etapa de um ciclo $i+1$ quando aplicado nos ensaios com o reatores RE. No instante pelo qual a concentração de O_2 atingiu valor máximo e constante fez-se a adição de sulfito de sódio. A quantidade de Na_2SO_3 adicionada foi suficiente para eliminar a concentração de O_2 na água e mais uma quantidade em excesso. Logo, o oxigênio que seguiu sendo transferido pela aeração realizada é consumido pelo sulfito em excesso, de modo que a velocidade de transferência de O_2 na 2ª etapa (n_{O-2}), que representa a velocidade de liberação de O_2 na 2ª etapa de um ciclo i quando aplicado nos ensaios com os reatores RE, pode ser estimada segundo metodologia descrita no item 4.1.2.4 (Equação 25). Este procedimento foi repetido 10 vezes, para que o comparativo entre as grandezas fosse efetivo.

4.1.4 Determinação da concentração de saturação de oxigênio em diferentes condições fluindo O_2 puro

Com o propósito de entender a solubilidade do O_2 na água do mar contendo o ORC[®] dissolvido foram realizados ensaios fluindo O_2 puro (pressão parcial de O_2 igual a 1 atm) sob diferentes condições, a fim de obter um comparativo da concentração de saturação de O_2 em cada cenário descrito a seguir. Deste modo, foram realizados 4 ensaios em erlenmeyeres de 250 mL, sistema aberto, variando a temperatura e o meio líquido.

O ensaio 1 foi realizado a temperatura ambiente (25° C) onde foi adicionado ao erlenmeyer 250 mL de água potável. Nos ensaios 2 e 3 foi adicionado em cada erlenmeyer 250 mL de água do mar e 10 g.L⁻¹ de ORC[®] a temperatura de 25 e 35 °C, respectivamente. Enquanto que, o ensaio 4 foi realizado com o reator RE1 utilizado na Fase A, após o término da cinética nesta Fase, isto é, contendo água do mar e o ORC[®] dissolvido a temperatura de 35 °C. A matriz experimental pode ser observada na Tabela 7.

Tabela 7: Matriz experimental dos ensaios realizados fluindo O₂ puro para determinar a concentração de saturação de O₂.

Ensaios	Condições	Temperatura (°C)
1	Água potável	25
2	Água do mar e ORC [®]	25
3	Água do mar e ORC [®]	35
4	RE1	35

Em cada ensaio, foi borbulhado O₂ puro, através de uma mangueira de silicone com uma pedra porosa na extremidade e conectada ao cilindro de gás oxigênio. Os erlenmeyeres eram agitados com auxílio de placa de agitação e mantidos a temperatura desejada, conforme a Tabela 7. A partir do início do borbulhamento de O₂ puro no meio foi acompanhado o aumento da concentração de oxigênio, por meio de 1 oxímetro modelo Hach HQ30d e fez-se o uso de 1 cronômetro para registrar o tempo dos ensaios. Os ensaios foram finalizados quando num determinado instante a concentração de O₂ no meio atingia uma constância.

4.1.5 Determinação da Constante de Henry (H)

Esta metodologia foi desenvolvida, a fim de encontrar a constante de Henry de cada experimento, já que em cada Fase, da matriz experimental, aplicou-se distintas concentrações dos oxidantes sólidos e de sulfito de sódio, assim como, diferentes quantidades de HCl no decorrer dos ensaios. Portanto, ao término de cada experimento realizou-se esta determinação para dar suporte aos cálculos da massa de O₂ presente no *headspace* dos reatores, conforme Equação 11 (p. 32).

Para o ensaio da Fase A, conforme Matriz Experimental (vide Tabela 6), assumiu-se o valor da constante de Henry para água destilada a temperatura de 35 °C e pressão parcial de oxigênio igual a 0,209 atm ($H = 33,4 \text{ mg.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) (SCHMIDELL, 2001).

Nas demais Fases a constante de Henry foi estimada experimentalmente. Ao final de cada cinética fazia-se um experimento para encontrar o valor da constante de Henry, para todos os reatores RE. Para determinação desta foi empregado o método dinâmico (SCHMIDELL, 2001), o qual consistiu no emprego de um eletrodo específico para a medida da concentração de O_2 em meio líquido.

Inicialmente os reatores foram abertos, e interrompeu-se a agitação. A concentração de O_2 dissolvido, que estava ocorrendo, começou a diminuir, sendo que o sinal da sonda foi registrado continuamente. A seguir, iniciou-se a aeração fluindo ar atmosférico (pressão parcial = 0,209 atm) medindo-se o aumento da concentração de oxigênio dissolvido, passando-se então a registrar o valor da concentração indicado pela sonda até atingir a saturação.

4.2 Etapa 2: Ensaios em condições bióticas

Após os ensaios abióticos, onde o *Oxygen Release Compound* (ORC[®]) foi definido o produto a ser aplicado nesta 2ª etapa, deu-se início a operação dos biorreatores em condições bióticas com bactérias redutoras de sulfato (BRS).

Foram empregados dois reatores erlenmeyres de 250 mL, denominados de biorreator 1 (B1) e biorreator 2 (B2), com apenas 1 abertura, a fim de investigar a reação de redução do sulfato utilizando o lactato ($C_3H_5O_3$) como fonte de carbono para as BRS, segundo a Equação 2 (p. 12), já que essas tem maior afinidade por este doador de elétrons (GOTTSCALK, 1986) e na ausência de luz, proporcionado pelo papel pardo revestindo os biorreatores.

O B1 foi conduzido sem a adição do ORC[®] a fim de ser a referência ao processo de redução de sulfato, denominado controle, e no B2 foi realizada a suplementação do peróxido de magnésio para inibir a redução do sulfato, desta forma pode-se investigar o desempenho do oxidante sólido comparando ambos biorreatores.

Em cada biorreator foi adicionado água do mar, cuja composição segue conforme as Tabelas 4 e 5, e foi empregado um consórcio microbiano enriquecido de bactérias redutoras de sulfato (BRS) isolado de um campo de petróleo *offshore* da empresa Petróleo Brasileiro S.A.

(PETROBRAS), que se encontrava ambientado em um reator em operação no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR/UFSC), onde havia disponibilidade de BRS adaptadas à produção de sulfeto em anaerobiose. O enegrecimento da biomassa era um indicativo da geração de sulfeto devido à precipitação dos metais com o mesmo.

Os biorreatores foram inoculados com aproximadamente 2,5 gSSV.L⁻¹ dessa cultura mista de bactérias, mantidos sob agitação constante de 250 rpm e temperatura ambiente, os mesmos podem ser observados na Figura 11.



Figura 11: Biorreatores B1 (E) e B2 (D) em escala de bancada no laboratório, empregados para o presente estudo biótico.

A condição de anaerobiose foi estabelecida (OD igual à zero) ao fluir gás argônio durante 10 min efetuado no meio. Os biorreatores foram selados com tampa de borracha envolvidas com fita auto-fusão da marca 3M.

Estes reatores foram conduzidos de forma descontínua alimentada, sendo que a alimentação dos substratos foi realizada diariamente. Após a sedimentação da biomassa e o descarte de 50 mL, retornava-se 50 mL de meio (afluente). A concentração aplicada de lactato foi de 2500 mgCH₃CH₂COO⁻.L⁻¹, conforme Chang *et al.* (2007), utilizado como doador de elétrons, enquanto que o sulfato, o aceptor de elétrons, estava presente na água do mar (aproximadamente 1000 mgS-

$\text{SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$). Segundo a Equação 2 (p. 7), a relação molar lactato/sulfato é de 1:2. O pH final ficava na faixa de 7,5 - 8.

Foram determinadas as concentrações de sulfato e sulfeto (em triplicata) presentes no efluente (descarte dos reatores), além do pH e OD, a fim de verificar a atividade das BRS e, conseqüentemente, a geração do sulfeto. A porcentagem de conversão de sulfato foi determinada pela relação entre a concentração de sulfato no efluente e a concentração de sulfato no afluente.

Quando o estado estacionário foi atingido fez-se a adição do ORC[®] no biorreator B2, para inibir a produção de sulfeto pelas BRS em condições de liberação de O_2 (aerobiose). Aplicaram-se sucessivas quantidades de ORC[®]: 4, 10 e $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, até perceber que se concluisse o processo inibitório das BRS, enquanto que no B1 não foi adicionado este produto, pois o mesmo serviu de controle.

Um novo ensaio foi realizado a fim de confirmar a inibição das BRS, procedendo da mesma maneira que nos biorreatores 1 e 2, denominados biorreatores 3 e 4 (B3 e B4), diferindo apenas na concentração celular inoculada, que foi de $0,7 \text{ gSSV} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo que o inóculo foi proveniente do biorreator B1 (controle), após o término dos ensaios com este. Sucessivas aplicações de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ORC[®] foram efetuadas até observar a inibição das BRS.

4.2.1 Cinética da oxidação do sulfeto com MgO_2

A fim de verificar que o O_2 liberado do MgO_2 , também é vantajoso para aplicação num poço de petróleo em *offshore* devido a oxidação do sulfeto, foram conduzidos ensaios em sistema fechado em reator erlenmeyer, conforme a configuração mostrada no item 4.1.2, para verificar a oxidação do sulfeto pelo oxigênio liberado do peróxido de magnésio em temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. O ensaio procedeu-se adicionando ao RE: água do mar, o peróxido de magnésio - ORC[®], numa concentração de $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (menor concentração estudada nas Fases) e solução de sulfeto de sódio, a fim de se ter uma concentração inicial de sulfeto de $21 \text{ mgS} \cdot \text{S}^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$.

A cinética da reação de oxidação do sulfeto foi acompanhada até o consumo total do sulfeto, por um período de 10,6 h, no qual foram realizadas leituras de OD e da concentração de sulfeto, ao longo deste período.

4.3 Métodos analíticos

Nos reatores RE as leituras de pH foram obtidas utilizando os seguintes pHmetros: modelo Quimis Q 400-A e Lutron pH-221. Enquanto que, OD e temperatura foram medidas pelos seguintes oxímetros: Mettler Toledo SevenGo Pro IP67, Hach HQ30d e o Mettler Toledo O₂ 4100e.

4.3.1 Determinação da concentração de sulfato

A concentração de enxofre na forma de sulfato foi determinada pelo método turbidimétrico conforme APHA (2005), com kits analíticos Sulfaver da marca Hach, método 8051, apresentado no manual de análises e procedimentos da companhia Hach. O reagente é adicionado na amostra contendo sulfato, formando sulfato de bário (BaSO₄), um produto esbranquiçado. Para esta análise adiciona-se o conteúdo de um envelope do kit em 25 ml de amostra, agita-se para dissolver o reagente e aguarda-se 5 minutos. Posteriormente, realiza-se a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 450 nm. A concentração de S-SO₄⁻² é determinada através de uma curva padrão. A curva é preparada a partir de amostras diluídas de Na₂SO₄, previamente seco durante 2h a 105 °C. A faixa de leitura do método é de 0 – 30 mg S-SO₄⁻².L⁻¹. O espectrofotômetro utilizado é da marca Hach modelo DR 2010.

4.3.2 Determinação da concentração de sulfeto

A concentração de sulfeto foi determinada pelo método azul de metileno descrita em APHA (2005). Optou-se por utilizar kits analíticos da marca Hach com os reagentes necessários para a análise, método 8131, apresentado no manual de análises e procedimentos da companhia. Para determinar a concentração de sulfeto adicionou-se a 25 ml de amostra 1 ml do reagente “1” e 1 ml do reagente “2” pertencentes ao kit. As amostras foram agitadas e posteriormente deixadas em repouso durante 5 minutos. A adição dos reagentes à amostra contendo sulfeto forma um produto de coloração azul. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 665 nm. A concentração de S-S⁻² foi determinada através de uma curva padrão. A curva foi preparada a partir de amostras diluídas de Na₂S.9H₂O. O sulfeto de sódio foi previamente preparado com lavagens em água destilada livre de oxigênio, conforme descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). A faixa de

leitura do método é de 0 – 0,6 mg S-S⁻².L⁻¹. O espectrofotômetro utilizado é da marca Hach modelo DR 2010.

4.3.3 Determinação da concentração celular

A determinação da concentração celular foi realizada através da determinação da concentração de sólidos suspensos totais, por filtração de 20 mL de amostra em papel filtro qualitativo 0,45 µm. Este papel filtro contendo os sólidos suspensos foi submetido à secagem em microondas, ajustado na potência de 180 watts, durante 15 minutos (OLSSON & NIELSEN, 1997). Após a secagem o papel filtro (previamente tarado) contendo os sólidos secos foi pesado. Conhecendo-se a massa seca do papel calculou-se a massa de sólidos.

Para as amostras em que se determinou a concentração dos sólidos suspensos voláteis, utilizou-se o método descrito no *Standard Methods* (APHA, AWWA, WEF, 2005), onde a biomassa foi calcinada a 550 °C por 15 min em cadinhos previamente tarados. Conhecendo-se estas massas, foi possível determinar a concentração celular por diferença de pesos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, para avaliar a cinética da liberação de O_2 , foi realizada uma investigação abiótica do processo, isto é, sem a presença de cultura enriquecida de bactérias redutoras de sulfato (BRS). O propósito nessa primeira etapa foi conhecer o comportamento dos produtos contendo peróxidos de magnésio, citados em materiais e métodos, referente à liberação de oxigênio na água do mar, assim como, a variação de pH do meio.

Ensaio preliminares com peróxido de magnésio sintetizado pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), sem íons fosfato na sua constituição, denominado UFPR-1, foram realizados em sistema semi-fechado (Reator Coluna Peróxido - RCP), a fim de avaliar a cinética de liberação de O_2 deste peróxido de magnésio. Chang *et al.* (2007), quando realizaram ensaios com o ORC[®] em sistema semi-fechado (utilizaram Parafilm[®] na vedação), para investigar a velocidade de liberação de oxigênio, aplicaram diferentes concentrações do produto: 10 gORC[®].L⁻¹ e 20 gORC[®].L⁻¹. Desta forma, nesta pesquisa em condições abióticas a concentração de UFPR-1 aplicada ao RCP foi de 10 g.L⁻¹, que representa: 63,9 mmolMgO₂. Assim, segundo a Equação 4 (p. 24), a concentração de O_2 ativo teórico no RCP foi de 32 mmolO₂.

Contudo, nos ensaios com o RCP exigia-se a remoção do Parafilm[®] a cada leitura de oxigênio dissolvido (OD) e pH. Isto não possibilitava que concentrações maiores fossem alcançadas (a concentração máxima de oxigênio foi 8,1 mgO₂.L⁻¹), já que havia transferência de oxigênio para o exterior dos reatores. Ainda, tornava-se difícil estimar de forma mais adequada este fenômeno, pois ocorria contaminação com o ar atmosférico e perdas de oxigênio.

De acordo com os resultados obtidos, vide Figuras A.1 - A.4 do Apêndice A, pode-se observar que mesmo havendo uma proteção (Parafilm[®]) para evitar a entrada de ar no Reator Coluna Controle (RCP), sem a adição de MgO₂, percebeu-se que a vedação não foi completa. Mesmo após a adição de sulfato de sódio o OD voltou a subir, atingindo valores da ordem de 4 mg.L⁻¹. Este fato não foi mencionado por Chang *et al.* (2007). Assim, justifica-se o uso dos reatores erlenmeyeres (RE) nos ensaios seguintes da etapa abiótica.

5.1 Etapa 1: Ensaios em condições abióticas

Os reatores REs foram submetidos a testes de permeabilidade ao oxigênio atmosférico, a fim de identificar a transferência de O_2 do ar para o sistema. Os resultados indicaram que não ocorreu o ingresso de oxigênio nos frascos, o que permite imaginar a obtenção de dados mais confiáveis que os obtidos para os reatores coluna (RC).

A configuração dos reatores utilizados (como sistemas fechados) e o conhecimento da concentração da solução de sulfito adicionada permitiram avaliar a velocidade de liberação de O_2 na água do mar, assegurando sua viabilidade no decorrer dos ensaios com os produtos ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA.

Chang *et al.* (2007), ao investigar a velocidade de liberação de oxigênio na água do mar com 150 mg.L^{-1} de lactato de sódio, em ambiente enriquecido com BRS, concluíram que 4 g.L^{-1} de ORC[®] pode ser capaz de inibir a formação de H_2S por mais de 40 dias. Desta forma, para esta pesquisa em condições abióticas com o intuito de avaliar o comportamento da velocidade de liberação de O_2 na água do mar, a concentração aplicada dos 3 produtos supramencionados aos reatores RE foi de 4 g.L^{-1} , além de uma concentração superior (10 g.L^{-1}) e outra inferior aquela ($0,4 \text{ g.L}^{-1}$). A concentração dos oxidantes sólidos inferior foi estudada, a fim de considerar a aplicação destes peróxidos de magnésio em um poço de petróleo em *offshore*, visto que as demais concentrações são relativamente altas para a finalidade desejada.

Mesmo que os produtos apresentem diferentes concentrações de MgO_2 na sua composição (vide Tabela 3 – p. 24), optou-se por adicionar a mesma concentração de produto aos reatores, visto que deseja-se identificar e comparar numa mesma concentração de oxidante sólido a capacidade que os mesmos possuem de liberar o O_2 em sua composição.

Os ensaios conduzidos com este formato de reator foram divididos em fases, já que distintas condições foram aplicadas, como a correção do pH do meio e aplicações de diferentes concentrações de MgO_2 , além de repetir os ensaios, assim um total de 16 ensaios foram realizados, como pode ser visualizado na Tabela 6 (p. 27).

5.1.1 Caracterização das velocidades de liberação de oxigênio nas diferentes etapas de um ciclo

A fim de caracterizar as velocidades de liberação de O_2 nas duas etapas existentes em um ciclo, conforme Figura 10 (p. 30), isto é, definir se a velocidade de liberação de O_2 na 2ª etapa de um ciclo i (n_{O_2})

apresenta comportamento semelhante à velocidade de liberação de O_2 na 1ª etapa do ciclo $i+1$ (n_{O-1}). Assim, o intuito destes ensaios adicionais foi quantificar as velocidades de transferência de O_2 causada pela aeração com ar atmosférico num bécker contendo água destilada, conforme mencionado no item 4.1.3 (p. 38). Desta forma, com os resultados obtidos pode-se perceber que a n_{O-1} apresenta comportamento semelhante a n_{O-2} . O desvio dos valores de n_{O-1} e n_{O-2} foi de 7 %, em média, de um total de 10 ensaios realizados.

Portanto, considera-se que nos ensaios cinéticos com peróxido de magnésio o comportamento deva ser semelhante, ou seja, a velocidade de liberação de O_2 na 1ª etapa de um ciclo $i+1$ apresente o mesmo valor da velocidade de liberação de O_2 na 2ª etapa do ciclo i , que correspondem a n_{O-1} e n_{O-2} , respectivamente, nestes ensaios com ar atmosférico. Assim, sugere-se que, ao exaurir o sulfito de sódio na 2ª etapa do ciclo i , instante que inicia a 1ª etapa do ciclo $i+1$, a velocidade de liberação de O_2 naquela etapa, permaneça igual quando a concentração de O_2 no meio começa a aumentar à medida que o O_2 é liberado pelo MgO_2 , ou seja, considera-se que a velocidade de liberação de O_2 é constante ao término da 2ª etapa do ciclo i e início da 1ª etapa do ciclo $i+1$.

5.1.2 Fase A do ensaio cinético abiótico com o ORC®

A Fase A se refere à fase inicial dos experimentos realizados com reator erlenmeyer (RE) (vide Tabela 6 – p. 27), na qual se fez o uso do ORC®. Este ensaio foi realizado com a finalidade de obter uma compreensão do comportamento inicial da liberação de O_2 nestes reatores e fazer um comparativo com a Fase F, onde, também se aplicou 10 g.L^{-1} . Nesta fase não se realizou ensaios com os demais oxidantes sólidos e não foi realizada a adição de sulfito de sódio.

A concentração de produto empregada representa $3600 \text{ mgMgO}_2\text{.L}^{-1}$. Assim, segundo a Equação 4 (p. 24), a concentração de O_2 ativo teórico pode ser calculada. Esta e as demais variáveis do processo podem ser visualizadas na Tabela 8.

Tabela 8: Variáveis no processo de liberação de O₂ na Fase A.

FASE A	
VARIÁVEIS	CONDIÇÕES
Reator empregado	RE1
Produto aplicado	ORC [®]
Concentração de produto aplicada (g.L ⁻¹)	10
Concentração de O ₂ (mgO ₂ .L ⁻¹)	1023

Nesta fase o ensaio decorreu durante 6,4 dias, quando foi finalizado, já que a concentração de oxigênio permaneceu constante pelo período de 1,8 dias atingindo um patamar, conforme pode ser observado na Figura 12, indicando uma limitação à liberação de oxigênio pelo ORC[®]. Na Figura 12 encontra-se também o ajuste da Equação 29 (p. 37) aos dados experimentais obtidos no RE1.

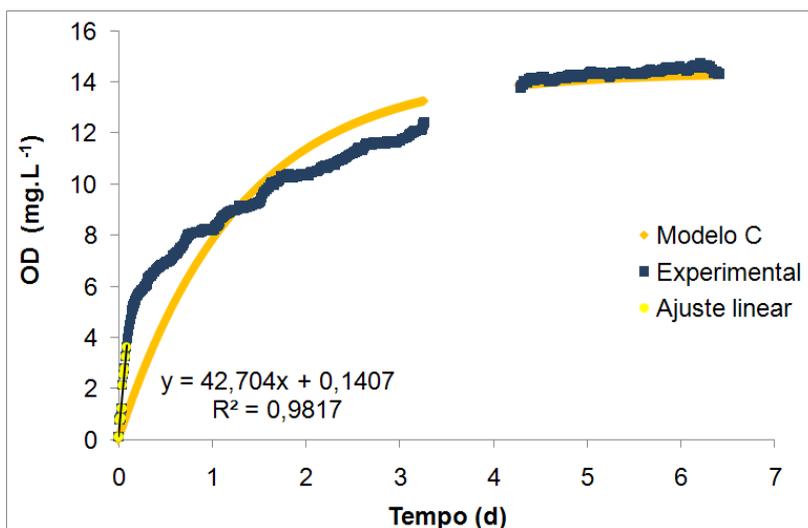


Figura 12: Concentração de O₂ na água do mar para o reator RE1, durante 6,4 dias após a adição do ORC[®] e o ajuste do modelo de transferência de O₂, Equação 29.

Para o ajuste da Equação 29 aos dados experimentais de OD obtidos fixou-se o valor da concentração máxima de oxigênio (C_{m1}) em $14,6 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Desta forma, obteve-se o valor do parâmetro k_{La} igual a $0,3 \text{ d}^{-1}$, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,95.

A velocidade inicial de liberação de O_2 deste peróxido de magnésio na água do mar foi determinada, obtendo-se o resultado de $42,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, estimado pelo ajuste linear dos dados experimentais, com R^2 igual a 0,98 (Figura 12).

Com os valores dos parâmetros C_{m1} e k_{La} pode-se determinar a velocidade instantânea de liberação de O_2 , para o RE1, através da Equação 27 (p. 37) e os valores da cinética de liberação de O_2 podem ser observados na Figura 13.

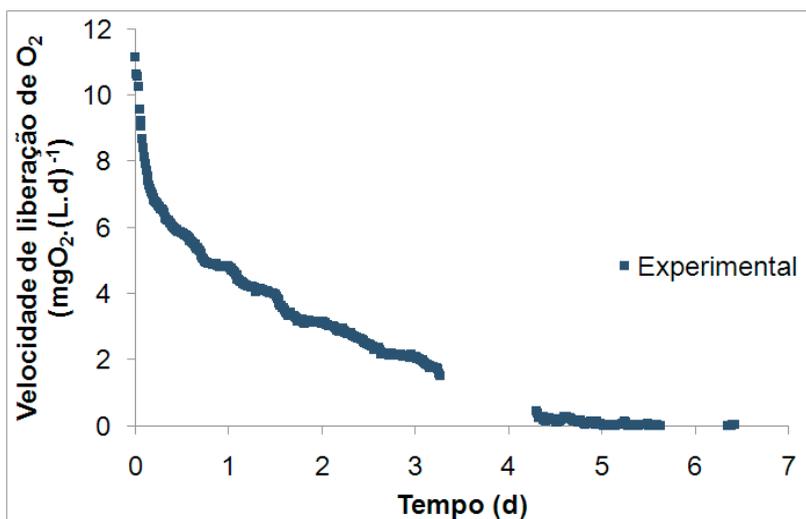


Figura 13: Velocidade instantânea de liberação do O_2 na água do mar para o reator RE1, obtidos pelo ajuste da Equação 30, durante 6 dias após a adição do MgO_2 .

Como pode se observar na Figura 13, a velocidade inicial prevista pelo modelo ($11 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) foi bem inferior à velocidade inicial observada, pois o modelo não se ajustou adequadamente aos dados dos instantes iniciais, devido a concentração máxima de oxigênio fixada.

A velocidade inicial de dissolução do oxigênio teve rápida redução para os instantes posteriores. Isto comprova que as altas velocidades de liberação de O_2 obtidas no início do experimento deve-se ao gradiente de concentração de O_2 no meio, o qual vai reduzindo

conforme a concentração de O_2 atinge valores constantes menores em relação ao inicial.

Quanto ao comportamento do pH, ocorreu a rápida elevação deste, quando adicionou-se o ORC[®], o qual se manteve no valor, aproximadamente, de 10,3, que deve ter sido o responsável pela inibição da continuidade da reação de liberação de oxigênio.

Desta forma, na tentativa de explicar este fenômeno realizou-se o experimento fluindo oxigênio puro no RE1, após o mesmo atingir o patamar com concentração de O_2 de $14,6 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, além de ensaios com diferentes condições, segundo metodologia descrita no item 4.4, sendo que os resultados obtidos estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9: Concentração de saturação de O_2 (C_s) obtida em diferentes condições de temperatura e meio líquido, quando fluindo oxigênio puro.

Condições	Temperatura (°C)	C_s obtida ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
Água potável	25	37,8
Água do mar e ORC [®]	25	37,1
Água do mar e ORC [®]	35	30,2
RE1	35	31,8

Observa-se na Tabela 9 que quando se fluiu oxigênio puro (pressão parcial de O_2 igual a 1 atm), numa temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, na água do mar contendo o ORC[®] a concentração máxima alcançada foi de $37,1 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

O ensaio para determinação da concentração de saturação de O_2 (C_s) na água do mar, nas mesmas condições anteriores, porém na temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentou valor de $30,2 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, valor inferior ao obtido na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($37,1 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), pois, como esperado, a presença de sais dissolvidos altera o valor da constante de Henry, ou seja, ao se variar a composição química de uma dada solução, o que varia é a constante de Henry e, portanto, a concentração de saturação para um dado valor da pressão parcial de oxigênio no gás (SCHMIDELL, 2001), que é o caso da composição da água do mar indicada na Tabela 4 (p. 24).

Desse modo, esperava-se obter resultados mais próximos a 30,2 e $31,8 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, já que havia a disponibilidade de $102,3 \text{ mgO}_2$ puro presente no ORC[®] aplicado ao RE1, além disso, operava-se nas mesmas condições de temperatura ($35 \text{ }^\circ\text{C}$) e meio líquido (água do mar).

No presente estudo, para o RE1, concentrações de oxigênio mais elevadas não foram observadas, indicando a influência do aumento da pressão no *headspace* na liberação de oxigênio pelo produto em questão (ORC®). Acredita-se que o $Mg(OH)_2$ que precipita, devido a baixa solubilidade, não seja o único responsável pela concentração máxima de O_2 não atingir valores próximos a $31,8 \text{ mgO}_2 \cdot L^{-1}$, já que este composto estava presente no RE1, quando realizado o ensaio com oxigênio puro. Como a reação química é irreversível, segundo a Equação 4, portanto não há deslocamento de equilíbrio químico. Tal fenômeno de limitação na liberação de O_2 será explicado nos itens que seguem das distintas Fases do presente trabalho.

5.1.3 Fase B do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos

Nesta fase com o uso de 3 reatores erlenmeyeres (RE) investigou-se o comportamento da liberação de O_2 na água do mar, cujo produto adicionado variou de um reator para o outro.

De modo a obter a concentração de O_2 ativo teórico no meio, fez-se o uso da Equação 4 (p. 24), pela qual, também pode-se encontrar a concentração de MgO_2 que foi adicionado. Este e os demais valores das variáveis do processo podem ser visualizados na Tabela 10, sendo que a concentração de produto aplicada a todos os reatores foi de $4 \text{ g} \cdot L^{-1}$. Ainda nesta Tabela, estão apresentados os resultados da constante de Henry, os quais são valores experimentais, encontrados por meio do método dinâmico proposto por Schmidell (2001), após o término da cinética desta Fase, quando se fluiu ar atmosférico até a saturação, conforme descrito no item 4.1.5 (p. 40) em Materiais e Métodos. Com estes resultados obtidos, pode-se realizar o cálculo para encontrar a massa máxima de O_2 liberada para a fase gasosa, durante o aumento da concentração de O_2 , em cada ciclo para cada reator, através da Equação 11 (p. 32).

Tabela 10: Variáveis no processo de liberação de O₂ na Fase B.

FASE B				
Reatores	Produto aplicado	Concentração de produto aplicada (mgMgO₂.L⁻¹)	Concentração de O₂ inicial disponível (mgO₂.L⁻¹)	Constante de Henry (H) (mgO₂.L⁻¹.atm⁻¹)
RE1	ORC [®]	1440	409,2	35,6
RE2	UFPR-2	844	240	32,9
RE3	SIGMA	1040	296	34,7

Os resultados encontrados de OD e pH da cinética de liberação de oxigênio dos peróxidos de magnésio na água do mar, podem ser verificados nas Figuras 14, 15 e 16, relativas ao ORC[®], UFPR-2 e SIGMA, respectivamente, os quais permaneceram em operação durante 32,5; 31,3 e 33,2 dias. O modelo preditivo da concentração de O₂ em função do tempo, segundo a Equação 29 (p. 37), foi avaliado através do ajuste do modelo aos dados experimentais de OD versus o tempo, para os 3 produtos, nos distintos ciclos, e podem ser visualizados nas mesmas Figuras.

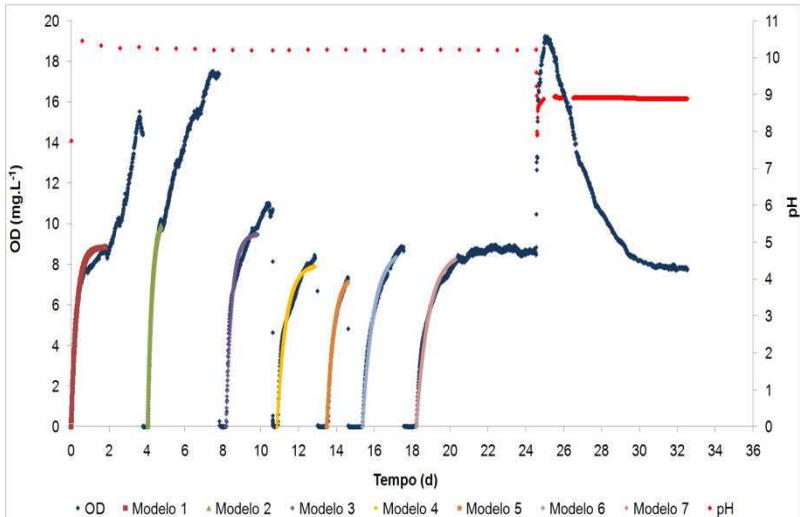


Figura 14: Cinética da variação da concentração de O₂ no reator RE1 causada pela adição de 4 g.L⁻¹ de ORC[®], durante 32,5 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde, roxo, amarelo, laranja, azul claro e rosa, respectivamente.

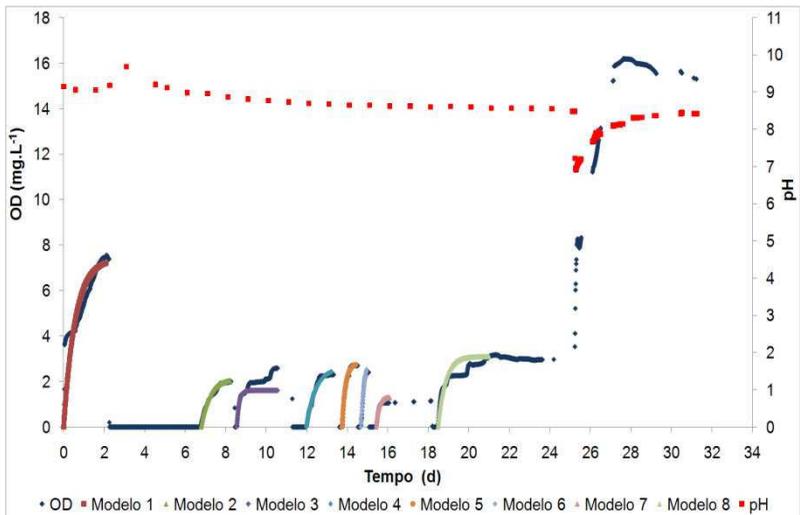


Figura 15: Cinética da variação da concentração de O₂ no reator RE2 causada pela adição de 4 g.L⁻¹ de UFPR-2, durante 31,3 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde, roxo, azul, laranja, azul claro, rosa e verde claro, respectivamente.

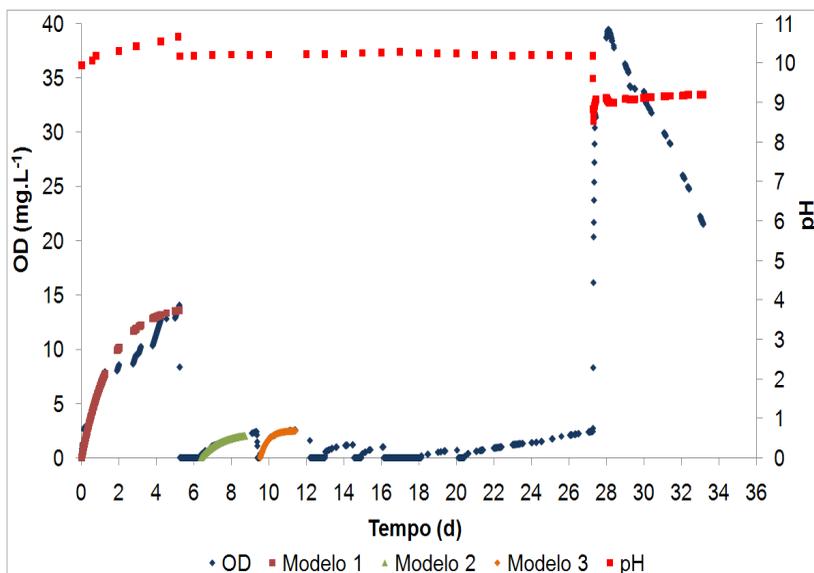


Figura 16: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE3 causada pela adição de 4 g.L^{-1} de SIGMA, durante 33,2 dias de ensaio. Onde OD (\blacklozenge) e pH (\blacksquare). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde e laranja, respectivamente.

Após a adição do sulfito de sódio, em cada ciclo, pode-se observar nas Figuras 14, 15 e 16, a exaustão do O_2 em um curto intervalo de tempo. Após o consumo deste, observou-se um aumento da concentração de O_2 , causado pela liberação de O_2 dos referidos peróxidos de magnésio, fazendo com que novamente o OD alcançasse o patamar de equilíbrio entre a concentração de oxigênio no líquido com a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa.

Nota-se ainda que na maioria dos ciclos os patamares da concentração de O_2 foram bem definidos. Ao todo foram realizados 6 ciclos nos reatores RE1 e RE3, enquanto que no RE2 foram 7.

O ajuste da Equação 29 aos dados experimentais da concentração de O_2 , possibilitou encontrar os parâmetros C_{mi} e k_{La} . Os valores destes parâmetros com os respectivos coeficientes de correlação (R^2) para os 3 produtos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores dos parâmetros e variáveis da Equação 29 para os 3 reatores, para cada ciclo.

FASE B				
Reator	Ciclo	K_{La} (d^{-1})	C_{mi} ($mg.L^{-1}$)	Coefficiente correlação (R^2)
RE1	1	1,1	8,9	0,97
	2	0,5	10,5	1,00
	3	1,1	9,5	0,93
	4	0,7	8,0	0,95
	5	0,9	7,5	0,99
	6	0,6	8,8	0,98
	Incompleto	0,5	8,6	0,99
RE2	1	0,9	6,4	0,61
	2	0,03	2,1	0,98
	3	0,1	1,6	0,98
	4	0,03	2,6	0,98
	5	0,1	2,8	0,96
	6	0,1	3,6	0,96
	7	0,1	1,3	1
Incompleto	0,04	3,1	0,98	
RE3	1	0,2	14,1	0,99
	2	0,3	2,3	0,98
	3	0,8	2,5	0,99

Observa-se na Tabela 11, que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais de OD podendo este ser aplicado quando se observa o aumento da concentração de O_2 num reator batelada aerado com a liberação de O_2 de um produto contendo peróxido de magnésio em sua formulação. O mesmo foi verificado por Waite *et al.* (1999), que investigaram a liberação de O_2 de distintos peróxidos em sistema fechado e aplicaram o modelo do presente trabalho.

Através dos resultados de $k_L a$ apresentados na Tabela 11, pode-se notar que com o ORC[®] obteve-se uma dissolução do oxigênio no meio líquido mais eficiente.

A partir da Equação 14 (p. 33) obtiveram-se os resultados da massa de Na_2SO_3 para eliminar a concentração de O_2 nas fases líquida e gasosa em cada ciclo ($m_{S,i}$). Pela Equação 21 (p. 34), obteve-se a massa de O_2 total liberada durante todo um ciclo, todavia como os volumes dos reatores são distintos e conhecidos, optou-se por apresentar os resultados em concentração de O_2 total liberada em cada ciclo i (C_i), as quais estão apresentadas na Tabela 12, juntamente com os valores obtidos da concentração máxima de O_2 em cada ciclo ($C_{m,i}$) e a massa total de Na_2SO_3 adicionada (m_{TSi}), respectivamente aos reatores RE1, RE2 e RE3.

Tabela 12: Valores da concentração máxima de O₂ em cada ciclo (C_{m,i}), massa de Na₂SO₃ para eliminar a concentração de O₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{Si}), massa total de Na₂SO₃ adicionada (m_{TSi}) e concentração total de O₂ liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores RE1 (ORC[®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase B.

FASE B

Reator	Ciclo	C _{m,i} (mg.L ⁻¹)	m _{Si} (mg)	m _{TSi} (mg)	C _i (mg.L ⁻¹)
RE1	1	15,3	137,7	196,8	76,4
	2	17,5	157,4	231,3	89,8
	3	11,0	99,4	125,8	48,8
	4	8,5	76,3	135,3	52,6
	5	7,4	66,5	154,0	59,8
	6	8,9	80,2	124,1	48,2
	Incompleto	8,8	---	---	31,0
	Após correção do pH	19,2	---	---	36,3
RE2	1	7,6	71,9	183,6	72,4

	2	2,0	19,1	23,5	9,3
	3	2,6	24,7	42,1	16,6
	4	2,3	22,0	35,2	13,9
	5	2,7	25,8	34,7	13,7
	6	2,4	22,9	37,8	14,9
	7	1,2	11,0	29,8	11,8
	Incompleto	3,2	---	---	11,9
	Após correção do pH	13,0	---	---	48,9
	1	8,4	124,4	135,1	16,3
	2	2,4	35,7	38,7	4,7
RE3	3	2,6	38,1	42,8	5,2
	4	1,2	17,9	20,8	2,5

5	1,0	14,9	20,4	2,5
6	0,7	10,4	11,2	1,3
Incompleto	2,4	---	---	4,4
Após correção do pH	39,4	---	---	66,6

Com os resultados apresentados na Tabela 12 é possível fazer um comparativo do comportamento da liberação de O_2 para os diferentes produtos, numa concentração de 4 g.L^{-1} . Constata-se que em todos os 6 ciclos observados em cada reator RE, o ORC^{\circledR} apresentou concentração máxima de O_2 superior aos demais, enquanto que, com o UFPR-2 as concentrações máximas obtidas foram superiores ao RE3 com SIGMA.

O aumento da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo, na ausência de sulfito, foi ajustado através de regressão linear para cada ciclo. Assim, têm-se os resultados das velocidades iniciais de liberação de O_2 na 1ª etapa de cada ciclo (V_i), na ausência de sulfito. Na Figura 17 são mostrados os ajustes aos dados experimentais, realizados para o RE1. O ajuste do RE2 e RE3, dessa fase, está nas Figuras B.1 e B.2, do Apêndice B.

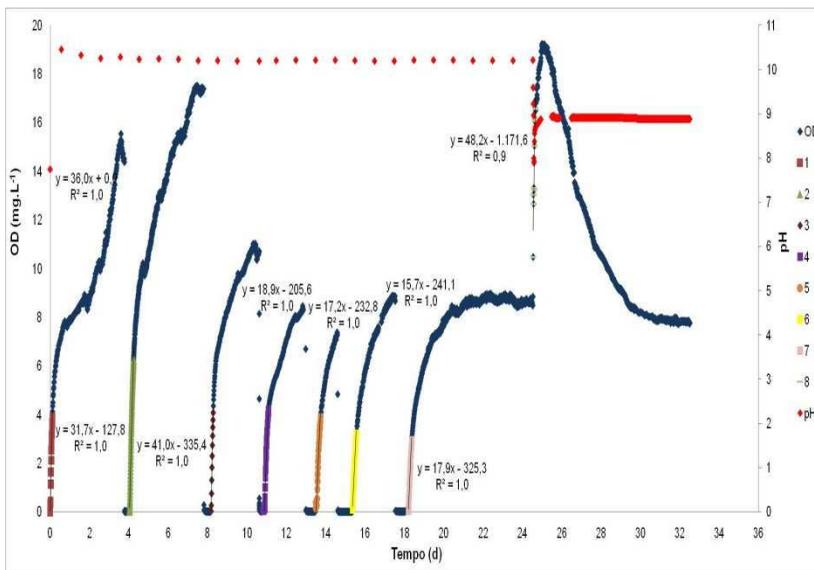


Figura 17: Ajuste linear dos dados experimentais nos diferentes ciclos do reator RE1. Onde OD (♦) e pH (■). Os ajustes realizados em cada ciclo estão demonstrados pelas cores: marrom, verde, marrom escuro, roxo, laranja, amarelo e rosa respectivamente.

Pela Equação 24 (p. 35) e conhecendo-se os volumes dos reatores pode-se encontrar a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo, ou seja, é a diferença entre a concentração de O_2 disponível no início do ciclo $i-1$ e o liberado no decorrer deste ciclo, estes dados encontram-se na Tabela 13, juntamente com os dados de velocidade inicial de liberação de oxigênio (V_i), cujos coeficientes de correlação entre os valores calculados e o observado foram em média de 0,97; 0,98 e 0,97 para o RE1, RE2 E RE3, respectivamente. Foram realizados 6 ciclos completos e 1 incompleto, ou seja, sem a 2ª etapa.

Tabela 13: Resultados obtidos para a velocidade de liberação de O₂ na 1ª etapa de cada ciclo (V_i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo (C_d).

CICLOS	FASE B					
	RE1 (ORC [®])		RE2 (UFPR-2)		RE3 (SIGMA)	
	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C _d (mg.L ⁻¹)	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C _d (mg.L ⁻¹)	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C _d (mg.L ⁻¹)
0	---	409,2	---	240,0	---	295,6
1	36,0	332,8	62,0	167,6	15,5	279,3
2	31,7	243,0	3,2	158,3	1,2	274,6
3	40,9	194,1	9,0	141,7	3,0	269,4
4	18,9	141,6	3,4	127,8	0,8	266,9
5	17,2	81,8	14,7	114,1	0,9	264,4
6	15,7	33,6	12,0	99,2	0,4	263,1
7	---	---	6,0	87,5	---	---
Incompleto	17,9	2,6	10,4	75,6	0,3	258,7
Adição de HCl*	48,2	0,0	63,7	26,7	583,3	192,1

* A correção do pH foi realizada com a adição de solução de HCl 10 %, ajuste para pH = 7,9.

Nota-se pelos coeficientes de correlação, que com a regressão linear realizada obteve-se um bom ajuste aos dados experimentais.

Quando o ORC[®], o UFPR-2 e o SIGMA foram adicionados aos reatores, o pH sofreu uma elevação de 7,8 para 10,5; 9,1 e 10,1, respectivamente, devido a reação, conforme Equação 4, que além de formar oxigênio forma hidróxido de magnésio. Com os resultados obtidos, expostos nas Figuras 14, 15 e 16, observa-se que o ORC[®] é o oxidante sólido menos influenciado pelo aumento do pH. Mesmo sem a correção do pH, ao longo dos ciclos, este produto liberou O₂, o que permitiu que a velocidade de liberação de O₂ na água do mar fosse mantida elevada.

Por outro lado, a velocidade de liberação de oxigênio para o meio é influenciada pelo gradiente de O₂ nos meios líquido e gasoso. Prova disso está que, a concentração de O₂ após ser zerada com sulfito de sódio, volta a subir devido a liberação de O₂ pelo produto, até atingir uma concentração máxima de dissolução de O₂ para o experimento, a qual é distinta de um produto para outro, tendo em vista que, cada produto tem uma concentração de MgO₂ e composição química diferentes, assim o pH do meio deve também interferir nessa liberação de forma distinta para cada composto.

Ao longo dos ciclos, observou-se que em pH acima de 10, o ORC[®] libera maior quantidade de O₂ que o UFPR-2 e o SIGMA, sendo

que o UFPR-2 tem uma liberação, 1,7 vezes menor, em média, e o SIGMA praticamente não libera mais oxigênio (8,3 vezes menor). O produto UFPR-2 mesmo com menor disponibilidade de O_2 na sua composição (6 % de O_2 ativo), entre os produtos investigados, apresentou maior capacidade de liberação de O_2 que o SIGMA. Sendo assim, o percentual de O_2 ativo em cada produto não é o principal responsável na potencialidade de liberação de O_2 na água do mar, mas a composição química de cada composto tem interferência no resultado esperado.

Entretanto, quando se realizou a correção do pH para 7,9, verificaram-se velocidades de liberação de O_2 de 48,2; 63,7 $mgO_2.L^{-1}.d^{-1}$ e 583,3 $mgO_2.L^{-1}.d^{-1}$, respectivamente para o ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA, cujos valores foram os maiores encontrados durante a cinética, portanto a reação química do MgO_2 com a água do mar sofre interferência quando realizado o ajuste do pH. Assim, faz com que a liberação de O_2 , que estava estagnada, voltasse a acontecer. Isto pode ser comprovado, também, pelo aumento do pH que foi observado, novamente atingindo um patamar em 8,9; 8,4 e 9,2, respectivamente para o ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA.

A maior velocidade de liberação de O_2 na água do mar observada foi pelo SIGMA, visto que analisando-se as concentrações de oxigênio disponíveis em cada ciclo no período anterior a correção do pH, apresentadas na Tabela 13, no RE2 (com o UFPR-2) havia 75,6 $mgO_2.L^{-1}$ disponível para ser liberado, enquanto que no RE3 (com o SIGMA) havia 258,7 $mgO_2.L^{-1}$, frente a 2,6 $mgO_2.L^{-1}$ no RE1 (contendo o ORC[®]). Deste modo, quando foi realizada a correção do pH, havia maior disponibilidade de O_2 no RE3, ocorrendo maior liberação de oxigênio neste, seguido pelo RE2 e RE1. Sendo assim, o reagente SIGMA apresenta maior efetividade na liberação de O_2 , quando se provoca uma perturbação no sistema, através do abaixamento do pH, até porque esse produto não foi produzido para este tipo de aplicação.

O uso do ORC[®] é mais vantajoso em relação aos demais oxidantes estudados, pois se pretende obter uma liberação de oxigênio gradual e não em uma velocidade de liberação de O_2 elevada no início. Relatos da aplicação do ORC[®] em águas subterrâneas mostraram que este produto teve a capacidade de liberar O_2 durante 12 meses (REGENESIS, 2012), porém, com velocidades de liberação de O_2 certamente inferiores as do presente estudo.

Posteriormente, a estas concentrações máximas de O_2 alcançadas com a correção do pH foi observado a queda do OD. Isto indica que, no instante da correção do pH a transferência de O_2 aconteceu rapidamente

atingindo a “cabeça” do reator, que provocou um aumento na pressão interna fazendo com que um possível vazamento na estrutura do reator fosse ocorrendo, no decorrer do tempo deste período. Assim perdas de O₂ para o meio externo provocaram a redução da concentração de O₂ no meio líquido.

O produto UFPR-2 se mostrou com maior capacidade de tamponamento, já que tanto com a adição deste produto (o pH atingiu 9,2, enquanto que ORC[®] e SIGMA atingiram 10,5 e 10,2, respectivamente) quanto após a correção do pH do meio, este atingiu valores inferiores aos demais produtos investigados (8,4 frente ao ORC[®] e o SIGMA que atingiram 8,9 e 9,2, respectivamente). Desta forma, o poder de tamponamento causado pelo fosfato no UFPR-2 também impediu uma maior liberação de O₂, isto mostra que a quantidade deste íon na composição do oxidante sólido pode ser um interferente para que maiores quantidades de O₂ sejam liberadas.

Diante dos resultados apresentados pode-se perceber ainda que, ao longo do ensaio, o ORC[®] teve a capacidade de liberar maiores quantidades da massa de O₂ disponível totalizando 100 %, enquanto que, o UFPR-2 liberou 88,9 % e o SIGMA liberou apenas 35 % da massa disponível no instante inicial. Mostrando que, o produto ORC[®] apresenta vantagens em relação ao produto SIGMA, pois além de conter maior quantidade de MgO₂ na sua composição, fazendo com que, libere esse gás com maior facilidade, conta também com fosfato em sua composição, o qual deve reduzir a influência do pH do meio externo. Por outro lado, quando em pH favorável, a liberação do ORC[®] é mais controlada, de forma a manter essa situação por períodos mais prolongados.

De acordo com Schäfer *et al.* (2006), quando avaliaram a cinética de liberação de O₂ do ORC[®] em colunas contendo 99 % de areia e 1 % do ORC[®], a qual foi injetada água subterrânea contaminada com uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno - BTEX) e monoclorobenzeno (MCB), a fim de degradar aerobicamente estes compostos, o aumento na degradação desses contaminantes resultou na produção de H⁺ e, conseqüentemente, ocorreu maior liberação de O₂ do ORC[®] até que houve seu esgotamento. Autores como Chang *et al.* (2007), Chang *et al.* (2008), Allebrandt (2009), entre outros, que estudaram a cinética do MgO₂, não avaliaram a interferência do pH na velocidade de liberação de O₂.

Com isso constatou-se que o desprendimento de O₂ dos produtos investigados depende da alteração do pH, para uma liberação de O₂ mais intensa e a obtenção de valores maiores da concentração máxima de O₂.

Deste modo, os ensaios posteriores (Fases C, D, E e F) procederam de forma a efetuar correções do pH em valores próximos a da água do mar.

5.1.4 Fase C do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos

Nesta Fase C a concentração de produto utilizada foi a mesma da Fase B (4 g.L^{-1}), a fim de reproduzir o experimento decorrido naquela Fase, porém os ensaios foram realizados com correções do pH.

Com a Fase B foi possível compreender que a concentração máxima de O_2 poderia atingir valores aproximados do maior valor da concentração de saturação de O_2 observado na Tabela 1, cujo valor é $40,3 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, considerando a pressão parcial de oxigênio igual a 1 atm, isto é, aeração com oxigênio puro e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados da constante de Henry, os quais são valores experimentais, encontrados após o término dos ensaios desta Fase C, fazendo fluir ar no líquido de cada frasco até a saturação e determinando a concentração de oxigênio.

Tabela 14: Resultados obtidos da constante de Henry para os reatores RE na Fase C.

FASE C		
Reatores	Produto aplicado	Constante de Henry (H) ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)
RE1	ORC [®]	35,2
RE2	UFPR-2	33,4
RE3	SIGMA	34,8

Com o emprego dos oxidantes sólidos, dos 3 distintos fabricantes, pode-se avaliar a evolução do OD em água do mar, sob agitação constante e à temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. O desempenho obtido está apresentado nas Figuras 18, 19 e 20, relativas ao ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA, respectivamente, os quais permaneceram em operação durante 4,2 dias.

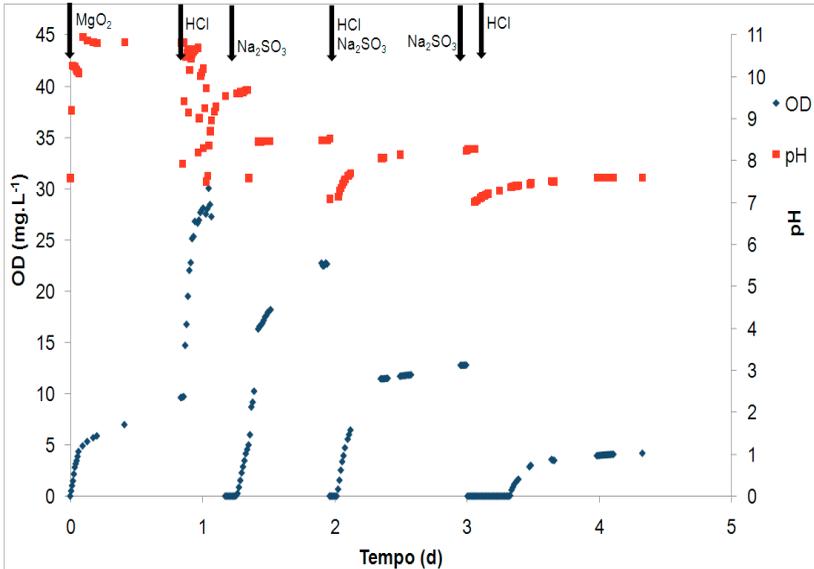


Figura 18: Cinética da variação da concentração de O₂ no reator RE1 causada pela adição de 4 g.L⁻¹ de ORC[®], durante 4,2 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

Como mostrado na Figura 18, com a adição do ORC[®] a concentração de oxigênio dissolvido aumentou para 5,7 mgO₂.L⁻¹ (partindo de zero) em 4 h de ensaio no primeiro ciclo. Após 20 h do início do ensaio, a correção do pH foi realizada. Deste modo, notou-se uma evolução do OD rapidamente, partindo de 9,6 para 16,8 em menos de 1 hora, acompanhado de uma elevação do pH.

Quando se percebeu uma constância nos valores de OD no RE1, após atingir uma concentração de 30 mgO₂.L⁻¹ e sucessivas correções do pH, fez-se a adição do sulfito, com 28 h de ensaio. Este valor obtido de OD é aproximadamente 2 vezes maior que o encontrado na pesquisa de Schmidtke *et al.* (1999). Os autores encontraram o máximo de 18 mgO₂.L⁻¹, em sistema fechado utilizando 60 g.L⁻¹ do ORC[®], porém sem corrigir o pH e sob temperatura de 21 °C. Embora, em concentrações menores no presente estudo, este se mostrou mais efetivo na liberação de O₂. Desta forma, a variável determinante para obter-se a máxima liberação de O₂, de um produto contendo MgO₂, não é a quantidade do mesmo e sim o meio e as condições a qual o produto está submetido.

Entretanto, para a aplicação desejada deste produto, obter grandes velocidades de liberação de O_2 na água do mar em poço de petróleo em *offshore* não é sinônimo de eficiência, visto que necessitaria aplicar grandes quantidades do produto para manter o ambiente aeróbio, a fim de inibir as bactérias redutoras de sulfato (BRS). Além disso, idealiza-se que no poço de petróleo o pH não deverá subir muito, uma vez que elevadas vazões de água do mar constantemente estarão sendo injetadas, a fim de propiciar a extração do petróleo (recuperação secundária). Embora, o pH atinja valores da ordem de 10, isto se torna benéfico ao controle do *souring*, uma vez que as BRS crescem em ambientes cuja faixa de pH é entre 5 a 9 (TANG *et al.*, 2009).

Schmidtke *et al.* (1999) concluíram que a liberação de O_2 do ORC[®] sofreu influência da temperatura do ambiente. A velocidade de liberação de O_2 do ORC[®] foi inferior em temperaturas mais baixas. O mesmo foi verificado por White *et al.* (1998) quando investigaram, em solo contaminado, o reagente MgO_2 da marca Fluka.

Diferentemente do ORC[®], os testes conduzidos com os produtos UFPR-2 e o SIGMA apresentaram elevações inferiores da concentração de O_2 na água do mar. O UFPR-2 e o SIGMA precisaram de 5 h para liberar $5,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e $5,7 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente, como pode ser visualizado nas Figuras 19 e 20.

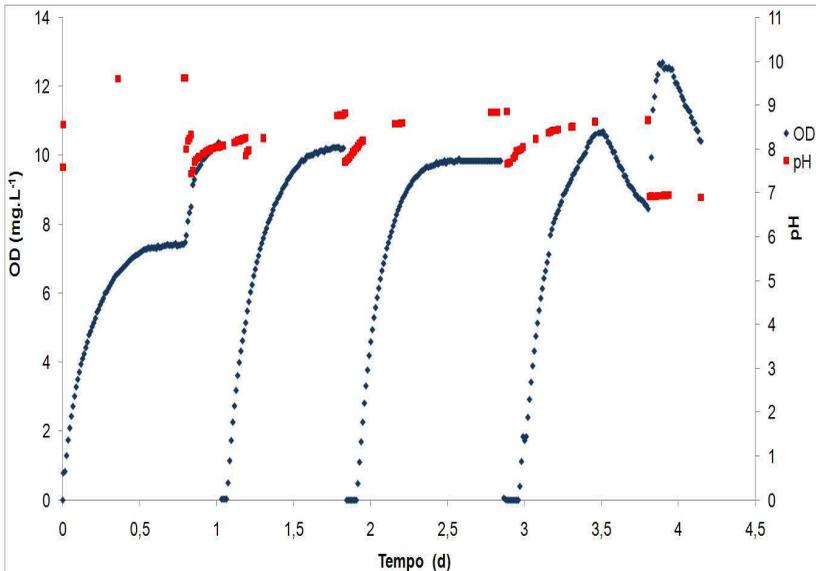


Figura 19: Cinética da variação da concentração de O₂ no reator RE2 causada pela adição de 4 g.L⁻¹ de UFPR-2, durante 4,2 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

Nota-se pela Figura 19, que com 19 h de ensaio o RE2 (contendo o UFPR-2) atingiu concentração máxima de O₂ no valor de 7,5 mgO₂.L⁻¹ e pH igual a 9,6. No entanto, realizou-se a adição da solução de HCl e pode-se observar, após 5 h, a formação de um novo patamar, numa concentração de 10,4 mgO₂.L⁻¹. Após 3 novos patamares obtidos das concentrações de O₂ os 3 mesmos se mostraram com comportamentos semelhantes (concentração máxima de O₂ em média 10,2 mgO₂.L⁻¹), ainda que, correções do pH fossem efetuadas.

No instante igual a 3,8 d, procedeu-se nova adição de HCl, sendo que dessa vez, o pH sofreu um abaixamento maior em relação aos períodos anteriores (pH = 6,9). Verificou-se que uma nova concentração máxima foi atingida, igual a 12,7 mgO₂.L⁻¹, para este pH. Todavia, o OD voltou ao valor de origem (10,2 mgO₂.L⁻¹), em seguida se obteve queda na concentração de O₂ e não de patamares, sobretudo, por ter ocorrido vazamento de O₂ para o meio externo.

Na Figura 20 pode se conferir os resultados quando se aplicou o reagente da marca Sigma-Aldrich (SIGMA).

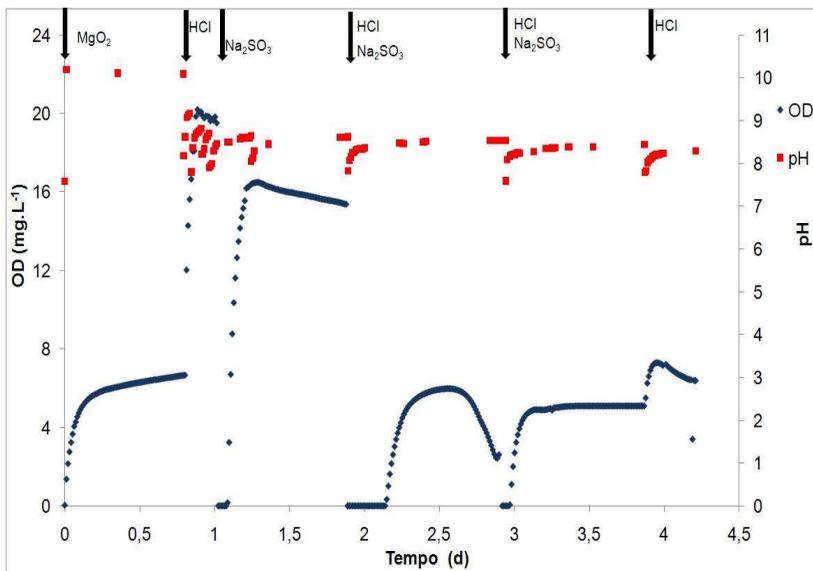


Figura 20: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE3 causada pela adição de 4 g.L^{-1} de SIGMA, durante 4,2 dias de ensaio. Onde OD (\blacklozenge) e pH (\blacksquare). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

Para este peróxido de magnésio, com a correção do pH, que foi ajustado para abaixo de 8, o OD aumentou de $6,7$ para $20,2\text{ mgO}_2.L^{-1}$ em menos de 2 h, no ciclo 1. Contudo, nos demais ciclos realizados este fato não se repetiu, tendo atingido concentração máxima de $6\text{ mgO}_2.L^{-1}$, porque com a correção do pH realizada, este ficava numa faixa acima de 8.

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados encontrados na operação dos reatores RE nesta fase.

Tabela 15: Valores da concentração máxima de O₂ em cada ciclo (C_{m,i}), massa de Na₂SO₃ para eliminar a concentração de O₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{S,i}), massa total de Na₂SO₃ adicionada (m_{TSi}), e concentração total de O₂ liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores RE1 (ORC[®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase C.

FASE C					
Reator	Ciclo	C _{m,i} (mg.L ⁻¹)	m _{S,i} (mg)	m _{TSi} (mg)	C _i (mg.L ⁻¹)
RE1	1	9,6	---	---	---
	Após correção do pH*	30,0	270,5	319,6	124,1
	2	22,7	204,7	236,4	91,8
	3	12,8	115,4	169,8	65,9
	Incompleto	4,2	---	---	14,7
RE2	1	7,4	---	---	---
	Após correção do pH*	10,4	93,8	103,2	40,1
	2	10,2	92,0	111,8	43,4
	3	9,8	88,4	113,5	44,1
	Incompleto	10,7	---	---	37,5
	Após correção do pH**	12,6	---	---	6,7
RE3	1	6,7	---	---	---
	Após correção do pH*	20,2	297,3	388,5	46,9
	2	16,4	198,7	290,1	40,2
	3	6,0	88,3	110,3	13,3
	Incompleto	7,3	---	---	13,0

*Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no ciclo 1 e no final do ensaio.

**Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no final do ensaio.

Analisando a Tabela 15 observa-se que nos 3 ciclos completos realizados, o produto que apresentou a concentração máxima de O_2 mais elevada foi o ORC[®]. Desta forma, uma maior quantidade de sulfito foi requerida no RE1 para consumir o O_2 que foi liberado.

O produto UFPR-2, mesmo com disponibilidade inicial de O_2 inferior ao SIGMA (24 %), a concentração de O_2 liberada foi superior ao longo dos ciclos, sendo assim constata-se que esta não é a principal condição para que ocorra a liberação de O_2 , desses oxidantes sólidos. Provavelmente, a interferência do pH do meio foi o que influenciou este fato, inclusive, porque o UFPR-2 se mostrou com maior estabilidade na liberação de O_2 , repetindo as concentrações máximas de um ciclo para outro, enquanto que, o SIGMA foi instável, no decorrer dos ciclos. No entanto, com o SIGMA a concentração máxima de O_2 alcançada foi superior. Assim sendo, para aplicação em *offshore*, o UFPR-2 apresentou-se mais vantajoso.

Os resultados obtidos para as velocidades iniciais de liberação de O_2 na 1ª etapa de cada ciclo (V_i) encontram-se na Tabela 16. Foram realizados 3 ciclos completos e 1 incompleto, ou seja, sem a 2ª etapa.

Tabela 16: Resultados obtidos para a velocidade inicial de liberação de O_2 na 1ª etapa de cada ciclo (V_i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo (C_d).

PRODUTOS/ CICLOS	FASE C					
	RE1 (ORC [®])		RE2 (UFPR-2)		RE3 (SIGMA)	
	V_i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C_d (mg.L ⁻¹)	V_i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C_d (mg.L ⁻¹)	V_i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C_d (mg.L ⁻¹)
0	---	409,2	---	240,0	---	296,0
1	82,6	---	32,9	---	54,5	---
Adição de HCl*	220,8	285,1	28,4	199,9	115,0	249,1
2	74,8	193,3	38,2	156,5	222,2	208,9
3	77,3	127,3	40,2	112,5	46,4	195,5
Incompleto	22,1	112,6	38,2	75,0	53,7	182,5
Adição de HCl*	---	---	74,4	68,3	---	---

*Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no ciclo 1 e no final do ensaio.

Ao comparar as concentrações de oxigênio disponível para liberação no ciclo subsequente, consoante a Tabela 16, percebe-se que o ORC[®], tem inicialmente uma C_d que é 1,7 e 1,4 vezes superior ao UFPR-2 e SIGMA, respectivamente. Quando iniciou a liberação de O_2 o ORC[®] apresentou velocidade superior aos demais (na ordem de 2,5 e 1,5 vezes ao UFPR-2 e ao SIGMA, respectivamente) liberando quantidade tal que para o ciclo 2 em diante a maior C_d passa a ser observada no

RE3, com o SIGMA. Mesmo assim, o ORC[®] permaneceu com velocidades superiores ao SIGMA.

Inicialmente, quando o ORC[®], o UFPR-2 e o SIGMA foram adicionados aos reatores, o pH sofreu uma elevação de 7,6 para 10,8; 9,6 e 10,1, respectivamente.

Quando a correção do pH foi efetuada no ciclo 2, o produto SIGMA, novamente destacou-se, a velocidade de liberação de O₂ na água do mar atingiu 222,2 mgO₂.L⁻¹, semelhante ao obtido para o ORC[®] quando fez-se a correção do pH.

No decorrer da cinética com controle do pH, percebeu-se que o ORC[®], tanto em pH acima de 10, quanto em pH na faixa de 8,5 respondeu com velocidade de liberação de O₂ superior aos demais, conforme resultados supramencionados, enquanto o SIGMA foi superior ao UFPR-2.

Fazendo uma avaliação comparativa das Fases B e C nota-se que na Fase C, no qual se aplicou a correção do pH ao longo da cinética de liberação de O₂, apresentou maiores concentrações máximas de O₂ (30 mgO₂.L⁻¹, 12,6 e 20,2 mgO₂.L⁻¹, para o ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA, respectivamente). Na Fase C as velocidades de liberação de O₂ na água do mar, também, foram superiores. Assim, constatou-se que, devido a correção do pH, o desempenho da liberação de O₂ dos peróxidos de magnésio na água do mar foram superiores.

A diferença no valor das velocidades de liberação de O₂ ao longo dos ciclos apresentaram médias bastante distintas entre as Fases B e C, os resultados estão apresentados na Tabela 17. Os resultados da Fase B referem-se aos valores obtidos antes da adição do HCl, uma vez que os valores do último ciclo não refletem o comportamento do decorrer do experimento.

Tabela 17: Valores comparativos das velocidades médias de liberação de O₂ obtidos nas Fases B e C.

Fases/Reatores	RE1	RE2	RE3
	V (mgO ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	V (mgO ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)	V (mgO ₂ .L ⁻¹ .d ⁻¹)
Fase B	25,5	8,5	0,6
Fase C	78,2	35,6	51,5

Outra diferença entre a maneira que os reatores foram operados nas distintas fases está no consumo de O₂. Para o ORC[®], em 33,2 dias de testes na Fase B houve o consumo de todo o O₂ disponível, enquanto

que na Fase C, durante 4,2 dias, o consumo foi de 296,6 dos 409,2 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ disponíveis (72,5 %). Claro está que, na Fase C a efetividade da liberação de O_2 foi superior a Fase B.

Considerando um poço de petróleo, acredita-se que as injeções de água do mar fariam com que houvesse um abaixamento do pH realizando o papel de tampão, logo, a Fase C simula melhor a situação da extração de petróleo em *offshore*.

Em ambas as fases com a adição dos produtos aos reatores a elevação do pH foi semelhante para os 3 produtos.

5.1.5 Fase D do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos

A fim de observar o comportamento da liberação de O_2 com quantidade inferior de produto aplicada nas Fases anteriores, empregou-se nos reatores erlenmeyeres (RE) 0,4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dos oxidantes sólidos. Na Tabela 18 estão indicadas as concentrações de produto em termos de MgO_2 e O_2 . Nesta fase os ensaios foram conduzidos apenas no RE1 e RE2.

Tabela 18: Variáveis no processo de liberação de O_2 na Fase D.

FASE D			
Reatores	Produto aplicado	Concentração de produto aplicada ($\text{mgMgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração de O_2 inicial disponível ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
RE1	ORC [®]	144	40,9
RE2	UFPR-2	84,4	24

Esta Fase foi finalizada após a concentração de O_2 disponível ter sido reduzida a zero, em ambos os reatores, devido ao consumo total de O_2 no decorrer do tempo. O experimento para a obtenção da constante de Henry não foi desenvolvido, então foram utilizados os mesmos valores da constante de Henry da Fase C, apresentados na Tabela 14 (p. 64).

Os resultados obtidos nesta Fase para o aumento da concentração de oxigênio estão apresentados nas Figuras 21 e 22, para o RE1 e RE2, respectivamente, os quais permaneceram em operação durante 7,8 dias.

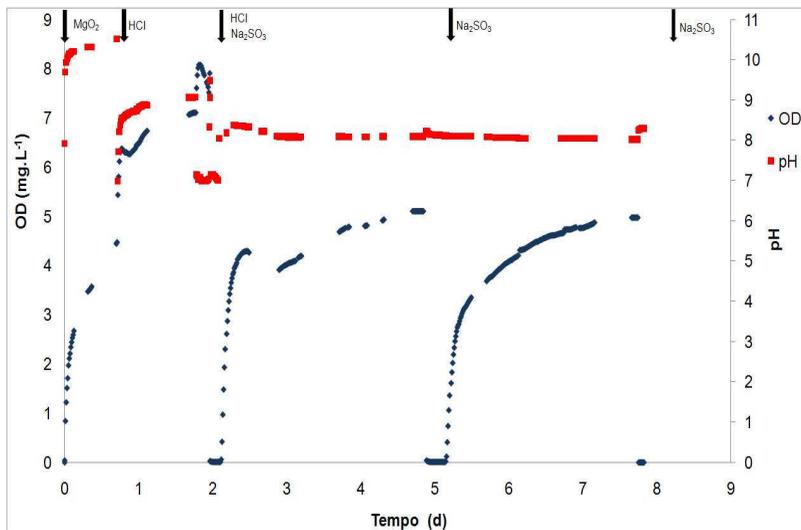


Figura 21: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE1 causada pela adição de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de ORC^{\circledR} , durante 7,8 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

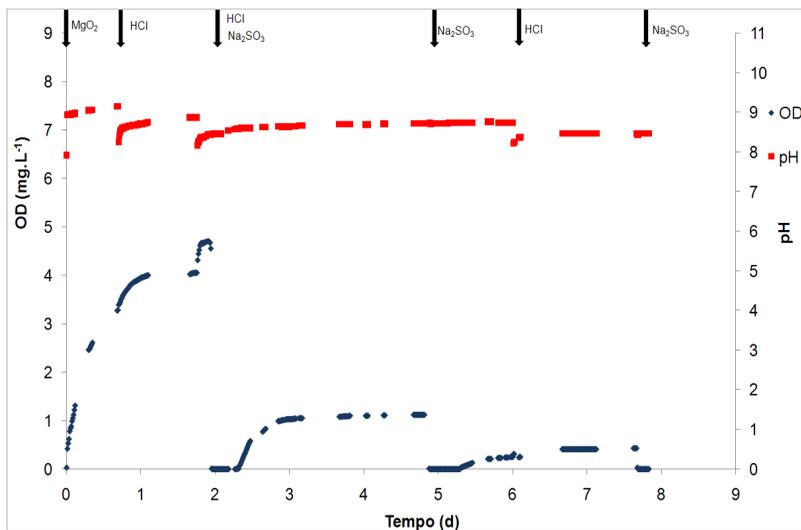


Figura 22: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE2 causada pela adição de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de UFPR-2, durante 7,8 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

Visualiza-se pela Figura 21 que, com a adição do ORC[®], a concentração de oxigênio dissolvido levou 17 h para ser elevada a 4,5 mgO₂.L⁻¹ (partindo de zero), enquanto que o pH passou de 7,9 para 10,5 em apenas 15 min. Neste instante (t = 17 h), quando a concentração de O₂ atingiu certa constância, realizou-se a correção do pH, cujo valor ficou em 7,7. Logo após, observou-se um incremento de 30 % nos registros de OD realizados pelo oxímetro, passando para 5,8 mgO₂.L⁻¹. Todavia, foi realizada a correção do pH depois deste atingir 9,1. Após a concentração de oxigênio se manter constante fez-se a adição de sulfito de sódio. Posteriormente, observou-se uma estabilidade do pH e novas adições de sulfito foram realizadas (2), totalizando 2 ciclos em 7,8 dias. O experimento foi encerrado após a adição do sulfito, devido à capacidade de O₂ disponível a ser liberado ter sido esgotada.

Diferentemente do ORC[®] o composto sintetizado pela UFPR, denominado UFPR-2, em 17 h de ensaio alcançou 3,3 mgO₂.L⁻¹ e o pH subiu para 9,2 (valor 13 % menor que o ORC[®]). Sulfito foi adicionado com 47 h de ensaio, quando o OD se manteve constante. Ao longo do teste o pH se manteve estável. No ciclo incompleto, a fim de observar se este produto aumentaria a concentração máxima fez-se nova correção, porém maiores acréscimos de OD não foram observados.

Na Tabela 19 pode ser conferida a evolução da concentração de O₂ para ambos os produtos em tela.

Tabela 19: Valores da concentração máxima de O₂ em cada ciclo (C_{m,i}), massa de Na₂SO₃ para eliminar a concentração de O₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{S,i}), massa total de Na₂SO₃ adicionada (m_{TSi}), e concentração total de O₂ liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores RE1 (ORC[®]) e RE2 (UFPR) nos ciclos executados na Fase D.

FASE D					
Reator	Ciclo	C _{m,i} (mg.L ⁻¹)	m _{S,i} (mg)	m _{TSi} (mg)	C _i (mg.L ⁻¹)
RE1	1	4,5	---	---	---
	Após correção do pH*	7,1	---	---	---
	Após correção do pH*	8,1	72,8	112,9	43,9
	2	5,1	46,0	78,4	30,4
	Incompleto	5,0	---	---	17,4
RE2	1	3,3	---	---	---
	Após correção do pH*	4,1	---	---	---
	Após correção do pH*	4,7	42,2	51,4	20,3
	2	1,1	9,9	11,8	4,6
	Incompleto	0,4	---	---	1,5
	1	3,3	---	---	---

*Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no ciclo 1.

Pode-se observar que maiores valores da concentração máxima de O₂ na água do mar aconteceram no RE1. Na Tabela 20 podem-se verificar as velocidades encontradas para estes reatores, na qual se percebe que o ORC[®] sempre apresentou valores superiores que o UFPR-2, em média, na ordem de 12 vezes.

Tabela 20: Resultados obtidos para a velocidade de liberação de O₂ na 1ª etapa de cada ciclo (V_i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante inicial de cada ciclo (C_d).

PRDODUTOS/ CICLOS	FASE D	
	RE1 (ORC [®])	RE2 (UFPR-2)
	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)
0	---	---
1	37,3	6,6
Adição de HCl*	28,0	4,1
Adição de HCl*	28,7	12,8
2	44,5	3,6
Incompleto	20,8	0,6

*Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no ciclo 1.

5.1.6 Fase E do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos

A Fase E foi realizada como forma de repetir os ensaios desenvolvidos na Fase D, de modo a obter um melhor entendimento do fenômeno de liberação de O₂ em baixas concentrações de O₂, além de ensaiar utilizando o reagente SIGMA.

Na Tabela 21 estão apresentadas as quantidades de MgO₂ e O₂ para cada reator RE na concentração de produto aplicada de 0,4 g.L⁻¹. Ao final desta Fase foi determinado os valores da constante de Henry, que estão apresentados nessa Tabela.

Tabela 21: Variáveis no processo de liberação de O₂ na Fase E.

FASE E				
Reatores	Produto aplicado	Concentração de produto aplicada (mgMgO ₂ .L ⁻¹)	Concentração de O ₂ inicial disponível (mgO ₂ .L ⁻¹)	Constante de Henry (H) (mgO ₂ .L ⁻¹ .atm ⁻¹)
RE1	ORC [®]	144	40,9	35,1
RE2	UFPR-2	84,4	24	34,3
RE3	SIGMA	104	29,6	34,6

Nas Figuras 23, 24 e 25 podem ser observados os resultados obtidos na cinética de liberação de O_2 relativas aos produtos: ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA, respectivamente, os quais permaneceram em operação durante 7 dias.

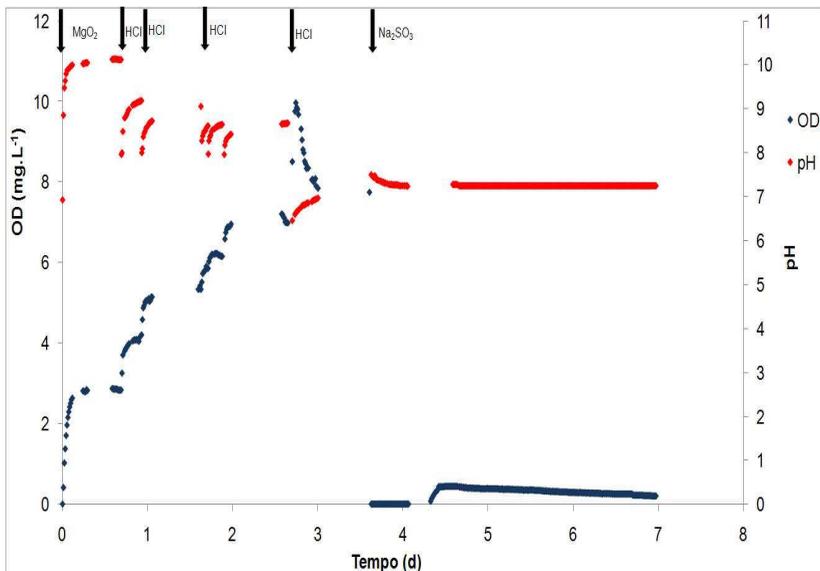


Figura 23: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE1 causada pela adição de $0,4 g.L^{-1}$ de ORC[®], durante 7 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

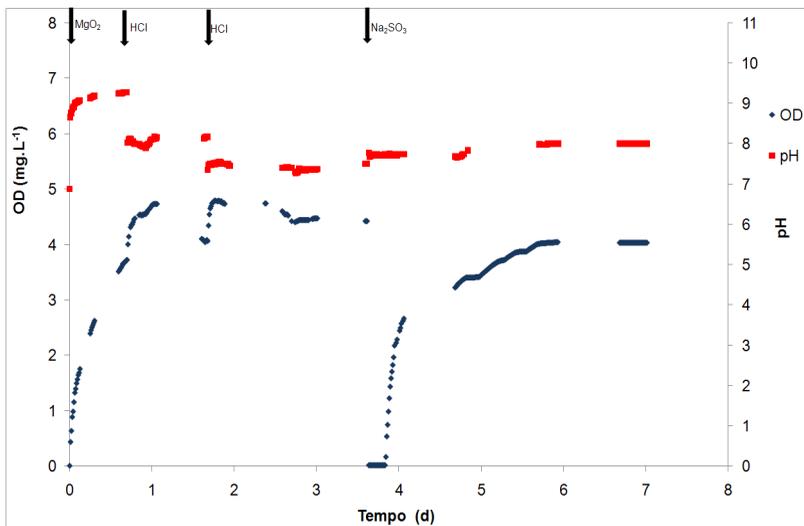


Figura 24: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE2 causada pela adição de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de UFPR-2, durante 7 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

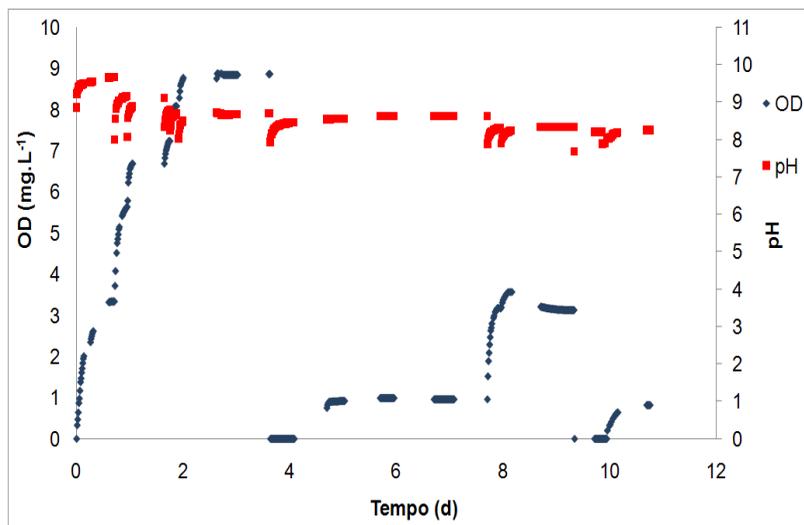


Figura 25: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE3 causada pela adição de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de SIGMA, durante 10,8 dias de ensaio. Onde OD (◆) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

Do mesmo modo que nas fases anteriores observa-se uma pequena queda na concentração de O_2 após alcançar um patamar. Isto indica que o $Mg(OH)_2$ formado (vide Equação 4) quando neutralizado pela adição do HCl sintetiza $MgCl_2$. Desta forma, se tem mais sal dissolvido no meio, além do sulfito adicionado, que acarretariam numa redução da solubilidade do oxigênio no meio líquido (SCHMIDELL, 2001). Entende-se que neste caso não ocorreu vazamento do O_2 para o meio externo, uma vez que não houve uma enorme liberação de O_2 , como observado nas Fases B e C, conseqüentemente não houve aumento expressivo da pressão na cabeça do reator.

Devido à baixa concentração de O_2 disponível nesta Fase, foram possíveis apenas a realização de 1 ciclo completo e outro incompleto para os produtos ORC[®] e o UFPR-2. No caso do reagente SIGMA foram possíveis 2 ciclos completos e 1 incompleto, já que este peróxido apresentou menor efetividade na liberação do O_2 no decorrer da cinética.

Pode-se observar pelas Figuras 23, 24 e 25, que várias correções do pH foram realizadas, a fim de obter a máxima concentração de O_2 em cada ciclo. O resultado encontrado foi o aumento progressivo da concentração de oxigênio a cada adição de HCl, até o instante que não se obteve resposta na evolução do OD. Foi quando se fez a inserção do sulfito aos reatores, para que resultasse numa concentração de O_2 nula. O OD voltou a subir nos 3 reatores, embora no RE1, o OD caiu posteriormente, dessa vez sem a adição de sulfito.

Os resultados encontrados, para os distintos ensaios, estão indicados na Tabela 22, a fim de determinar a concentração total de O_2 liberada em todo um determinado ciclo (ciclo i).

Tabela 22: Valores da concentração máxima de O₂ em cada ciclo (C_{m,i}), massa de Na₂SO₃ para eliminar a concentração de O₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{S,i}), massa total de Na₂SO₃ adicionada (m_{TSi}) e concentração total de O₂ liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores RE1 (ORC[®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase E.

FASE E					
Reator	Ciclo	C _{m,i} (mg.L ⁻¹)	m _{S,i} (mg)	m _{TSi} (mg)	C _i (mg.L ⁻¹)
RE1	1	10,0	90,5	103,5	40,8
	Incompleto	0,4	---	---	1,6
RE2	1	4,8	44,2	70,6	27,8
	Incompleto	4,0	---	---	14,6
RE3	1	3,3	---	---	---
	Correção do pH*	6,7	---	---	---
	Correção do pH*	8,9	132,9	147,0	17,8
	2	1,0	---	---	---
	Correção do pH**	3,6	53,4	65,5	7,9
	Incompleto	0,8	---	---	1,5

*Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no ciclo 1.

**Correção do pH com a solução de HCl 10 %, realizada no ciclo 2.

O reagente SIGMA foi o oxidante sólido que apresentou maior sensibilidade ao pH do que o UFPR-2, atingindo concentração máxima de O₂ de 8,9 mgO₂.L⁻¹.

A concentração de O₂ liberada pelos oxidantes sólidos ORC[®] e UFPR-2 representou 100 % do total da quantidade teoricamente possível de liberar. Enquanto que, no produto SIGMA a conversão foi de 81 %.

Nesta Fase E o comportamento obtido das velocidades de liberação de O₂ na água do mar do UFPR-2 e do SIGMA foram semelhantes (15,5 e 15,3 mg.L⁻¹.d⁻¹, respectivamente), sendo a maior

atingida no RE1 com o ORC[®] (38,5 mg.L⁻¹.d⁻¹). Os coeficientes de correlação foram em média de 0,98 para os 3 REs.

Tanto na Fase D quanto na E, observou-se o esgotamento do O₂ dos produtos ORC[®] e UFPR-2. Sendo assim, esta concentração aplicada para o presente estudo se mostrou com baixa capacidade de liberar O₂ por tempos superiores, em média, 8,2 dias, nestas condições. As velocidades de liberação de oxigênio na Fase E apresentaram valores coerentes aos da Fase D.

5.1.7 Fase F do ensaio cinético abiótico com distintos oxidantes sólidos

Aplicou-se nessa Fase a mesma concentração de produto que a Fase A, 10 g.L⁻¹, já que naquela não foi possível realizar uma cinética com acompanhamento: de ciclos e nem dos diferentes produtos em questão.

A Tabela 23 mostra o quanto representa esta concentração em termos de MgO₂ e O₂, além de apresentar os valores encontrados para a constante de Henry, determinada após o término desta cinética.

Tabela 23: Variáveis no processo de liberação de O₂ na Fase F para os diferentes oxidantes sólidos.

FASE F				
Reatores	Produto aplicado	Concentração de produto (mgMgO ₂ .L ⁻¹)	Concentração de O ₂ inicial disponível (mgO ₂ .L ⁻¹)	Constante de Henry (H) (mgO ₂ .L ⁻¹ .atm ⁻¹)
RE1	ORC [®]	3600	1023	35,2
RE2	UFPR-2	2110	600	37,8
RE3	SIGMA	2600	740	35,6

Os resultados obtidos da concentração de O₂ em água do mar nos reatores fechados (RE) para os 3 oxidantes sólidos ORC[®], UFPR-2 e SIGMA, podem ser visualizados nas Figuras 26, 27 e 28, os quais permaneceram em operação durante 10,2; 10,2 e 10,4 dias, respectivamente.

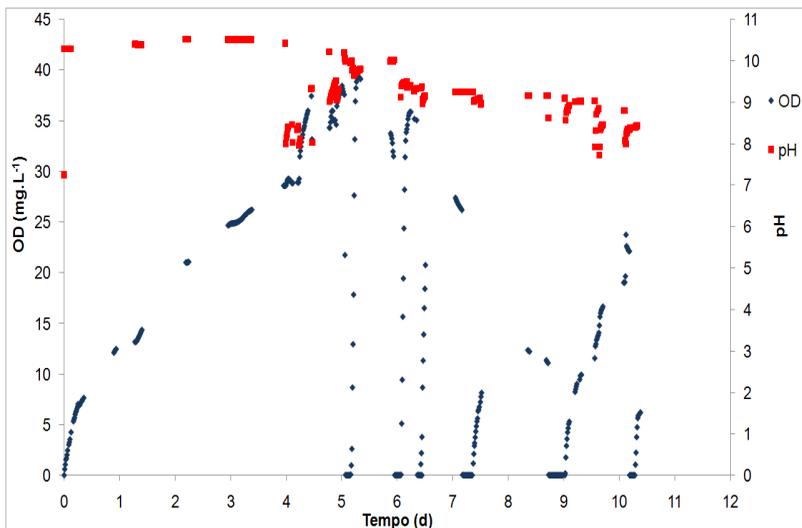


Figura 26: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE1 causada pela adição de 10 g.L^{-1} de ORC[®], durante 10,2 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

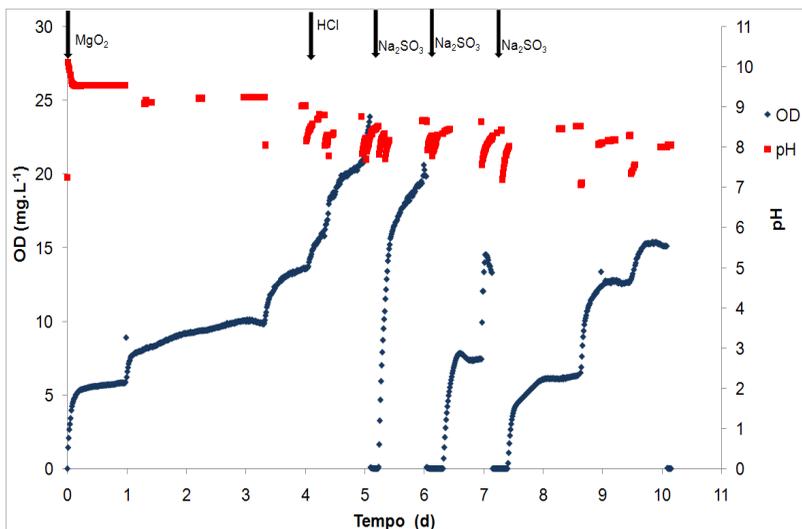


Figura 27: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE2 causada pela adição de 10 g.L^{-1} de UFPR-2, durante 10,2 dias de ensaio. Onde OD (♦) e pH (■). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

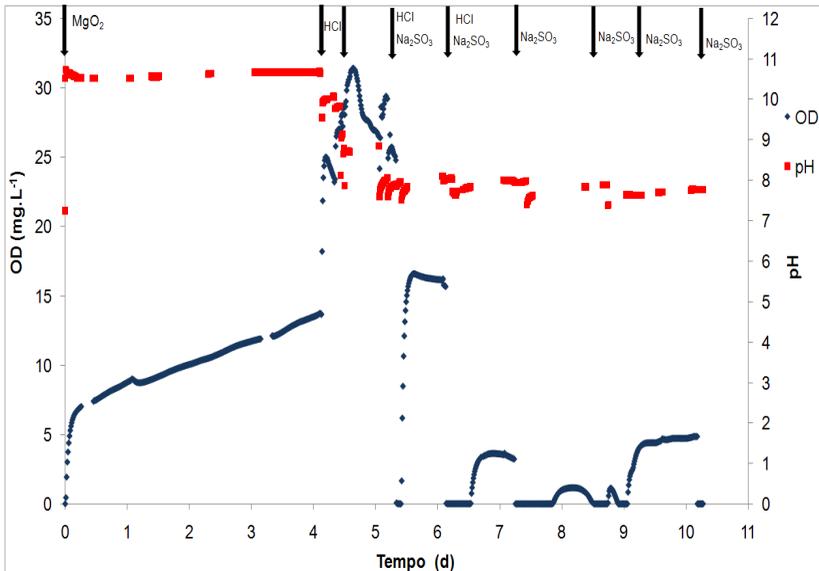


Figura 28: Cinética da variação da concentração de O_2 no reator RE3 causada pela adição de 10 g.L^{-1} de SIGMA, durante 10,4 dias de ensaio. Onde OD (\blacklozenge) e pH (\blacksquare). As setas indicam a adição dos seguintes produtos aos reatores, em distintos instantes: peróxido de magnésio, ácido clorídrico e sulfito de sódio.

O comportamento da concentração de O_2 observada nas Figuras 26, 27 e 28 indica que no ciclo 1 o ORC[®] apresentou uma velocidade de liberação de O_2 superior em relação aos outros produtos.

Foram necessários 6 h de ensaio para que o produto ORC[®] e o SIGMA atingissem a concentração de O_2 igual a $7 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$, enquanto que o oxidante sólido UFPR-2 atingiu $5,4 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ (23 % menos). O pH, neste instante, nos reatores RE1, RE2 e RE3 era de 10,3; 9,5 e 10,5, respectivamente. Schmidtke *et al.* (1999) quando realizaram ensaios do ORC[®] em água destilada o pH atingiu o valor de 11.

Com os resultados da concentração máxima de O_2 na água do mar encontrados, nota-se que, para o RE1, associado à maior quantidade de produto utilizada e a correção do pH, obteve-se concentração máxima de O_2 superior aos valores observados com os demais oxidantes sólidos ($38,4 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$). Quando se compara este valor com o atingido na Fase A ($14,6 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$), observa-se com bastante clareza a necessidade de correção do pH, a fim de que maiores valores possam ser atingidos.

A Tabela 24 apresenta os valores de concentração máxima e liberada de O₂, a fim de comparar os oxidantes sólidos temas desta pesquisa.

Tabela 24: Valores da concentração máxima de O₂ em cada ciclo (C_{m,i}), massa de Na₂SO₃ para eliminar a concentração de O₂ nas fases líquida e gasosa em cada ciclo (m_{s,i}), massa total de Na₂SO₃ adicionada (m_{TSi}) e concentração total de O₂ liberada em cada ciclo (C_i), para os reatores RE1 (ORC[®]), RE2 (UFPR) e RE3 (SIGMA) nos ciclos executados na Fase F.

FASE F					
Reator	Ciclo	C _{m,i} (mg.L ⁻¹)	m _{s,i} (mg)	m _{TSi} (mg)	C _i (mg.L ⁻¹)
RE1	1	38,4	349,0	686,7	266,7
	2	39,3	357,1	737,7	286,5
	3	35,6	323,5	452,3	175,7
	4	27,4	249,0	311,3	120,9
	5	12,3	118,8	280,7	109,0
	Incompleto	23,7	---	---	83,6
RE2	1	23,9	205,5	298,7	117,8
	2	21,0	180,6	286,5	113,0
	3	14,0	120,4	216,4	85,3
	Incompleto	15,5	---	---	52,6
RE3	1	31,4	462,2	617,1	74,6
	2	16,6	244,3	340,6	41,2
	3	3,6	53,0	93,1	11,3
	4	1,2	17,7	70,8	8,6
	5	1,1	16,2	35,6	4,3
	Incompleto	4,9	---	---	8,7

Os valores observados na Tabela 24 estão de acordo com os resultados experimentais dos ensaios realizados para encontrar a concentração de saturação de O₂, apresentados na Tabela 9 (31,8 mgO₂.L⁻¹), isto é, valores mais próximos da saturação quando aerado O₂ puro no meio líquido (pressão parcial de O₂ igual 1 atm). No RE1, durante 3 ciclos seguidos, foi observado C_m, em média, igual a 37,8 mgO₂.L⁻¹, para um pH, em média, de 9,5.

O reagente SIGMA apresentou uma concentração máxima de 31,4 mgO₂.L⁻¹ em pH 8,8, no 1º ciclo, entretanto, nos demais ciclos, onde o pH ficou em média 7,9, o mesmo não foi observado. Isto indica que a liberação de O₂ sofre interferência em pH baixo para este oxidante sólido. O mesmo não foi observado com o ORC[®] e o UFPR-2.

Dessa forma, entende-se que numa faixa de pH entre 9 e 10 a liberação de O₂ apresenta maior efetividade na liberação de O₂. O mesmo foi observado nas demais Fases estudadas. Contudo, ao atingir o pH máximo deve-se fazer a correção do pH, a fim de obter continuidade da liberação de O₂.

A concentração de O₂ liberada pelos oxidantes sólidos UFPR-2 e SIGMA, aplicados nesta Fase F, representou 60 e 20 %, respectivamente, do total da quantidade teoricamente possível de liberar, baseado na relação estequiométrica da reação, Equação 4. Enquanto que, com o oxidante sólido ORC[®] a conversão foi de 100 %.

As velocidades de liberação de O₂ podem ser conferidas na Tabela 25. Os coeficientes de correlação foram em média de 0,98 para os reatores RE.

Tabela 25: Resultados obtidos para a velocidade de liberação de O₂ na 1ª etapa de cada ciclo (V_i) para os distintos produtos e a concentração de oxigênio disponível no instante final de cada ciclo (C_d).

PRODUTOS/ CICLOS	FASE F					
	RE1 (ORC [®])		RE2 (UFPR-2)		RE3 (SIGMA)	
	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C _d (mg.L ⁻¹)	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C _d (mg.L ⁻¹)	V _i (mg.L ⁻¹ .d ⁻¹)	C _d (mg.L ⁻¹)
0	---	1023,0	---	600,0	---	740,0
1	28,9	756,3	82,6	482,2	81,7	665,4
2	588,2	469,9	126,3	369,2	269,8	624,3
3	261,7	294,2	58,7	283,9	32,6	613,0
Incompleto	---	---	50,9	231,3	---	---
4	50,6	173,3	---	---	8,9	604,5
5	93,6	64,3	---	---	32,4	600,2
Incompleto	---	-19,3	---	---	16,9	591,5

Através da Tabela 25, se verifica que as velocidades de liberação de O_2 na água do mar são sempre superiores quando se empregou o ORC[®]. O ciclo 1 apresentou a menor velocidade dos ciclos, visto que o pH estava acima de 10. No ciclo 2 observou-se as velocidades máximas de O_2 para os 3 oxidantes sólidos, causado por sucessivas correções do pH, nunca inferior a pH 8. O ORC[®] alcançou velocidade máxima de $588,2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ frente a $126,3 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ do UFPR-2 e $269,8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ SIGMA.

Posteriormente, um decréscimo nas velocidades de liberação de O_2 dos reatores estudados foi observado. No RE3 houve uma diminuição de 88 %. O pH permaneceu abaixo de 8, o que indica ser uma forte influência na velocidade de liberação de O_2 para o SIGMA.

Os resultados encontrados em termos de velocidade de liberação de oxigênio, são superiores aos observados por Chang *et al.* (2007), que aplicaram $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de ORC[®] em reator semi-fechado e obtiveram velocidades de liberação de O_2 de $9 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

5.1.8 Análise geral da cinética de liberação de O_2

Avaliando a cinética de liberação de oxigênio em água do mar através da velocidade específica de liberação de O_2 (V_e), calculada a partir da Equação 26 (p. 36), descrita no item 4.2.5 em Materiais e Métodos como sendo a velocidade inicial de liberação de O_2 na 1ª etapa de um determinado ciclo i ($V_{i,1}$), e a massa de O_2 total disponível no início do ciclo, obtiveram-se valores médios da V_e para cada concentração de oxidante sólido empregado: $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, média das velocidades específica de liberação de O_2 nas Fases D e E; $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ entre as Fases B e C e $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ obtido da média entre as velocidades das Fases A e F, para cada oxidante sólido estudado (ORC[®], UFPR-2 e SIGMA), resultando em 1 velocidade específica para cada sólido e concentração do mesmo aplicada.

Os resultados encontrados para o ORC[®], UFPR-2 e SIGMA estão expostos na Figura 29.

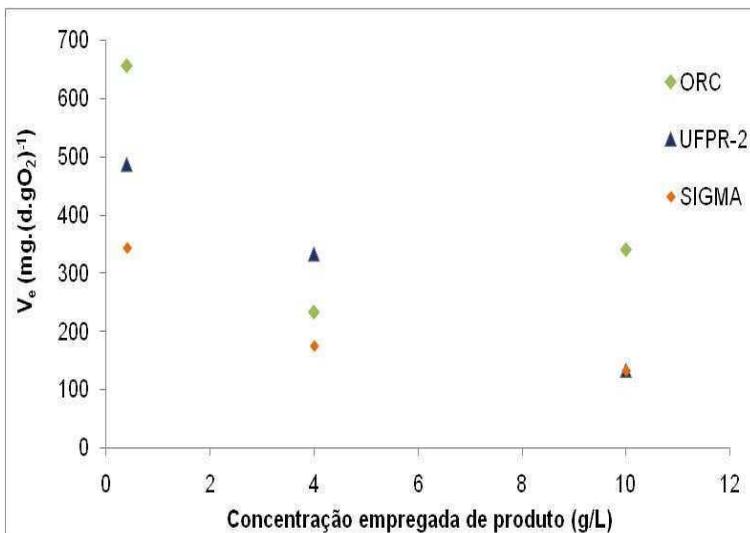


Figura 29: Velocidades específicas de liberação de O₂ dos distintos sistemas em distintas Fases da matriz experimental apresentada na Tabela 6.

Constata-se, observando a Figura 29, que altas velocidades específicas de liberação de O₂ são determinadas pela quantidade empregada de produto. Embora em baixas concentrações aplicada dos produtos, obtiveram-se valores superiores de V_e da menor concentração de produto à maior, conforme segue: V_{e0,4} > V_{e4} > V_{e10}. Sendo que, nas concentrações de 0,4 e 10 g.L⁻¹ o RE1, que continha ORC[®], apresentou maior V_e, seguido pelo RE2, com UFPR-2, e RE3, com o reagente SIGMA. Enquanto que, com a concentração de produto igual a 4 g.L⁻¹, a maior V_e observada foi no RE2, seguido pelo RE1 e RE3.

As cinéticas realizadas revelaram que em todas as concentrações ensaiadas dos produtos obtiveram-se as maiores velocidades de liberação de O₂ sempre pelo produto ORC[®], que foi atingida na Fase F (com 10 g_{prod}.L⁻¹) exibida pelo ORC[®], que alcançou, em média, 204,6 mgO₂.L⁻¹.d⁻¹. Enquanto que, o composto UFPR-2 exibiu a maior velocidade de liberação de O₂, também na Fase F, 64,1 mgO₂.L⁻¹.d⁻¹.

Na Figura 30 estão apresentados os valores médios das velocidades de liberação de O₂ na 1^a etapa de um ciclo entre as Fases A e F; B e C; D e E para os oxidantes sólidos envolvidos nestas fases (ORC[®], UFPR-2 e o SIGMA), além dos resultados obtidos para o UFPR-1 no reator coluna do presente estudo, composto sintetizado pela

Universidade Federal do Paraná sem a presença de íons fosfato na sua composição, e o resultado encontrado por Chang *et al.* (2007).

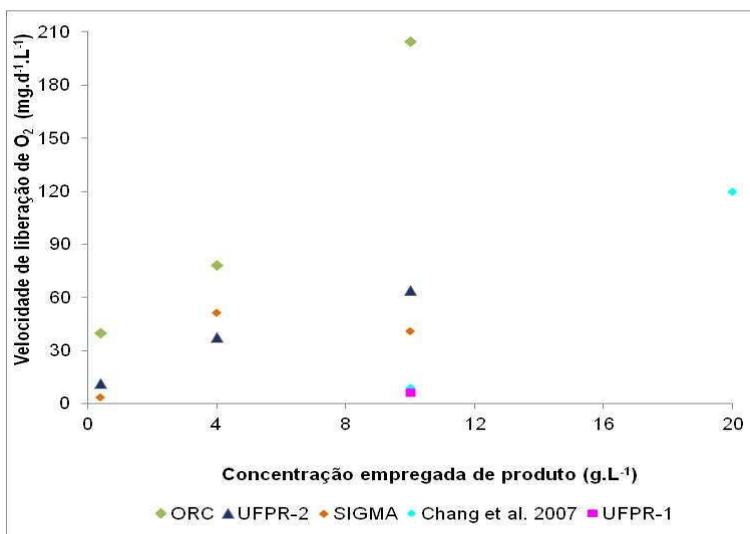


Figura 30: Valores médios das velocidades de liberação de O₂ na 1ª etapa de um ciclo entre as Fases A e F; B e C; D e E para o ORC, UFPR-2 e o SIGMA, além das velocidades de liberação de O₂ na 1ª etapa de um ciclo para o UFPR-1 e o resultado encontrado no trabalho de Chang *et al.* (2007).

Estes resultados, indicam que quanto maior a concentração aplicada de produto e maior a capacidade de O₂ que cada produto apresenta em sua composição, maior é a influência na velocidade de liberação de O₂.

Na Figura 30 nota-se que o sistema de Chang *et al.* (2007), com 20 g.L⁻¹ de produto (ORC[®]), embora operado como um sistema semi-fechado, apresentou velocidade de liberação de O₂ na água do mar superior aos encontrados no presente trabalho para o UFPR-2 e o SIGMA em todas as Fases estudadas, e para o ORC[®] nas Fases com 0,4 e 4 g.L⁻¹ de produto.

Waite *et al.* (1999) demonstraram que o percarbonato de sódio (Na₂CO₃.1,5H₂O₂), diferentemente de outros peróxidos, inclusive o peróxido de magnésio, apresentou velocidade de liberação de O₂ superior ao do presente estudo. Portanto, aquele se esgotará mais rapidamente, sendo uma desvantagem para o propósito desejado, além de conter apenas 7,6 % de O₂ por massa de produto.

Ainda, segundo Waite *et al.* (1999), quando estudaram a liberação de O_2 do percarbonato de sódio e do percarbonato de sódio encapsulado com Cloreto de Polivinilideno (PVDC), obtiveram uma redução de 6600 vezes na velocidade de dissolução do oxigênio: de $5,5$ para $0,00075 d^{-1}$, respectivamente para o percarbonato sem o PVDC e o com o PVDC. Demonstrando que, uma determinada barreira para a liberação de O_2 , neste caso o PVDC, influencia na velocidade de liberação de O_2 .

Outra grandeza de importância nessa avaliação é a concentração máxima atingida experimentalmente nos distintos sistemas. Obtiveram-se valores médios da C_m nas distintas Fases, nas quais os ensaios foram com as concentrações de oxidantes sólidos de $0,4 g.L^{-1}$ (Fases D e E); $4 g.L^{-1}$ (B e C) e $10 g.L^{-1}$ (A e F). Na Figura 31 podem-se visualizar os resultados obtidos, os quais se diferenciam dos valores obtidos nos sistemas semi-fechados (RCP e no sistema utilizado por Chang *et al.*, (2007)).

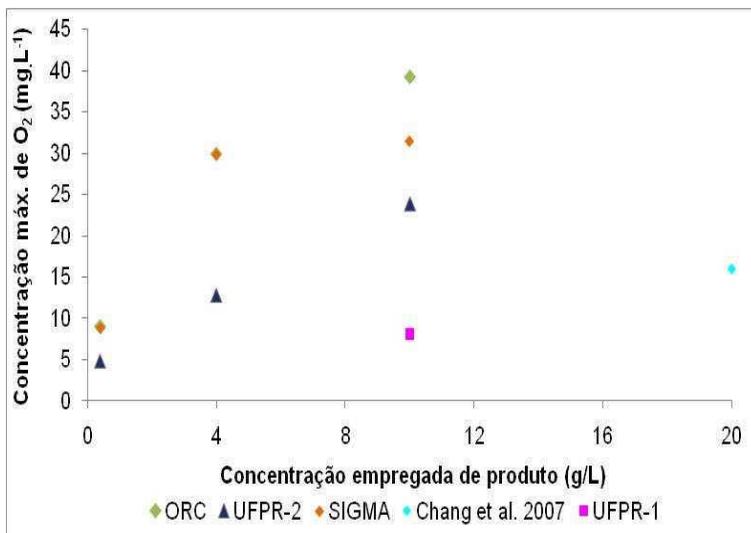


Figura 31: Concentração máxima de O_2 dos distintos oxidantes sólidos nas distintas Fases da matriz experimental, inclusive o resultado encontrado com o UFPR-1 e o do trabalho de Chang *et al.* (2007).

Conforme esperado a capacidade de O_2 disponível em um determinado produto promove uma maior liberação de O_2 e, conseqüentemente, atingem-se maiores valores da concentração de

saturação de O_2 (C_s), que conforme Figura 31 a concentração máxima de O_2 atingida mais próxima à saturação teórica de O_2 ($31,8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), conforme Tabela 9, aconteceu quando foi empregado $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de produto aos reatores, seguido do emprego de $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, para os 3 peróxidos de magnésio estudados. O produto comercial ORC[®] foi o que atingiu a maior concentração máxima de O_2 ($39,3 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) seguido do reagente SIGMA ($31,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) e do UFPR-2 ($23,9 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), ambos na Fase F, a qual aplicou-se $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dos peróxidos. Nas outras Fases os produtos ORC[®] e o SIGMA alcançaram valores próximos e superiores aos do UFPR-2. Segundo Waite *et al.* (1999) a fase sólida do oxidante pode agir como um ponto de nucleação da formação do gás O_2 . Desta forma, constata-se que o UFPR-2 contém constituintes na sua composição que bloqueiam a liberação de O_2 ou que são obstáculos para a difusão do O_2 , já que a difusão molecular desempenha um papel bastante significativo para liberação de O_2 do peróxido de magnésio (ODENCRANTZ *et al.*, 1996).

Os mesmos autores investigaram, com reatores em sistema fechado, a liberação de O_2 de distintos oxidantes entre eles: o peróxido de magnésio (MgO_2) e o percarbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$). Quando o percarbonato foi utilizado a concentração máxima de O_2 obtida foi de $44,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, valor maior aos encontrados no presente estudo, vide Figura 31. Deve-se lembrar que no interior dos reatores RE há gás argônio, sendo que a liberação de oxigênio pelo MgO_2 irá aumentar a pressão na superfície do líquido, fato este que não ocorria neste ensaio de Waite *et al.* (1999), tendo em vista que, os autores mantiveram uma pressão de 1 atm com o *headspace* em 100 % de oxigênio. Alternativamente, reações químicas das diversas espécies químicas presentes na água do mar, e/ou precipitação dos oxidantes sólidos e demais constituintes nos reatores podem contribuir para que a concentração máxima teórica não seja atingida, visto que são resistências a difusão do O_2 no meio, conforme demonstrado na Figura 6 (p. 19).

Observou-se que, no decorrer das cinéticas realizadas, a concentração máxima de O_2 alternou-se de um ciclo para outro. Esperava-se que a cada aumento da concentração de O_2 , nos diferentes ciclos, as concentrações máximas de O_2 na água do mar fossem próximas, contudo, muitas vezes houve redução. Essa redução na $C_{m,i}$ pode ser atribuída ao fato de que ocorria a variação na composição química do meio líquido, assim varia a constante de Henry (H) e, portanto, a concentração de saturação de O_2 , em determinada pressão parcial de O_2 no gás. Dentre as espécies químicas dissolvidas no meio

líquido dos reatores estava o sulfito de sódio quando adicionado aos reatores, devido a sua alta solubilidade (678 g.L^{-1}), assim como o MgCl_2 que a solubilidade é 1670 g.L^{-1} .

Conforme Odencrantz *et al.* (1996), a variação na concentração máxima de O_2 atingida pode-se atribuir, também, à difusão do O_2 através do precipitado formado por Mg(OH)_2 (baixa solubilidade na água, $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$), limitando o transporte do O_2 .

Além disso, a presença de íons fosfato, intercalado na estrutura de um produto contendo peróxido de magnésio, também, compromete a liberação de O_2 (ATLAS, 1992), já que além de dar um efeito tamponante ao meio, também retarda a liberação de O_2 do produto, devido a resistência na hidratação do MgO_2 (KOENIGSBERG *et al.*, 1999).

Ao mesmo tempo, concentrações de oxigênio maiores não foram atingidas podendo ser atribuído ao pH acima de 10, que diminui a liberação de oxigênio, mas não ocorre a inibição total (SCHÄFER, 2006).

Por outro lado, a pressão resultante nos sistemas nas distintas fases é diretamente proporcional à capacidade de liberação de O_2 do oxidante sólido. Quanto maior a pressão que o gás O_2 exerce, maior o número e a força das colisões de suas moléculas com os obstáculos (substâncias químicas e as partículas sólidas dos oxidantes). Consequentemente, maior o número de moléculas que conseguirão penetrar no líquido (IQBAL & MIDO, 2005), vide tal resistência na Figura 6 (pg. 19). Devido ao equilíbrio entre as fases: líquida e gasosa, à medida que aumenta o OD no líquido aumenta, também, no *headspace*, conforme a Lei de Henry. Assim, maiores concentrações de O_2 não foram observadas devido à pressão gerada na cabeça dos reatores.

A pressão total no sistema não foi mensurada experimentalmente, contudo os reatores foram observados visualmente, onde se pode perceber a formação de bolhas no líquido e ocorria o deslocamento para a superfície do líquido-*headspace*, elevando a pressão no sistema.

Todavia, a pressão total no sistema pode ser estimada através da Equação 5 (p. 28), enquanto que a pressão parcial de O_2 foi obtida pela Equação 10 (p. 31). Os resultados obtidos da pressão total máxima, em cada Fase, podem ser verificados na Figura 32.

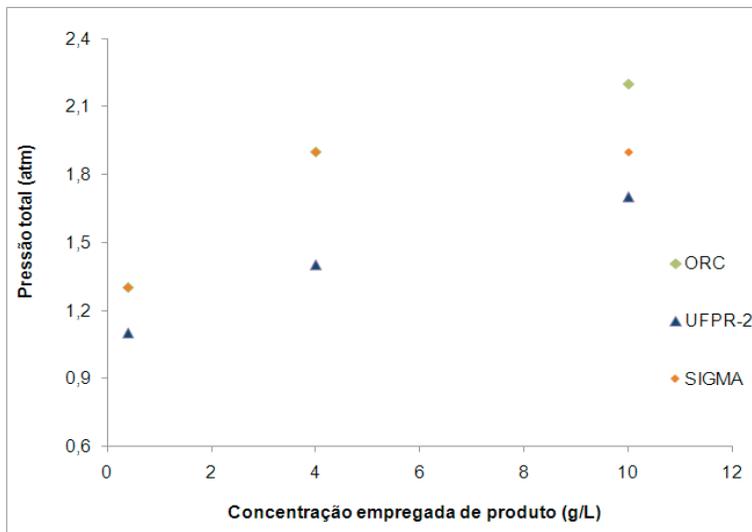


Figura 32: Valores obtidos da pressão total calculada imposta aos das várias Fases da matriz de experimentos.

Observa-se na Figura 32, que os valores máximos da pressão total atingida foi na Fase F para o ORC[®] (de 2,2 atm), quando a concentração máxima de oxigênio foi atingida ($39,3 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

O modelo da concentração de oxigênio proposto, conforme Equação 29 (p. 37) reproduziu os resultados obtidos nos reatores RCP (vide resultados no Apêndice A) e nos das Fases A e B. Como nas demais Fases foi realizada a correção do pH, que acarretou na variação desuniforme da concentração de O_2 , o modelo não foi aplicado. Os coeficientes de correlação entre os valores observados e os calculados demonstraram uma consistência do modelo proposto, na ordem de 0,99.

O ajuste da equação empírica, mostrada na Equação 30, permitiu estimar os valores dos parâmetros $k_{L,A}$ e C_s , resultando em um $k_{L,A}$ médio, dos distintos produtos, o ORC[®], o UFPR-2 e o SIGMA, de 0,8; 0,1 e 0,3 d^{-1} , respectivamente, valores estes diferentes dos encontrados na literatura para distintos oxidantes sólidos: o percarbonato de sódio ($5,5 \text{ d}^{-1}$), peróxido de cálcio ($0,1 \text{ d}^{-1}$) e o peróxido de magnésio ($6,5 \cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$) (WAITE *et al.*, 1999). Deve-se considerar que os dados da literatura relativos ao percarbonato de sódio, que contém peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na sua composição, apresenta como desvantagem a rápida liberação do O_2 do H_2O_2 (menos de 90 min.) (US EPA, 1991), enquanto que os valores de $k_{L,A}$ encontrados neste estudo resultam de compostos

com peróxido de magnésio em sua composição, os quais foram superiores ao obtido pelos mesmos autores quando estudaram o peróxido de magnésio.

Quanto ao pH, comparando o UFPR-2 e o ORC[®], os resultados obtidos mostraram que o comportamento do peróxido de magnésio formulado pela Universidade Federal do Paraná (UFPR) se mostrou com maior capacidade de tamponamento, tornando a água do mar com pH constante de 9,1. Enquanto que, ORC[®] mesmo contendo íons fosfato não foi capaz de tamponar o meio abaixo de 10.

Um exemplo do potencial tamponante do fosfato é a diferença obtida nos resultados de pH quando adicionado em água do mar os oxidantes sólidos sintetizados pela Universidade Federal do Paraná, que são o UFPR-1 (sem íons fosfato na sua composição, aplicado no reator RCP) e UFPR-2 (íons fosfatos presentes). O 1º atingiu 11,5, enquanto que o 2º não passou de 10,1. Entretanto, sugere-se a utilização de um composto com melhor poder de tamponamento, para manter o pH na faixa de 8 – 9, pois pH acima de 9 retarda a dissolução do O₂ dos oxidantes sólidos no meio.

Ademais, para a aplicação de MgO₂ em poços de petróleo em *offshore* sugere-se o produto ORC[®], já que a área a ser tratada é extensa, necessitando maiores quantidades de O₂ para inibir as BRS, logo uma velocidade de liberação de O₂ mais intensa e constante.

5.2 Etapa 2: Ensaios em condições bióticas

Nesta etapa o propósito é investigar a influência da aplicação do ORC[®] na produção biogênica de sulfeto. Após a avaliação da velocidade de liberação de oxigênio na água do mar com distintos peróxidos de magnésio na etapa abiótica, dois biorreatores foram inoculados com biomassa mista contendo bactérias redutoras de sulfato (BRS), com o intuito de ambientar esse grupo de bactérias à produção de sulfeto, para posterior adição do *Oxygen Release Compound* (ORC[®]) em um dos biorreatores (vide descrição em Materiais e Métodos, item 4.2, p. 40).

Ensaios preliminares foram realizados em dois biorreatores durante 153 dias, aos quais se realizava a determinação de sulfato, sulfeto, em triplicata, oxigênio dissolvido (OD) e pH. Através do balanço material de enxofre observou-se que o consumo de sulfato foi, em média, 159,2 mgS-SO₄⁻².L⁻¹ dos 1203,8 mgS-SO₄⁻².L⁻¹ disponível para o consumo, isto é, 13 % de conversão do sulfato em sulfeto. Este baixo consumo se deve ao fato que os biorreatores foram conduzidos

com acetato como fonte de carbono e na presença de luz. Quando inoculados 2 novos biorreatores com lactato como fonte de carbono e com o impedimento da passagem da luz, por meio do papel pardo utilizado, percebeu-se que a produção biogênica do sulfeto foi favorecida. Portanto, os resultados preliminares serviram para definição da operação mais adequada para a redução de sulfato.

Desta forma, os novos biorreatores inoculados, B1 e B2, foram acompanhados, sendo que o B1 foi conduzido como referência da redução do sulfato pelas BRS, definido como controle, no qual não foi realizada a adição do ORC[®], tendo sido operado durante 81 dias sem perturbações. Enquanto que o B2 foi conduzido a fim de avaliar a capacidade do peróxido de magnésio inibir a geração do H₂S na presença de BRS, por meio da adição do ORC[®] nos dias 41, 55 e 71.

As concentrações de sulfato no afluente e efluente e de sulfeto no efluente no biorreator B1 podem ser conferidas na Figura 33, assim como a porcentagem de conversão de sulfato, que é a relação entre a concentração de sulfato no efluente e a concentração de sulfato no afluente.

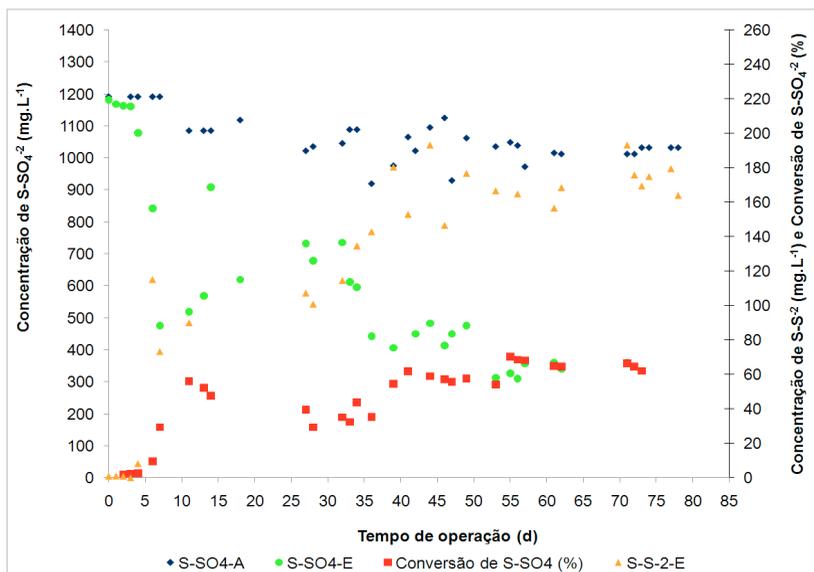


Figura 33: Concentrações de sulfato ($S-SO_4^{-2}$) e sulfeto ($S-S^{-2}$) durante 81 dias de operação do B1 (controle). Onde (A) afluente e (E) efluente.

Pode-se observar na Figura 33 que a partir do dia 39 o estado pseudo-estacionário foi estabelecido no B1 (reator controle), aonde a concentração de sulfato e sulfeto no efluente estabilizou em cerca de 391,7 mgS-SO₄⁻².L⁻¹ e 170,8 mgS-S⁻².L⁻¹, permanecendo até o término do experimento. O pH permaneceu em aproximadamente 7,1, enquanto que o oxigênio dissolvido foi nulo.

O comportamento observado no B1 não foi o mesmo verificado no B2, como pode ser observado na Figura 34, visto que se estabeleceram interferências na atividade das bactérias redutoras de sulfato, devido ao ORC[®] adicionado intermitentemente.

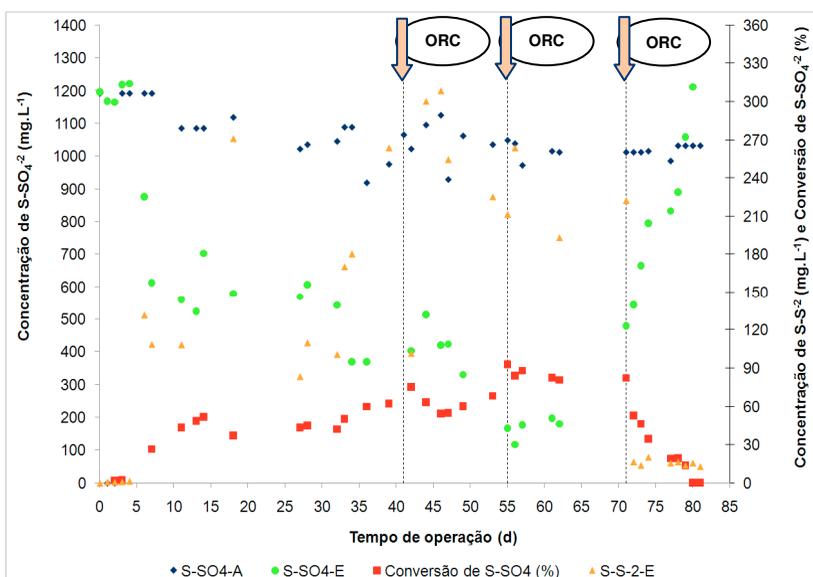


Figura 34: Concentrações de sulfato (S-SO₄⁻²) e sulfeto (S-S⁻²) durante 81 dias de operação do B2 (adição de ORC[®]). Onde (A) afluente e (E) efluente. As setas indicam a adição do ORC[®] nos dias 41, 55 e 71.

Conforme se pode ver na Figura 34, entre os dias 7 e 32, período anterior à adição do ORC[®], o comportamento apresentado no B2 foi semelhante ao B1, ou seja, o estado pseudo-estacionário foi estabelecido permanecendo constante a redução de sulfato pelas BRS, sendo que a concentração de sulfeto no efluente atingiu 263,5 mgS-S⁻².L⁻¹, antes da adição do ORC[®] com 40 dias de operação.

Posterior a esse período, sucessivas aplicações de ORC[®] foram realizadas no B2, nas concentrações de 4, 10 e 50 g.L⁻¹, até que se

concluisse o processo inibitório das BRS, isto é, a ausência da produção de sulfeto.

A Figura 34 mostra que no instante de 41 dias, foi adicionado 4 g.L⁻¹ de ORC[®] para o controle da geração de sulfeto. Contudo, após 15 dias desta aplicação, houve um aumento na conversão do sulfato de entrada de 62,1 % para 93 %. Portanto, para a concentração celular de 2,5 gSSV.L⁻¹ da cultura mista empregada, que inclui bactérias aeróbias facultativas, esta quantidade de ORC[®] não foi o suficiente para inibir as BRS presentes nesta biomassa, uma vez que aquelas se incumbiram de consumir a quantidade de oxigênio liberado de forma a não se observar a inibição das bactérias anaeróbias.

Sendo assim, foi realizada uma segunda aplicação de ORC[®], de 10 g.L⁻¹, ao biorreator B2 com 55 dias de operação. Transcorridos 15 dias desta adição, não houve o controle da produção do sulfeto pelas BRS e o consumo do sulfato presente na água do mar aumentou em cerca de 23 %. Portanto, foi realizada nova aplicação de ORC[®] (50 g.L⁻¹) com 71 dias de operação. Posteriormente, a concentração de sulfeto declinou atingindo 16 mgS.S⁻².L⁻¹, sendo mantida por mais 10 dias, quando o ensaio foi finalizado.

Quando foram empregados 4 e 10 g.L⁻¹ de ORC[®] a inibição não foi observada, visto que o OD ficou abaixo de 0,8 mgO₂.L⁻¹, devido a velocidade de respiração dos microrganismos do meio ter sido maior que a velocidade de liberação de O₂ deste MgO₂. Isto revela que, o ORC[®] promoveu a utilização do substrato orgânico (lactato) pelas bactérias aeróbicas ou facultativas. De acordo com Khanal e Huang (2003) as bactérias facultativas podem utilizar matéria orgânica quando o oxigênio é suplementado em condições anóxicas, devido este grupo competir fortemente com as demais bactérias presentes no meio.

Na Figura 35 estão apresentados os valores obtidos no biorreator 2 para o oxigênio dissolvido e pH.

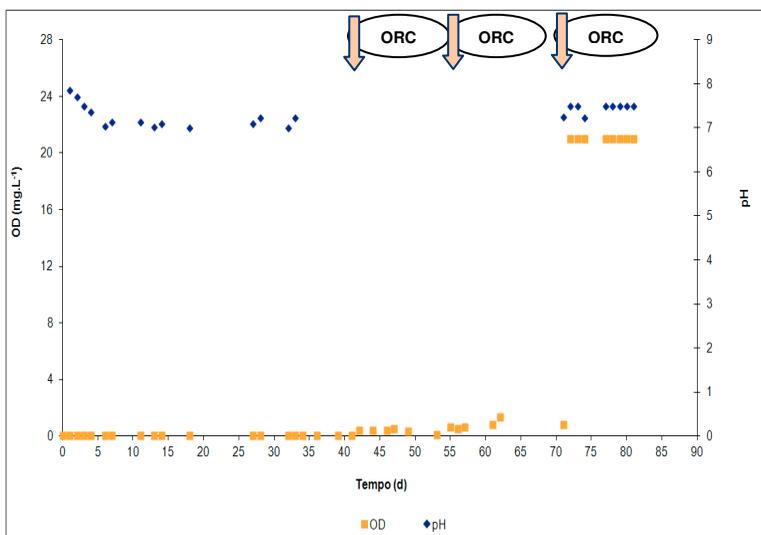


Figura 35: Variação no tempo do oxigênio dissolvido (OD) e pH no biorreator B2, durante 81 dias de ensaio.

Desta forma, comparando os biorreatores B1 e B2 constata-se que 50 g.L⁻¹ do peróxido de magnésio comercial - ORC[®] - foi suficiente para inibir as bactérias redutoras de sulfato (BRS) a produzirem sulfeto em condições anaeróbias, uma vez que promoveu a liberação de O₂ tornando o meio aeróbio com oxigênio dissolvido a níveis acima de 20 mgO₂.L⁻¹, enquanto que o pH foi corrigido para 7,0 e 7,5, como pode ser visualizado na Figura 35.

O ORC[®], além de proporcionar o aumento do OD, causou o aumento do pH, uma vez que a reação com a água do mar libera Mg(OH)₂, para níveis superiores a 9 que inibem as Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), todavia, o pH foi corrigido com HCl, ao longo do ensaio. Teoricamente, os microrganismos são sensíveis às mudanças no pH. Todavia, Delgado *et al.* (1999) verificaram que a velocidade máxima de redução do sulfato pelas BRS foi em pH entre 6 e 8,5. Goeres *et al.* (1998) observaram que as BRS produziram sulfeto de hidrogênio em pH 9,3 e sobreviveram em pH 10,2. Portanto, estes resultados estão de acordo com os obtidos no presente trabalho, uma vez que as BRS não foram afetadas pelos valores de pH observados durante o experimento.

Considerando os ensaios preliminares e os resultados obtidos com o B1 e B2, pode-se constatar que, para a biomassa empregada neste

estudo, o acetato não foi um bom doador de elétrons para a redução do sulfato, enquanto que o lactato, utilizado no B1 e B2, proporcionou maior atividade das BRS, ainda, associado à ausência de luz também verificado nos estudos de Gottschalk (1986).

A fim de comprovar o processo inibitório das BRS ao tornar o meio reacional aeróbio a partir da aplicação do ORC[®], realizou-se novo ensaio semelhante ao efetuado com o B1 e B2, inoculando 2 novos reatores, denominados B3 e B4 com o consórcio microbiano em atividade no B1, porém com concentração celular inferior ($0,7 \text{ gSSV.L}^{-1}$), para que se obtivesse uma resposta mais rápida e efetiva devido a uma menor quantidade de ORC[®] que seria requerido.

Assim, a variação das concentrações de sulfato e sulfeto, podem ser conferidas nas Figuras 36 e 37, para os biorreatores 3 e 4, respectivamente, sendo que apenas no B4 adicionou-se ORC[®]. O B3 foi conduzido como referência da redução de sulfato (controle).

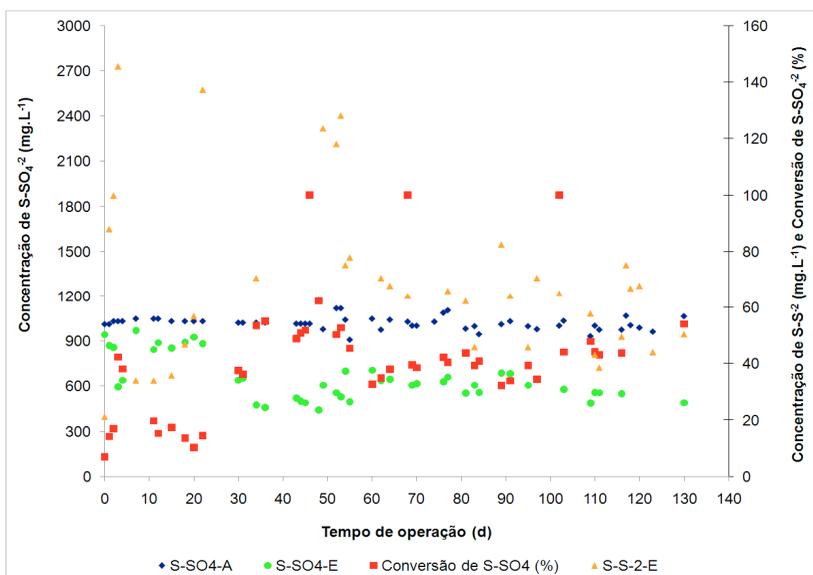


Figura 36: Concentrações de sulfato (S-SO_4^{2-}) e sulfeto (S-S^{2-}) durante 130 dias de operação do B3 (controle). Onde (A) afluyente e (E) efluente.

Observa-se pela Figura 36 que após três dias da inoculação da cultura enriquecida de BRS em água do mar e com lactato, o consumo de sulfato pelas BRS foi gradual, acompanhado da produção de sulfeto. Este comportamento está relacionado à adaptação dos microrganismos

às condições de cultivo do biorreator B1 (controle), já que o inóculo foi proveniente desse reator.

O estado estacionário foi estabelecido no B3 (reator controle) com 30 dias de operação, quando a concentração de sulfato no efluente estabilizou em cerca de $581,9 \text{ mgS-SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$, continuando até o término do experimento. O pH permaneceu aproximadamente em 7,0, enquanto que o meio ficou anaeróbico com oxigênio dissolvido (OD) em zero.

Por outro lado, o B4 não apresentou o mesmo comportamento, como pode ser observado na Figura 37, visto que o ORC[®] adicionado sucessivamente causou interferência na redução de sulfato.

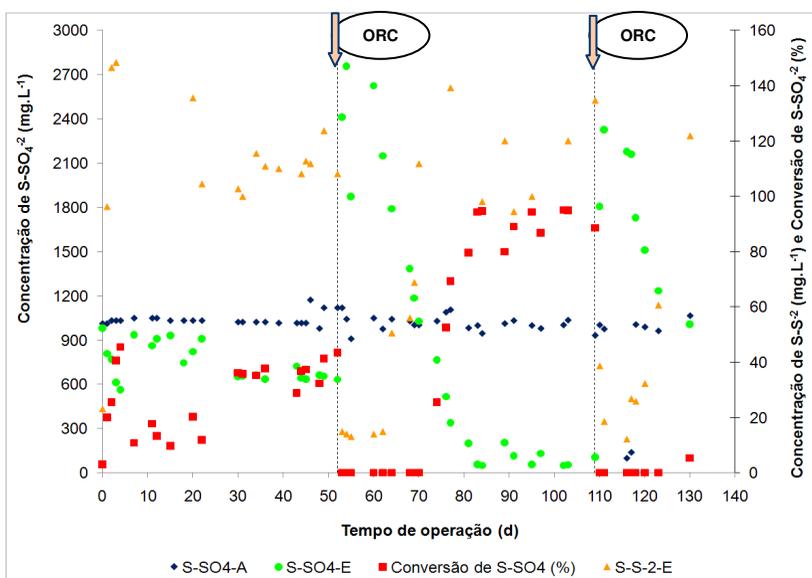


Figura 37: Concentrações de sulfato (S-SO_4^{-2}) e sulfeto (S-S^{-2}) durante 130 dias de operação do B4 (adição de ORC[®]). Onde (A) afluente e (E) efluente. As setas indicam a adição do ORC[®] com 52 e 109 dias de operação.

Assim como no B3, no B4 verificou-se a adaptação dos microrganismos às condições de cultivo, sendo que a partir do trigésimo dia o estado estacionário foi estabelecido, aonde a concentração de sulfato no efluente estabilizou em cerca de $655,7 \text{ mgS-SO}_4^{-2} \cdot \text{L}^{-1}$.

Depois de transcorridos 52 dias, instante em que ambos os biorreatores estavam praticamente iguais, foi realizada a aplicação do ORC[®] no B4, numa concentração de 10 g.L^{-1} . Chang *et al.* (2008) aplicaram esta mesma concentração do reagente MgO_2 da marca Fluka

em reatores operados em bateladas com cultura mista proveniente de água de vários poços de petróleo no Taiwan, tendo sido inoculados com $4,2 \times 10^5$ g.L⁻¹ de BRS, a fim de promover o controle da produção biogênica de sulfeto. No presente estudo não foi quantificada a concentração celular de BRS, apenas da cultura mista que foi de 0,7 gSSV.L⁻¹.

Chang *et al.* (2008) observaram que após a adição de 10 g.L⁻¹ de MgO₂, da marca Fluka, a produção de sulfeto diminuiu durante 35 dias, tendo sido esgotada após 40 dias. Os autores concluíram que no inóculo poderia haver bactérias facultativas capazes de consumir O₂ do meio, assim reduzindo a vida útil do MgO₂. No presente estudo, após a adição de 10 g.L⁻¹ do produto comercial ORC[®], houve um decréscimo da produção de sulfeto (88 %) em 1 dia, permanecendo durante 10 dias.

Os autores também avaliaram a inibição das BRS com o ORC[®] e constataram que entre os dois peróxidos de magnésio estudados (reagente da marca Fluka e ORC[®]), o biorreator que continha o ORC[®] foi o que obteve maior inibição na produção de sulfeto.

A adição de diferentes quantidades de ORC[®] alterou o pH do B4 normalmente para 10,1, devido a liberação de OH⁻ no meio pelo MgO₂, contudo este era corrigido com HCl para 7,1. Os valores de pH após correção podem ser observados na Figura 38.

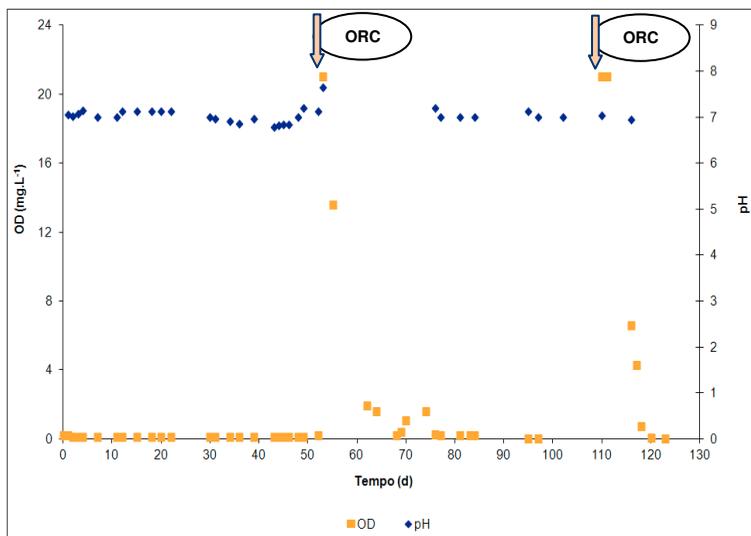
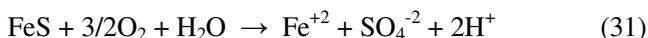


Figura 38: Variação no tempo do oxigênio dissolvido (OD) e pH no biorreator B4, durante 130 dias de ensaio.

Além disso, a adição do ORC[®] promoveu o consumo do sulfeto e a consequente elevação da concentração de sulfato no meio, atingindo 2758,1 mgS-SO₄⁻².L⁻¹ com 54 dias de operação, indicando que ocorreu oxidação abiótica, como pode ser visto na Equação 30, e/ou biótica do sulfeto (STEUDEL, 2000). Hubert *et al.* (2003) observaram que a oxidação biótica pode ser realizada pelas bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS).



Ademais, o excesso de sulfato observado, além do que foi alimentado, se deve a oxidação do sulfeto precipitado. Vale destacar que o sulfeto de ferro (FeS) formado, com consequente enegrecimento do meio, é oxidado pelo oxigênio liberado do ORC[®] formando sulfato, como pode ser observado na Equação 31. Isto foi confirmado com a alteração da coloração do meio para marrom.



Uma vez esgotada a fonte de oxigênio, após transcorridos 10 dias da adição do ORC[®], o consumo de sulfato foi restabelecido, concomitante a isso, ocorreu o enegrecimento do meio, uma vez que a produção de sulfeto pelas BRS foi retomada gradualmente. Portanto, as BRS permaneceram inibidas, devido ao efeito tóxico do oxigênio, entretanto as mesmas voltaram a consumir sulfato na ausência de oxigênio. Cypionka (2000) descreveu que as BRS podem desenvolver uma estratégia de adaptação para se protegerem do oxigênio, que se distinguem em dois grupos: estratégia comportamental e molecular.

Após decorrido 50 dias da aplicação do ORC[®], o cultivo no biorreator B4 não voltou a atingir o estado estacionário, sendo que 98 % da concentração máxima de sulfato atingida (2758,1 mgS-SO₄⁻².L⁻¹) foi consumida em condições anóxicas. Entretanto, a concentração de sulfeto no efluente foi menor que o sulfato consumido, visto que a abertura dos reatores para determinar os íons causava a perda do sulfeto, que volatilizava.

A concentração celular foi determinada no instante igual a 103 dias, mostrando um aumento de 0,7 gSSV.L⁻¹ para 1,6 e 2,6 gSSV.L⁻¹ nos reatores B3 e B4, respectivamente, indicando que no B4 houve maior crescimento da população microbiana, devido às condições aeróbias.

Posteriormente, com 109 dias de ensaio, foi efetuada nova adição de 10 g.L^{-1} de ORC[®], uma vez que a produção de sulfeto não foi controlada. Chang *et al.* (2008) concluíram que a adição de 10 g.L^{-1} do reagente Fluka não foi efetivo para a inibição das BRS, assim no mesmo reator, os autores adicionaram a mesma concentração de ORC[®] e perceberam que com quantidade superior de peróxido de magnésio (20 g.L^{-1}) houve um controle maior da produção de sulfeto pelas BRS e que, devido a característica do ORC[®] de liberação de O_2 gradual, as BRS não foram mais detectadas.

No presente estudo, a 2ª aplicação do ORC[®] no sistema assegurou uma menor produção diária de sulfeto por 11 dias, ocorrendo uma redução de aproximadamente 90 %, entretanto voltou a subir para níveis iguais a $121,8 \text{ mgS-S}^{-2}.\text{L}^{-1}$.

De acordo com Chang *et al.* (2008), em geral, $8 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ é liberado por 10 g.L^{-1} de ORC[®] em um reator batelada com BRS adaptadas e 4 g.L^{-1} de ORC[®] foi capaz de diminuir a produção de sulfeto biogênico sob condições anóxicas por um período superior a 40 dias. No biorreator B4 do presente estudo o comportamento apresentado pelo ORC[®] foi distinto, tendo em vista que a produção de sulfeto foi controlada por 11 dias quando empregado 10 g.L^{-1} de ORC[®].

Pode-se observar que maiores concentrações de ORC[®] favoreceram a atividade das bactérias heterotróficas facultativas, inibindo a redução de sulfato pelas BRS e, conseqüentemente, diminuindo o consumo de sulfato e a produção de sulfeto. Certamente, à medida que a concentração celular das bactérias aeróbias facultativas for maior, maior será a concentração de ORC[®] requerida para que não ocorra limitação de O_2 e, assim evitar o *souring*.

Entretanto, observou-se que após exaurir o oxigênio no meio o consumo de sulfato pelas BRS foi retomado, portanto não houve a inativação destas e sim a inibição. De acordo com Mogensen *et al.* (2005) e Kjeldsen *et al.* (2004) algumas BRS são inativadas irreversivelmente mesmo em baixas concentrações de oxigênio, enquanto que outras sobrevivem sob condições aeróbias, mesmo que a redução de sulfato seja suprimida pelo oxigênio.

Os resultados encontrados quando os biorreatores foram operados em meio aeróbio mostraram que as BRS utilizaram outro acceptor de elétrons que não foi o sulfato. De acordo com Cypionka (2000), embora durante muitos anos as bactérias redutoras de sulfato (BRS) fossem consideradas estritamente anaeróbias, as pesquisas comprovaram que estas, apesar de receber o nome de um único acceptor de elétrons, isto é, o sulfato, são os microrganismos que reduzem o maior número de

aceptores de elétrons, sendo um grupo de grande versatilidade do metabolismo energético, inclusive tem a capacidade de respiração aeróbia, característica das espécies de *Desulfovibrio*.

O oxigênio exaurido pode ser atribuído, também, à ação das bactérias oxidadoras de sulfeto (BOS) possivelmente presentes no consórcio enriquecido de BRS. Trabalhos como os de Greene *et al.* (2003) descreveram a importante atuação desse grupo microbiano como responsável pela redução dos níveis de sulfeto ao promover sua oxidação a sulfato ou a enxofre elementar.

Como uma técnica alternativa para controlar o *souring*, a aplicação de nitrato também provocou a inibição das BRS e não a inativação. Souza (2009) avaliou a biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato e bactérias redutoras de sulfato e nitrato, e constatou que em todos os experimentos realizados, após o esgotamento do nitrato adicionado, ocorreu elevada produção de sulfeto, uma vez que as BRS na presença de nitrato, utilizam este íon para seu crescimento e quando este é exaurido, retornam a consumir o sulfato, conseqüentemente, produzindo mais sulfeto. Sendo assim, para a aplicação desejada - controle do *souring* – ambas as alternativas necessitam de adições sucessivas dos produtos elencados para ser eficaz na inibição das BRS em *offshore*.

Deste modo, conhecer o tempo em que a massa de O₂ restante num poço de petróleo levará para ser liberada é uma questão determinante para evitar o *souring*.

5.2.1 Cinética da oxidação do sulfeto com MgO₂

Com o propósito de verificar o que foi demonstrado na Figura 4 (p. 21), quanto à oxidação do sulfeto em água do mar pelo O₂ liberado do ORC[®], foi realizada uma cinética quando este foi adicionado numa concentração de 0,4 g.L⁻¹ em água do mar num reator erlenmeyer (sistema fechado) contendo 21 mgS-S⁻².L⁻¹, conforme descrito em Materiais e Métodos no item 4.2.1 (p. 47). Na Figura 39 estão apresentados os resultados obtidos desta cinética abiótica.

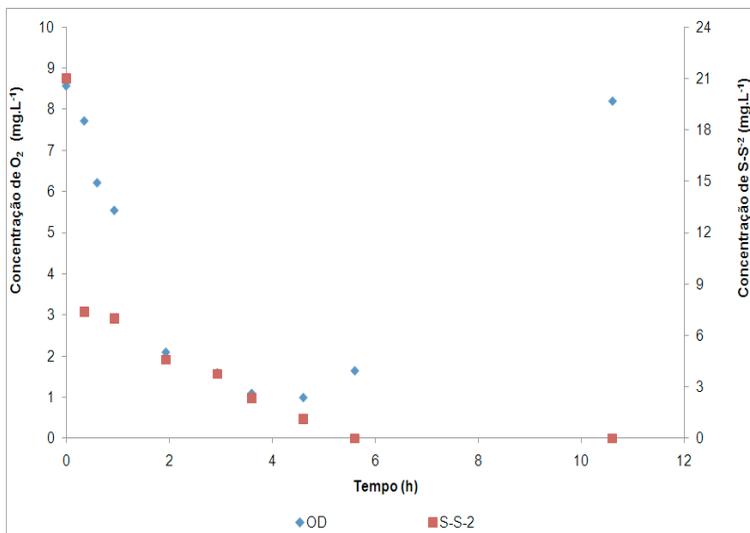


Figura 39: Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) e da concentração de sulfeto em função do tempo e em condições abióticas.

Na Figura 39, observa-se que a concentração máxima de O₂ atingida foi de 8,6 mgO₂.L⁻¹, sendo consumido 88 % desse OD em 4,6 h diminuindo para 1 mgO₂.L⁻¹, ao mesmo tempo, foi observado o consumo do sulfeto. Após o esgotamento do sulfeto OD voltou a subir atingindo 8,2 mgO₂.L⁻¹ no instante de 10,6 h, uma vez que a liberação de O₂ do ORC[®] prossegiu.

Desta forma, constata-se que a ação do O₂ em um poço de petróleo em *offshore*, além de ser um potencial inibidor das BRS evitando o *souring* é um oxidante do sulfeto presente. Reyes-Ávila *et al.* (2004) em ensaios conduzidos abioticamente em sistema fechado, avaliaram a oxidação da concentração inicial de sulfeto de 86 mgS-S²⁻.L⁻¹ presente em um meio de cultura pelo O₂ dissolvido no mesmo. Os autores concluíram que, 17 % do sulfeto foi oxidado quimicamente em 18 h. Enquanto que, no presente estudo foram necessárias 6 h para oxidar totalmente o sulfeto inicial, devido a liberação contínua do O₂.

Este fato revela que os produtos que contem peróxido de magnésio, sobretudo o ORC[®], poderiam ser aplicados em problemas associados à presença de sulfetos em águas subterrâneas, águas de produção das refinarias de petróleo e efluentes, bem como o esgoto doméstico. Enfim, em processos que apresentam, de maneira geral, contaminação por sulfeto.

6 CONCLUSÕES

6.1 ETAPA ABIÓTICA

- Os resultados revelaram que se obtêm maiores velocidades de liberação de O_2 dos oxidantes sólidos na água do mar quanto maior a concentração de peróxido de magnésio contido nos produtos investigados, conseqüentemente do produto com maior concentração de O_2 , bem como pela concentração de produto adicionado aos reatores com água do mar;
- O oxidante sólido que apresentou maiores velocidades de liberação de O_2 foi o ORC®, seguido pelo UFPR-2 e o reagente SIGMA;
- A liberação de O_2 dos 3 oxidantes sólidos causou o aumento do pH para níveis acima de 10, devido a reação do MgO_2 e água do mar formar hidróxido de magnésio;
- A concentração dos íons H^+ , promovido pela correção do pH com HCl , foi um fator decisivo para obtenção de maiores velocidades de liberação de O_2 , que foram obtidas com o ORC®;
- Tendo em vista os resultados obtidos com o ORC®, sugere-se este como alternativa para aplicação no controle do souring na extração secundária do petróleo em offshore, já que a área a ser tratada é extensa, necessitando maiores quantidades de O_2 para inibir as BRS, logo uma velocidade de liberação de O_2 mais intensa e constante.

6.2 ETAPA BIÓTICA

- Na presença de BRS e ausência de peróxido de magnésio (biorreatores controle), a geração de sulfeto ocorreu normalmente vinculada à redução de sulfato pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS) e oxidação do lactato, não havendo modificações consideráveis no consumo de sulfato no decorrer dos ensaios;
- Através dos cultivos em biorreatores com cultura mista de BRS na água do mar, pode-se constatar que a adição de ORC® tornou o meio aeróbio, ocorrendo um aumento gradativo do O_2 até o seu esgotamento;

- Com o emprego do ORC® nos biorreatores foi possível inibir as BRS produzirem sulfeto, quando em condições aeróbicas. Entretanto, embora a concentração de O₂ tenha atingido valores acima de 20 mgO₂.L⁻¹, ao término do oxigênio dissolvido no meio, as BRS voltaram a realizar a redução do sulfato. Sugere-se que o oxigênio dissolvido no meio foi exaurido, porque o O₂ liberado pelo ORC® substituiu o sulfato como aceptor de elétrons, tendo sido utilizado pelas bactérias facultativas na respiração aeróbica;
- A condição mais efetiva para a inibição das BRS foi obtida, quando sucessivas adições de 10 g.L⁻¹ de ORC® foram empregadas, enquanto que 4 g.L⁻¹ não causou alteração na produção biogênica de sulfeto;
- A alternativa de aplicação do peróxido de magnésio para evitar o souring em offshore não inativa e nem impede o crescimento das bactérias redutoras de sulfato, apenas inibe-as de maneira eficaz, enquanto mantida as condições de aerobiose. Ademais, aliado ao controle da geração do sulfeto este estudo demonstrou que o ORC® eliminou o íon sulfeto dissolvido no meio por oxidação química;
- Comparado aos demais métodos de controle ou mitigação do souring (aplicação de biocidas ou nitrato) o peróxido de magnésio é um produto ecologicamente mais recomendável, uma vez que permite a sobrevivência das bactérias como um todo, em seu habitat natural.

7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

7.1 ETAPA ABIÓTICA

1. Avaliar a cinética de liberação de oxigênio de compostos que contenham 100 % de MgO₂, isto é, para análise (P.A);
2. Ensaiai a cinética de liberação de oxigênio do ORC[®] com diferentes temperaturas e pressões, a fim de investigar a influência das mesmas;
3. Avaliar a oxidação química de diferentes concentrações de sulfeto na água do mar ensaiando diferentes concentrações de ORC[®];

7.2 ETAPA BIÓTICA

1. Promover um aumento de carga através da diminuição do Tempo de Retenção Hidráulica ou através do aumento da concentração de amônio no meio de alimentação;
2. Realizar cinéticas com acompanhamento do potencial redox, concentração celular das BRS e da concentração da fonte de carbono;
3. Testar o efeito de outras fontes de carbono na mitigação do *souring*;
4. Testar o efeito de aplicações contínuas do ORC[®] para o controle do *souring*;
5. Monitorar a evolução dos grupos microbianos envolvidos nas diferentes condições experimentais, empregando-se técnicas de biologia molecular;
6. Avaliar a biogênese de sulfeto com diferentes culturas puras de BRS, BRN e BRN-OS, a fim de comprovar o papel de cada grupo microbiano no processo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEBRANDT, S. R.. Uso de peróxidos na bioestimulação de bactérias endógenas sobre hidrocarbonetos derivados de petróleo em solos contaminados. Dissertação de mestrado. Universidade Santa Cruz do Sul (UNISC), 2009.

ATLAS, R. E BARTH, R. Hydrocarbon biodegradation and oil-spill bioremediation. *Adv. Microbiol. Ecol.*, 287-338, 1992.

BAKER, B. J., MOSER, D.P, MACGREGOR, B. J., FISHBAIN, S., WAGNER, M., Related assemblages of sulphate-reducing bacteria associated with ultradeep gold mines of South Africa and deep basalt aquifers of Washington State. *Environmental Microbiology*. V.4, N. 5, p.267-277, 2003.

BAKKE, R. B., RIVEDAL, B., MEHAN, S. Oil reservoir biofouling control. *Biofouling* 6:53–60, 1992.

BARTON, L. L.; TOMEI, F. A. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria. In: BARTON, L. L.(Ed.). *Sulfate-reducing bacteria*. New York: Plenum Press, 1995. cap. 1, p. 1-32. (Biotechnology Handbooks, 8).

BARTON, L.L, E FAUQUE, G.D., *Biochemistry, Physiology and Biotechnology of Sulfate-Reducing Bacteria*. In: LASKIN, A.I, SARIASLANI, S., GADD G.M, (Editores). *Advances in Applied Microbiology*, San Diego: Academic Press; 2009, v. 68, p. 41-98.

BEECH, I. B. & GAYLARDE, C. C. Recent Advances in the Study of Biocorrosion, An Overview. *Revista de Microbiologia* 30:177-190. 1999.

BOOPATHY, R. Use of anaerobic soil slurry reactor for the removal of petroleum hydrocarbons in soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 52, p. 161-166, 2003a.

CHANG, Y. J.; CHANG, Y. T.; CHEN, H. I. A method for controlling hydrogen sulfide in water by adding solid phase oxygen. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 478-483, 2007.

CHANG, Y. J.; CHANG, Y. T.; CHEN, H. I. The use of magnesium peroxide for the inhibition of sulfate-reducing bacteria under anoxic conditions. *Journal Ind. Microbiol. Biotechnol.* v35, p. 1481-1491, 2008.

CYPIONKA, H. Oxygen respiration by *Desulfovibrio* species. *Rev. Microbiol.*, v.54, p. 827-848, 2000.

DANNENBERG, S., KRODER, M., DILLING, W. AND CYPIONKA, H. Oxidation of H₂, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O₂ or nitrate by sulfate-reducing bacteria. *Arch. Microbiol.* 158, 93-99, 1992.

DALSGAARD, T., BAK, F. Nitrate reduction in a sulfide-reducing bacterium, *Desulfovibrio desulfuricans*, isolated from rice paddy soil, sulfide inhibition, kinetics and regulation. *Appl Environ Microbiol* 60: 291-297, 1994.

DAVIDOVA, I., HICKS, M.S., FEDORAK, P.M., SUXITA, J.M. The influence of nitrate on microbial process in oil industry production waters. *J. Ind. Microbiol. Biotech.* 27, 80-86, 2001.

DAVIS-HOOVER, W.J., L.C. MURDOCK, S.J. VESPER, H.R. PAHREN, O.L. SPROCKEL, C.L. CHANG, A. HUSSAIN, AND W.A. RITCHEL. Hydraulic Fracturing to Improve Nutrient and Oxygen Delivery for In-Situ Bioreclamation: Applications and Investigations for Hydrocarbon and Contaminated Site Remediation. R.E. Hinchey and R.E. Olfenbuttel, eds. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 1991.

DAVIS, J.W., G. KLECKA, AND R. WEST. "Enhanced Land Treatment of Petroleum Containing Soils at a Former Field Service Center Using Oxygen Release Compounds." Poster Presented at the Third International In Situ and On-Site Bioreclamation Symposium, San Diego, CA, April 24-28, 1995.

DELGADO, S.; ALVAREZ, M.; RODRIGUEZ-GOMEZ, LE.; AGUIAR, E. H₂S generation in a reclaimed urban wastewater pipe. Case study: Tenerife (Spain). *Water Res.*, v. 33, p.539-547, 1999.

DUAN, J.; WU, S.; ZHANG, X. HUANG, G.; DU, M.; HOU, B.; Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 22-28, 2008.

DUNSMORE, B; EVANS, P. Produced water re-injection and its impact on reservoir souring. 2005. Trabalho apresentado ao Produced Water Club/Nel Meeting, Aberdeen, Reino Unido, 2005.

ELSGAARD, L., D. PRIEUR. Thermophilic sulfate reduction in hidrothermal sedimento f lake Tanganyka, East-Africa. *Applied and Enviromental Microbiology*, v. 60, p. 1473-1480, 1994.

FAUQUHAR, G. B. Review and update of technology related to formation *souring*. In: CORROSION 1997, New Orleans. Proceedings....Houston: NACE International, 1997. Paper 210.

FARONE, W.A., In: Eighth Annual Symposium on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, I and EC Division of the American Chemical Society, September 9–11, 1996.

FUNDAÇÃO ANDRÉ TOSELO DE PESQUISA E TECNOLOGIA. Disponível em: <<http://www.fat.org.br>> Acesso em: dezembro, 2011.

FUSELER, K., KREKELER, D., SYDOW, U. AND CYPIONKA, H. A common pathway of sulfide oxidation by sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiol. Lett.* 144, 129-134, 1996.

GARBOSSA, L.H.P. Desenvolvimento e avaliação de sistemas de leito fixo-reator misto radial seguido de reator anóxico horizontal para remoção de matéria orgânica e de nitrogênio de esgoto sanitário. Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos, 2003.

GENTIL, V. Corrosão. 5ªed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2007.

GOERES, D.M.; NIELSEN, P.H.; SMIDT, H.D.; FROLUND, B. The effect of alkaline pH conditions on a sulphate reducing consortium from a Danish district heating plant. *Biofouling*, v. 12, p. 273–286, 1998.

GOTTSCHALK, G. Bacterial metabolism. Second edn. Springer-Verlag, New York, 1986.

GREEN, D. W., WILLHITE, G.P., Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, Dallas, TX 1998.

GREENE, E. A.; HUBERT, C.; NEMATI, M.; JENNEMAN, G. E.; VOORDOUW, G. Nitrite reductase activity of sulphate-reducing bacteria prevents their inhibition by nitrate-reducing, sulphideoxidizing bacteria. *Environmental Microbiology*, v. 5, p. 607-617, 2003.

HANSEN, B.R; DAVIESS, S.R.H.; Review of potencial technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chemical Engineering Research and Design*, 1994.

HITZMAN, D. O.; DENNIS, D. M. Sulfide removal and prevention in gas wells. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. Society of Petroleum Engineers, paper SPE 50980, p.367-371. 1998.

HUBERT, C.; VOORDOUW, G. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 73, n. 8, p. 2644-2652. Apr. 2007.

HUBERT, C.; NEMATI, M.; JENNEMAN, G. E.; VOORDOUW, G. Containment of biogenic sulfide production in continuous up-flow packed-bed bioreactors with nitrate or nitrite. *Biotechnology Progress*, v. 19, p. 338-345, 2003.

HUBERT, C.; NEMATI, M.; JENNEMAN, G. E.; VOORDOUW, G. Corrosion risk associated with microbial souring control using nitrate or nitrite. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 68, p. 272-282, 2005.

IQBAL, S.A, MIDO, Y. "Physical Chemistry". Discovery Publishing House, p. 61-63, 2005.

JACK, R.F.; RINGELBERG, D.B.; WHITE, D.C. Differential corrosion rates of carbin steel by combinations of *Bacillus sp.*, *Hafnia alvei* and *Desulfovibrio gigas* established by phospholipid analysis of electrode biofilm. *Corr. Sci.*, v. 33, p. 1843-1853, 1992.

JEANTHON, C., S. L'HARIDON, ET AL. *Thermodesulfobacterium hydrogeniphilum* sp nov., a thermophilic, chemolithoautotrophic, sulfate-reducing bacterium isolated from a deep-sea hydrothermal vent at Guaymas Basin, and emendation of the genus *Thermodesulfobacterium*. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, v. 52, p. 765-772, 2002.

JENNEMAN, G.E; GEVERTZD. Identification, characterization and application of sulfide-oxidizing bacteria in oil fields. Proceedings of the 8th International Symposium on Microbial Ecology, Bell CR, Brylinsky M, Jhonson-green P (ed), Atlantic Canada Society for Microbial Ecology, Halifax, Canada.

KHANAL, S.K.; HUANG, J. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. Water Res, v. 37, p. 2053–2062, 2003.

KLEIMKEMPER, J.; SCHROTH, M.H; SIGLER, W.V.; SCHMUCKI, M.; BERNASCONI, S.M; ZEYER, J. Activity and diversity of sulfate-reducing bacteria in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. Applied and Environmental Microbiology, v. 68, p. 1516-1523, 2002.

KOENIGSBERG, S.S, RANDALL, P. Accelerated bioremediation with oxygen release compound-advanced (ORC-advanced[®]): evolution of time-release electron acceptors. Disponível em: <<http://www.regenesis.com> > Acesso em: janeiro, 2012.

KOENIGSBERG, S. S, SANDEFUR, C. A. The Use of Oxygen Release compound for the Accelerated Bioremediation of Aerobically Degradable Contaminants: The Advent of Time-Release Electron Acceptors, John Wiley & Sons, Inc, 1999.

KUANG, F., WANG, J. YAN, L., ZHANG, D. Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel. Electrochimica Acta, v. 52, n. 20, p. 6084-6088, Jun 10 2007.

LARSEN, J. SANDERS, P. F.; TALBOT, R. E. Experience with the use of tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate (THPS) for the control of downhole hydrogen sulfide. In: CORROSION 2000, San Diego. Proceedings. Houston: NACE International, 2004. paper 00123.

LENS, P., KUENEN, J.. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. *Water Sci. Technol.* 44 (8), 57–66, 2001.

LENS, P.; MASSONE, A.; ROZZI, A.; VERSTRAETE, W. Effect of sulfate concentration and scraping on aerobic fixed biofilm reactors. *Water Research*, v. 29, n. 3, p. 857-870, 1995.

LIAMLEAM, W. e ANNACHHATRE, A. P., Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*. V.25, p. 452-463, 2007.

LIMA, A.C.F., Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reatores for heavy metals decontamination. *Environmental Technology*, v. 22, p. 261-270, 2000.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. *Microbiologia de Brock*. Tradução de Cynthia Maria Kiaw. 10. ed. São Paulo: Prentice Hall, 608 p., 2004.

MANSFELD, F. The interaction of bacteria and metal surfaces. *Electrochimica Acta*, p. 52, p. 7670-7680, 2007.

MAXWELL, S.; SPARK, I. Souring of reservoirs by bacterial activity during seawater waterflooding. In: *SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY*, 2005, Houston. Proceedings. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2005.

MIRANDA, E., BETHENCOURT, M. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. *Corrosion Science*, v. 48, n. 9, p. 2417-2431, Sep 2006.

MIRANDA-TELLO, E., OLLIVIER, B. *Petrogoga mexicana* sp nov., a novel thermophilic, anaerobic and xylanolytic bacterium isolated from an oil-reducing well in the Gulf of Mexico. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, v. 54, p. 169-174, Jan 2004.

MYHR, S., LILLEBO, B.-L.P, SUNDE, E., BEEDER, J. TORSVIK, T., Inhibition of microbial H₂S production in an oil reservoir model column

by nitrate injection. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 58, p. 400-408, 2002.

NASCIMENTO, J. R. Avaliação da tecnologia de exclusão biocompetitiva para o controle de processos de acidificação biogênica (*souring*) e corrosão microbiológica na indústria do petróleo. 2006. 178 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NEMATI, M., JENNEMAN, G.E., VOORDOUW, G. Impact of nitrate-mediated microbial control of souring in oil reservoirs on the extent of corrosion. *Biotechnol. Prog.* 17, 852–859, 2001a.

NEMATI, M.; JENNEMAN, G. E.; VOORDOUW, G. Mechanistic study of Microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 74, n. 5, p. 424-434, 2001b.

ODENCRANTZ, J. E, JEFFREY G. JOHNSON, J. G, KOENIGSBERG, S. S. *Enhanced Intrinsic Bioremediation of Hydrocarbons Using an Oxygen-Releasing Compound*, John Wiley & Sons, Inc, 1996.

OLSSON, L. e NILSEN, J., On-line and in situ monitoring of biomass in submerged cultivation. *Tibtech*. Vol. 15, p.517-522, 1997.

PENNA, M. O.; OLIVEIRA, H. B.; SILVA, E. D. Avaliação da atividade metabólica (produção de H₂S) de culturas mistas de bactérias redutoras de sulfato (BRS). *Boletim Técnico da Petrobras*, v. 46, n. 3-4. p. 208 – 219, Jul/Dez. 2003.

POSTGATE, J. R. *The sulphate-reducing bacteria*. 2. ed. Cambridge: University Press, 1984.

RABUS, R., HANSEN, T.A, E WIDDEL, F., Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing prokaryotes. In: Dworkin, M., Falkow, S., Rosenberg, E., Schleifer, K., e Stackebrandt, E., (Ed). *The Prokaryotes: A Handbook on the Biology of Bacteria*. 3^a ed. New York. V.2, p. 659-768, 2006.

REGENESIS. Disponível em: <<http://www.regenesis.com> > Acesso em: janeiro, 2012.

REINSEL, M.A., SEARS, J.T., STEWART, P.S., MCINERNEY, M.J. Control of microbial souring by nitrate, nitrite or glutaraldehyde injection in a sand stone column. *J Ind Microbiol*, 17:128–136, 1996.

REYES-ÁVILA, J., RAZO-FLORES, E., GÓMEZ, J. Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification, *Water Research*, v. 38, p. 3313-3321, 2004.

SANDBECK, K.A., HITZMAN, D.O. Biocompetitive exclusion technology. A field system to control reservoir souring and increase production. In: Byrant R, Sublette K, editors. Proceeding 5th international conference on microbial enhanced oil recovery and related biotechnology for solving environmental problems. Richardson, TX. p 311–320, 1995.

SCHÄFER, D., EBERT, M., KOBER, R., PLAGENTZ, V., E DAHMKE, A. Kinetics of Oxygen Release from ORC. *Bioremediation Journal*, v. 10(1–2), p.71–82, 2006.

SCHMIDELL, W.. “Agitação e aeração em biorreatores”. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.. “Biotecnologia industrial”, Vol. 2, Edgard Blücher Ltda., p. 277-331, 2001.

SCHMIDTKE, T., WHITE, D., WOOLARD, C., Oxygen release kinetics from solid phase oxygen in Arctic Alaska. *Journal of Hazardous Materials*, B 64, p. 157–165, 1999.

SHOCK, E. Organic acid metastability in sedimentary basins. *Geology* 16:886–890, 1988.

SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4th Edition, McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1996.

SOUZA, K. A, CAMMAROTA, M. C. E SÉRVULO, E. F. C. Efeito da aplicação de nitrato na redução biogênica de sulfeto sob diferentes

concentrações iniciais de bactérias redutoras de nitrato e sulfato. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 2, 273-278, 2010.

SPEECE, R. E. Oxygen supplementation by U-Tube to the Tombigbee River. *Water Science and Technology*, v. 34, n. 12, p. 83-90, 1996.

STEUDEL, R. The chemical sulfur cycle. Environmental Technologies to treat sulfur pollution. *Principles and Engineering*, IWA Publishing, London, p.1-31, 2000.

SUFLITA, J. M.; KROPP, K. G.; DAVIDOVA, I. A. Anaerobic oxidation of n-dodecane by an addition reaction in a sulfate-reducing bacterial enrichment culture. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 66, n. 12, p. 5393-5398, 2000.

TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M. Bacteria of the sulphur: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, n. 1, p. 73-94, 2009.

THOMAS, J.E., Fundamentos da engenharia do petróleo. Rio de Janeiro, Interciência: PETROBRAS, p. 271, 2004.

THOMAS, S., Enhanced Oil Recovery – An Overview. *Oil & Gas Science and Technology – Rev.* Vol. 63, p 9-19, 2008.

TOMAR, M., ABDULLAH, T. Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen-sulfide in waste-water. *Water Res.* 28, 2545–2552, 1994.

TZIMAS, E., GEORGAKAKI, A., GARCIA, C. C., PETEVES, S.D., Enhanced Oil Recovery using Carbon Dioxide in the European Energy System. Institute for Energy, Joint Research Centre, Petten, The Netherlands, 2005.

US Environmental Protection Agency, 1992. Detection, Control, and Correction of Hydrogen Sulfide Corrosion in Existing Wastewater System. Office of Wastewater Enforcement and Compliance, Washington, DC, 20460.

US Environmental Protection Agency, 1991. Hydrogen sulphide corrosion in wastewater collection and treatment system. Technical Report, 430/09-91-010.

VANCE, I.; THRASHER, D. R., Petroleum Microbiology; OLLIVIER, B.; MAGOT, M., ed.; American Society for Microbiology: Washington DC, 2005.

VAN ES, F.B.; LAAMBROEK, H.J.; VELDKAMP, H.; Aspects of Microbial Metabolism and Ecology. Cap. 1: Microbial Ecology – An Overview. Published for the Society for General Microbiology by Academic Press, 1984.

VIDELA, H.A, Biorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais. Editora Edgard Blucher, 2003.

VIEIRA, D. S. Avaliação da biodegradação anaeróbia no tratamento de água de produção. 2003. 156 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

ZHANG, L., VERSTRAETE, W., Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. Water Research, v. 42, n. 1-2, p. 1-12, Jan 2008.

WAITE, A.J, BONNER, J.S E AUTENRIETH, R., Kinetics and stoichiometry of oxygen release from solid peroxides. Environmental Engineering Science, v. 16, 1999.

WHITE, D.M., IRVINE, R.L, WOOLARD, C.R. The use of solid peroxides to stimulate growth of aerobic microbes in tundra. Journal of Hazardous Materials, 57 71-78, 1998.

WHITE, D., SCHMIDTKE, T., WOOLARD, C. Laboratory model of a petroleum migration barrier in Arctic Alaska. J. Hazard. Mater. B 67, p. 313–323, 1999.

YONGSIRI, C., HVITVED-JACOBSEN, T., VOLLERTSEN, J., TANAKA, N.. Introducing the emission process of hydrogen sulfide to a sewer process model (WATS). Water Sci. Technol. v. 47, p. 85–92, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Reatores – Coluna (RC): RCC e RCP

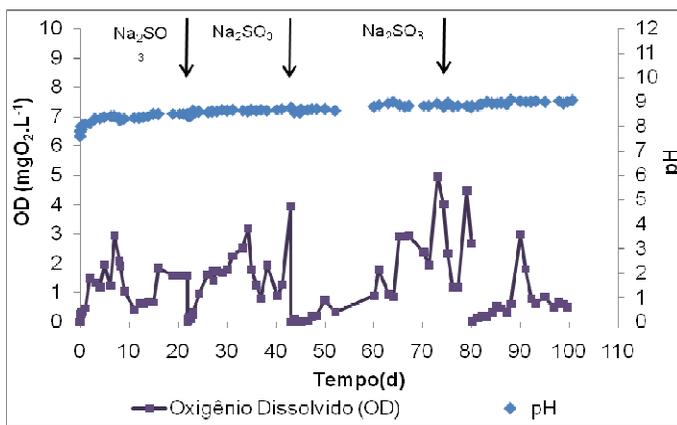


Figura A.1: Variação da concentração de O_2 e pH na água do mar, durante 100 dias, no RCC em condições abióticas. As setas nos tempos de 22, 43 e 77 dias representam a adição de Na_2SO_3 ao Reator Coluna Controle (RCC).

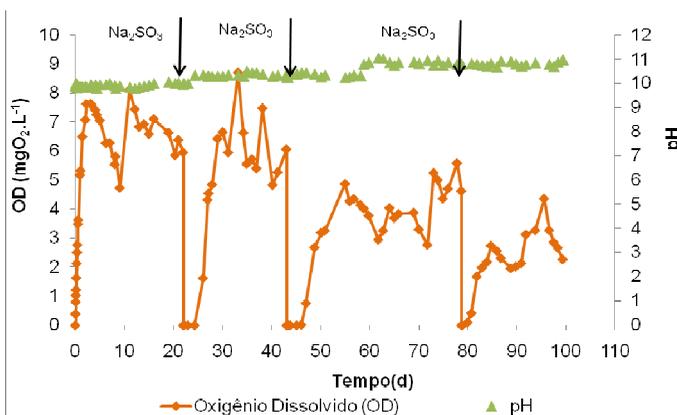


Figura A.2: Variação da concentração de O_2 e pH na água do mar, durante 100 dias, para o reator RCP. As setas nos tempos de 22, 43 e 77 dias após a adição de MgO_2 representam a adição de Na_2SO_3 ao Reator Coluna Peróxido (RCP).

Massa potencial de O₂ a ser liberada

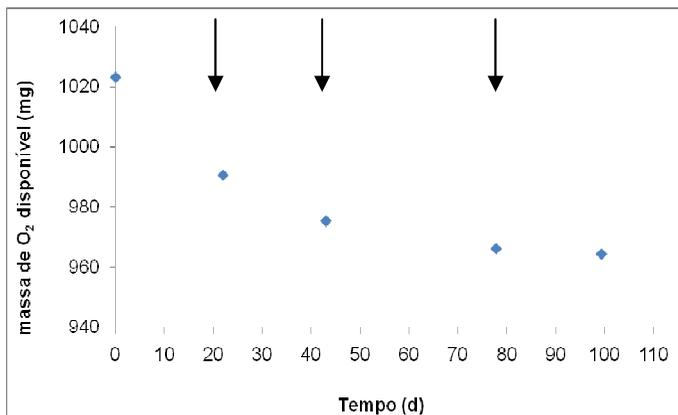


Figura A.3: Comportamento da massa de O₂ disponível ao final de cada ciclo no reator RCP. As setas representam o instante da adição de Na₂SO₃ ao reator.

Análise Cinética da Concentração de O₂

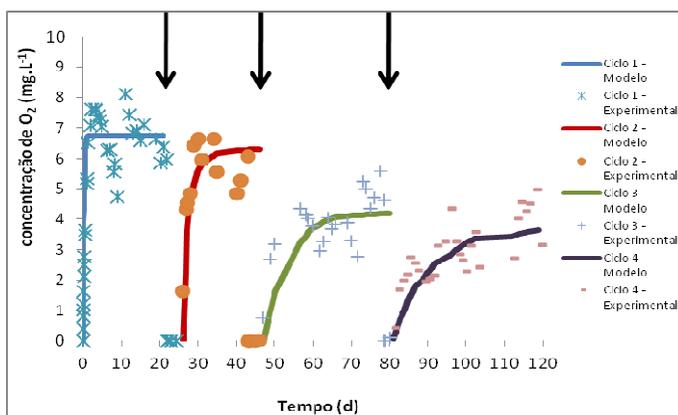


Figura A.4: Concentração de O₂ liberada, em distintos ciclos, com o ajuste do modelo proposto na Equação 30. As setas representam a adição de Na₂SO₃.

Tabela A.1: Valores dos parâmetros obtidos a partir da Equação 30 para cada ciclo.

Ciclo	$k_L a$ (d^{-1})	C_{m1} ($mg \cdot L^{-1}$)	Coefficiente correlação (R^2)
1	1,5	6,8	0,92
2	0,4	6,3	0,88
3	0,2	4,2	0,61
4	0,1	3,3	0,65

APÊNDICE B

Ajuste linear efetuado na Fase B

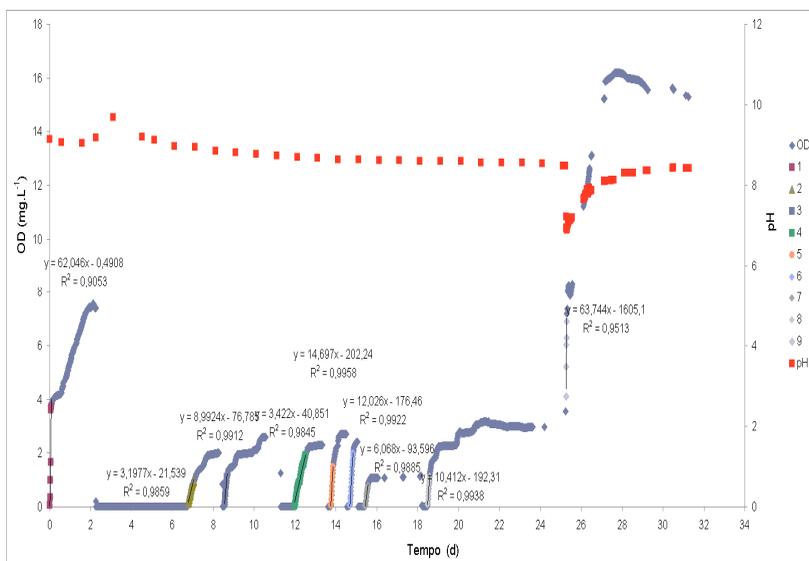


Figura B.1: Ajuste linear dos dados experimentais nos diferentes ciclos do reator RE2, com UFPR-2, da Fase B.

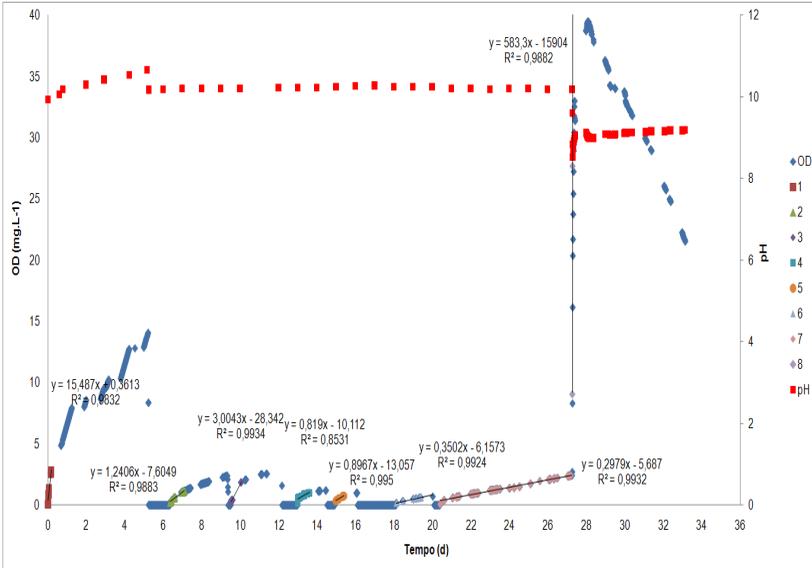


Figura B.2: Ajuste linear dos dados experimentais nos diferentes ciclos do reator RE3, com SIGMA, da Fase B.