Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

ESTUDOS DE TRATABILIDADE DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA COM VISTAS AO REÚSO

Dissertação de mestrado

JARINA MARIA DE SOUZA COUTO

Rio de Janeiro

Abril/2014

Estudos de Tratabilidade de Efluente da Indústria Petroquímica com Vistas ao Reúso

Jarina Maria de Souza Couto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência em Engenharia de Biocombustível e Petroquímica.

Orientadora:
Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Rio de Janeiro

Abril/2014

COUTO, Jarina Maria de Souza Couto.

Estudos de Tratabilidade do Efluente da Indústria Petroquímica com Vistas ao Reúso./ Jarina Maria de Souza Couto. – Rio de Janeiro, 2014. UFRJ/EQ 2014.
98 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadora: Juacyara Carboneli Campos

1. Efluente. 2. Lodo Ativado. 3. Carvão Ativado em Pó. 4. Reúso. Dissertação I. Campos, Juacyara C. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

Estudos de Tratabilidade de Efluente de Refinaria de Petróleo com Vistas ao Reúso

Jarina Maria de Souza Couto

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.) em Engenharia de Biocombustível e Petroquímica.

Rio de Janeiro, 09 de Abril de 2014.

_____

Profª Dra. Juacyara C. Campos - EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Prof.ª Dra. Daniele Maia Bila - Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Dr. Ysrael Marrero Vera – Pesquisador – CETEM

_____

Profª Dra. Fabiana Valeria da Fonseca Araujo – EQ/UFRJ

*Dedico essa dissertação ao meu **Deus** em primeiro lugar, que nunca me deixou só. Sempre me deu toda direção em todos os momentos.*

*Ao meu eterno amor meu pai **Janildo Alves** (in memorian) que sempre me apoiou em meus projetos e me deixou seu exemplo de grande homem: o herói da minha vida! Te amarei pra sempre!*

*A minha mãe **Sonia Couto** por todo carinho, cuidado e muita paciência comigo durante as horas em que me dedicava aos estudos. Ela foi e é o "meu tudo" aqui na terra e minhas irmãs **Janaina Couto**, **Fernanda Couto** e **Lídia Couto** por todo carinho e incentivo para que eu chegasse até aqui.*

Amo muito vocês minha conquista é a nossa vitória!

AGRADECIMENTOS

Ao meu Soberano Deus, que me fortalece a cada dia. Deus graças de dou por mais uma conquista na minha vida.

Agradeço a minha família por todos os momentos de apoio.

A minha orientadora Juacyara Carbonelli Campos que sempre foi um exemplo na minha vida acadêmica, agradeço muito a Deus por sua vida, obrigada por cada oportunidade que me foi confiada.

Aos alunos Gabriel Lima, Érica Barbosa e Patrícia Galvão, que juntos foram meu braço direito em cada etapa do mestrado, me ajudando na parte experimental do projeto.

As analistas Alessandra e Louise pela ajuda nas análises de Microtox realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária na UERJ.

Aos componentes do Laboratório de Tratamento de Água e Reúso de Efluentes na escola de química/UFRJ, Mariana Santos e Leandro Matosinho pessoas que me deram todo suporte nas análises.

Agradeço a todos que me ajudaram sempre que precisei, amigos que me ajudaram e que eu pude compartilhar momentos de estresse e diversão.

Agradeço a minha banca examinadora pela disponibilidade, aos componentes Dr Ysrael, Profª Dra. Fabiana e Profª Dra. Daniele Bila.

Agradeço também a todos os funcionários da Escola de Química.

Agradeço a PETROBRAS por todo apoio durante todo o estudo.

“AMO ao SENHOR, porque ele ouviu a minha voz e a minha súplica”.

Salmos 116 versículo primeiro

“O que darei eu ao Senhor por todos os benefícios que me tem feito?”...

Salmos 116 versículo 12.

Resumo

COUTO, Jarina Maria de Souza Couto. **Estudos de Tratabilidade de Efluente de Indústria Petroquímica com Vistas ao Reúso.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustível e Petroquímica) – Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Este trabalho avaliou o tratamento de efluente de refinaria de petróleo utilizando carvão ativado em pó (CAP) para adequação do efluente que posteriormente será tratado pelo processo de eletrodiálise reversa para gerar água de reúso. Na primeira etapa do trabalho foi simulado o tratamento secundário com idade do lodo de 30 dias e tempo de retenção hidráulica de 16 h. Na etapa antes do tratamento terciário foram avaliados dois carvões ativados em pó (Carbomafra e Norit) e, tempo de equilíbrio. Por último foram realizado fracionamento por membrana do efluente bruto, biotratado e após adsorção para avaliar as faixas de massa molar removidas nos tratamentos e foram avaliadas a toxicidade com a bactéria *Aliivibrio fischeri.* Os resultados do processo de lodos ativados mostraram efluente na faixa de 80 % de remoção de DQO (demanda química de oxigênio) bruta, 64% de absorbância 254 nm, 92 % de Nitrogênio Amoniacal e 80 % de COD (carbono orgânico dissolvido). O Tempo de 15 minutos para adsorção do CAP Carbomafra e Norit foi selecionado devido ao equilíbrio ter sido alcançado nos parâmetros de DQO e absorbância 254 nm. O carvão com melhor eficiência alcançada foi o CAP Norit na concentração de 150 mg/L com resultado de 3,3 mg/L de COD. As caracterizações feitas por processo de separação por membranas (PSM) demonstraram que o efluente bruto possui maior contribuição de fração molar na faixa de > 1000 Da e < 400 Da. Após o tratamento terciário com carvão ativado em pó a fração molar < 400 Da foi reduzida. A toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* do efluente bruto foi removida na etapa do tratamento biológico.

Abstract

Couto, Jarina Maria de Souza Couto. **Effluent Treatability Studies of Petrochemical Industry with Views to reuse**. Dissertation (Master in Biofuel and Petrochemical Engineering) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

This study evaluated the treatment of oil refinery wastewater using powdered activated carbon (PAC) for adequacy of effluent that will be treated later by reverse electrodialysis process for generating reclaimed water. In the first stage of labor was simulated secondary treatment with sludge age of 30 days and hydraulic retention time of 16 h. In tertiary treatment step before the two powdered activated carbons (Carbomafra and Norit) and equilibrium time were evaluated. Finally fractionation were performed by the raw wastewater membrane biotreated and after adsorption to evaluate the tracks molar mass removed in treatments and toxicity with Aliivibrio fischeri bacteria were evaluated. The results from the activated sludge process effluent showed in the range of 80% COD removal gross (chemical oxygen demand), 64% of absorbance 254 nm, 92% of Ammoniacal Nitrogen and 80% DOC (dissolved organic carbon). The time of 15 minutes for adsorption of the cap and Carbomafra Norit was selected due to the balance has been achieved within the parameters of COD and 254 nm absorbance. The coal was the best efficiency achieved CAP Norit concentration of 150 mg / L with the result of 3.3 mg / L COD. The characterizations made by membrane separation (PSM) process showed that the raw effluent has higher contribution of molar in the range of> 1000 Da fraction and <400 Da After tertiary treatment with activated charcoal powder in the molar fraction <400 Da was reduced. Acute toxicity Aliivibrio fischeri raw wastewater was removed in biological treatment step.

SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível.

ASTM – American Society for Testing and Materials

COT - Carbono Orgânico Total

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CAP – Carvão Ativado em Pó

CAG – Carvão Ativado Granular

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

Eletrodiálise reversa – (EDR)

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor

$MBBR_{serie}$ – Reator de MBBRs em série operados de forma contínua

OD – Oxigênio dissolvido

PSM – Processo de Separação por membranas

TDH – Tempo de detenção hidráulica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
1.1 Objetivo Geral 19
1.2 Objetivos específicos 19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
2.1 Indústria do petróleo 20
2.1.1 Consumo de água e efluente de refinaria de petróleo. 22
2.2 Lodo Ativado 24
2.2.1 Processo de lodo ativado 24
2.2.2 Parâmetros Operacionais do Processo de Lodos Ativados 26
2.2.3 Floco microbiano no processo de Lodo Ativado 29
2.2.4 Tratamento biológico de efluente de Refinaria de Petróleo 34
2.3 Adsorção em Carvão ativado 36
2.3.1 Fenômeno de Adsorção 36
2.3.2 Porosidade do carvão ativado 37
2.4 Processo de separação por membranas (PSM) 40
2.4.2 Uso de membranas para caracterização de efluente líquido – Fracionamento molar 43
3 MATERIAIS E MÉTODOS 45
3.1 Caracterização do efluente de refinaria de petróleo 45
3.2 Montagem e monitoramento com processo de lodo ativado 46
3.3 Adsorção do carvão ativado em pó 50
3.3.2 Ensaio de adsorção dos carvões ativados em pó 51
3.3.3 Ensaio de adsorção com o carvão ativado em pó nas condições ótimas 52
3.4 Fracionamento do efluente tratado por processos de separação por membranas .. 54
3.5 Metodologias analíticas 56
3.5.1 Parâmetros físicos químicos utilizados para caracterização e identificação dos poluentes dos efluentes utilizados no estudo 56
3.5.2 Microscopia óptica 57
3.5.3 Caracterização dos carvões ativados em pó 58
3.6 Ensaio de Toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* (Microtox) 60
4 RESULTADOS 63
4.1 Caracterização do efluente utilizado 63
4.2 Monitoramento do processo de lodos ativados 63
4.2.1 Microscopia óptica do lodo ativado 70

4.3 Ensaios de adsorção (tratamento terciário) 71
4.3.1 Avaliação do tempo de equilíbrio com carvão ativado em pó 71
4.3.2 Resultados dos ensaios de adsorção com variações das concentrações dos carvões Carbomafra e Norit 76
4.4 Resultados da caracterização por processo de separação por membranas (Fracionamento de moléculas) 81
4.5 Avaliação da Toxicidade Aguda com Microtox 85
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 87
6 REFERÊNCIAS 89

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Valores de sedimentabilidade para esgoto doméstico. Fonte: (JORDÃO & PESSOA, 1995) 28
Tabela 2: Classificação dos poros em relação à categoria de tamanhos. Fonte: IUPAC, 1994. 39
Tabela 3: Características gerais dos processos por membranas. (Adaptado METCALF & EDDY, 2003). 42
Tabela 4: Parâmetros físicos químicos utilizados no monitoramento do reator e a periocidade semanal das análises destes parâmetros. 49
Tabela 5: Dados de origem e fabricação dos carvões ativados em pó utilizados neste estudo. 50
Tabela 7: Apresentação dos volumes de entrada e saída dos efluentes utilizados no processo de fracionamento de moléculas para cada filtragem com membranas. 56
Tabela 8: Metodologia dos parâmetros utilizados para a caracterização do efluente de refinaria, efluente biotratado e efluente após adsorção. 57
Tabela 9: Características do carvão ativado em pó Carbomafra e Norit. Fonte: Machado (2010) 58
Tabela 11: Resultados dos parâmetros de DQO, Absorbância 254 nm e COD para as diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção. 84

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do sistema de processo de lodo ativado para tratamento de efluentes. Fonte: Albuquerque 2008. 25
Figura 2: Parâmetros fundamentais do processo de lodo ativado. Fonte: Adaptado Von Sperling, 1997. 26
Figura 3: Esquema do floco microbiano. Fonte Von Sperling, 1997. 30
Figura 4: Floco microbiano. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010. 31
Figura 5: Floco microbiano composto por bactérias. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010. 31
Figura 6: Floco microbiano com bactérias filamentosas. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010. 32
Figura 7: Contraste de fase micrografia: (1) Ciliado fixos, (2) Tecameba. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010. 33
Figura 8: ciliado livre-natante, (4) suctória e (5) metazoário Rotífero. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010. 33
Figura 9: Diferentes tipos de poros do carvão ativado: poro fechado (a), poro cego (b e f), poros abertos (c, d e g). (ROUQUEROL et al., 1994). 38
Figura 10: Representação esquemática dos modos de filtração normal e filtração tangencial. Fonte: ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR., M. 41
Figura 11: Pré-tratamento do efluente de refinaria de petróleo para entrada da eletrodiálise reversa. Fonte: MACHADO, 2008. 45
Figura 12: Modelo de biorreator utilizado no estudo. Fonte: Adaptado de Eckenfelder (1999). 47
Figura 13: Foto do Biorreator utilizado durante o estudo. 48
Figura 14: Foto do Biorreator sem aeração. 48
Figura 15: Foto da visão superior do biorreator com aeração. 49
Figura 16: Foto do ensaio de adsorção nas condições ótimas determinada durante o estudo. 53
Figura 17: Foto do equipamento de filtração por membranas utilizadas no fracionamento. 54
Figura 18: Fluxograma de metodologia de fracionamento com membranas. Adaptado de Wang et al. (2006). 55

Figura 19: Micrografias das partículas de Carvão Norit (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 5000 vezes. Carvão Carbomafra (c) aumento de 100 vezes; (d) aumento de 5000 vezes. Fonte: Machado (2010). 59
Figura 20: Equipamento Microtox SDI, 500 Analyser, utilizado no ensaio com a bactéria *Aliivibrio fischeri.* 61
Figura 21: Esquema das diluições seriadas para realização do ensaio de toxicidade aguda por microtox. 62
Figura 22: Resultados de DQO bruta da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 64
Figura 23: Resultados da eficiência de remoção de DQO bruta da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 64
Figura 24: Resultados de absorbância 254 nm da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 65
Figura 25: Resultados da eficiência de remoção de absorbância 254 nm na entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 66
Figura 26: Resultados de COD da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento 67
Figura 27: Resultados da eficiência de remoção de absorbância 254 nm da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 67
Figura 28: Resultados de N-NH_3 da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 68
Figura 29: Resultados da eficiência de remoção de N-NH_3 da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento. 69
Figura 30: Monitoramento microscópio do lodo ativado. Aumento de 400 vezes..... 70
Figura 31: Microscopia óptica do floco microbiano. Aumento de 400 vezes. 71
Figura 32: Resultados de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L. 72
Figura 33: Resultados de eficiência de remoção de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L. 73
Figura 34: Resultados de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L. 74
Figura 35: Resultados de eficiência de remoção de absorbância 254 nm no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L. 75

Figura 36: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L, ambos no tempo de 15 minutos.... 77
Figura 37: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L, ambos no tempo de 120 minutos... 77
Figura 38: Resultados de absorbância a 254 nm para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 15 minutos. 78
Figura 39: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 120 minutos.... 79
Figura 40: Resultados de COD para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 15 minutos..... 80
Figura 41: Resultados da contribuição da DQO nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção..... 81
Figura 42: Resultados da contribuição da absorbância 254 nm nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção. 82
Figura 43: Resultados da contribuição do COD nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção..... 83

1 INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais, sem dúvida que a água constitui-se no mais importante. A água é um recurso natural finito, porém renovável. Por ser o elemento fundamental tanto à vida do ser humano, a sua falta provoca a debilidade e morte dos seres vivos em geral, e o desequilíbrio na manutenção dos ecossistemas do planeta (PIVELI, 2005).

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva: no homem mais de 60% do seu peso é constituído por água, e em certos animais aquáticos 98% (VON SPERLIN1996). Qualidade e quantidade se constituem em requisitos básicos relacionados à água, onde é utilizada em: abastecimento humano, abastecimento industrial, irrigação, geração de energia elétrica, navegação, preservação da flora e da fauna, aquicultura, recreação e diluição de despejos. Em todos os processos citados, são geradas águas residuárias que necessitam de tratamento, tanto para não poluir os corpos hídricos e fazer o reuso para diminuir os impactos ambientais.

Por esta razão as indústrias têm considerado o reúso da água como uma meta importante, não por razões econômicas ou por cobrança dos órgãos ambientais, mas para enquadrar a atividade industrial aos princípios de química verde.

O processamento do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos nos quais as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, as quais provocam danos ao meio ambiente. As águas residuárias petrolíferas contêm diversos contaminantes como hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados e fenóis (GULYAS e REICH, 1995). Estes compostos não são totalmente removidos por tratamentos biológicos, permanecendo no efluente. Deve-se então buscar formas de reduzir a concentração destas substâncias tóxicas recalcitrantes nos efluentes da indústria de petróleo. Nos últimos anos, pesquisas para vários tratamentos de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados para que o reúso da água possa ser realizado. (JOU e HUANG, 2003).

O processo de lodo ativado é amplamente usado nas refinarias, removendo matéria orgânica, porém não remove com eficiência os compostos recalcitrantes, poluentes mais tóxicos que prejudicam a sobrevivência dos micro-organismos. Para alcançar os padrões estabelecidos pelos os órgãos ambientais, é preciso outro tratamento para o polimento final do efluente.

A adsorção em carvão ativado é uma técnica utilizada como tratamento terciário de efluentes. Possui propriedades específicas dependendo do material de origem e do modo de ativação no processo de fabricação. A adsorção em carvão ativado tem sido uma técnica bastante utilizada para remoção de compostos recalcitrantes, mesmo quando presentes em pequenas concentrações.

Devido o grande consumo de água nas refinarias de petróleo, o reúso é o grande objetivo para a diminuição deste consumo. Para ser reutilizado, o efluente de quaisquer das operações da refinaria sofrerá um tratamento para remoção de contaminantes, para que atinja um nível de contaminantes permissível a seu destino para a entrada em outro processo. Com o reúso, além da diminuição do consumo primário de água a diminuição de efluente ocorrerá simultaneamente, evitando o descarte e acumulo de poluentes nos corpos hídricos.

Existem diversos parâmetros de qualidade que possam ser utilizados para identificação e aplicação de reúso de efluentes. A concentração de sais dissolvidos totais (SDT) é o mais requisitado na remoção do efluente para reúso, por ser um padrão restritivo para uso de água nas diversas aplicações indústrias e a limitação de tratamento de efluente mais utilizado para a remoção de SDT (MACHADO, 2008).

As técnicas de tratamento para a retirada de SDT têm diversas exigências de limites de poluentes orgânicos e inorgânicos, a necessidade da remoção destes poluentes ocorre para que o efluente não venha danificar o equipamento de dessalinização. A eletrodiálise reversa (EDR) será utilizada após o tratamento terciário utilizado neste estudo (a técnica de adsorção por carvão ativado), então o efluente será adequado para a próxima etapa de tratamento na refinaria a dessalinização e neste estudo o objetivo principal é a remoção de substâncias que prejudicam o equipamento de EDR.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar:

- O tratamento do efluente de refinaria de petróleo utilizando processo de lodos ativados.
- O tratamento terciário com carvão ativado em pó para o efluente biotratado de refinaria de petróleo.

• A redução da toxicidade aguda.

• A remoção de poluentes recalcitrantes e,

• Adequação do efluente para etapa de dessalinização

1.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficiência do reator de lodo ativado, na remoção de contaminantes biodegradável do efluente de refinaria.
- Avaliar dois tipos de carvão ativado em pó de procedências diferentes para o polimento do efluente biotratado.
- Avaliar as características dos efluentes brutos, biotratado e pós-terciário quanto às frações de massa molar existentes, utilizando o processo de separação por membranas.
- Avaliar se o polimento com carvão ativado em pó adequa o efluente para a dessalinização utilizando os parâmetros de DQO (demanda química de oxigênio), absorbância a 254nm e COD (carbono orgânico dissolvido).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria do petróleo

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos leves e pesados, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas formam o óleo cru. Em quantidades menores são encontradas pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre na composição do petróleo. Diferentes combinações desses elementos dão origem aos diversos tipos de petróleo encontrados na natureza e a quantidade de hidrocarbonetos é o que diferencia os vários tipos de petróleo existentes no mundo (SOUZA, 2010).

Além de o petróleo ser uma mistura extremamente complexa de diversos compostos, não existem petróleos idênticos. Sendo assim, suas diferenças vão influenciar de forma decisiva os rendimentos e a qualidade das frações que serão obtidas de cada petróleo. As características do petróleo têm grande influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para a sua refinação, e de um modo geral são elas que irão determinar quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos de um dado petróleo.

O principal objetivo dos processos de refinação é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração dos produtos de pequenos valores de mercado.

Deste modo, pode-se concluir que nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo. Também não existe uma técnica única de refino que seja aplicável a qualquer tipo de óleo bruto (MARIANO, 2001).

O refino de petróleo engloba um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação do petróleo em seus derivados. Os primeiros processos a ser descritos são os chamados processos de separação, que têm por finalidade desmembrar o petróleo em suas frações mais básicas, ou processar

uma fração que tenha sido anteriormente gerada, para que dela se remova um grupo específico de compostos.

Os processos de separação são sempre de natureza física. Modificações de temperatura e/ou pressão ou o uso de diferentes solventes efetuam a separação desejada.

Uma refinaria pode conter processos de separação e de conversão, sendo que as principais operações dessa natureza que são encontradas em uma refinaria são: dessalinização, destilação atmosférica, destilação à vácuo desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação e desoleificação (MARIANO, 2001).

Os processos de separação fracionam o óleo cru, enquanto os processos de conversão tais como Craqueamento Térmico, Visco – redução, coqueamento, craqueamento Catalítico, hidrocraqueamento Catalítico, Hidrotratamento/ Hidroprocessamento, alquilação, somerização, polimerização, reforma Catalítica e tratamentos Químicos.

Esses processos transformam determinadas frações do petróleo em outras de maior interesse econômico. As aplicações comerciais para o óleo refinado são muito abrangentes, enquanto o óleo bruto serve quase somente como óleo combustível. O processo de refino visa a produção de produtos energéticos (como combustíveis e gases), produtos não-energéticos (como parafinas e óleos lubrificantes) e petroquímicos. (SOUZA, 2010)

Segundo Amorim 2005, o Índice de Consumo de Água médio das refinarias da Petrobras chega-se à estimativa de consumo de 254.093 m^3 de água / dia pelas refinarias brasileiras, que é utilizado em unidades de processo, em sistemas de geração de vapor, em torres de resfriamento, no combate ao incêndio e com fins potáveis. Nas refinarias da Petrobras o consumo de água é distribuído da seguinte forma: reposição de água de resfriamento, 46%; água de caldeira, 26%; água de incêndio, 9%; e água potável e serviço, 19%.

2.1.1 Consumo de água e efluente de refinaria de petróleo.

Em uma indústria petrolífera, existem diversos processos para conversão e transformação do petróleo. Esses processos utilizam grandes volumes de água e, consequentemente, produz uma grande quantidade de águas residuais que possivelmente podem ser reutilizadas em processos cujas exigências de água de alta qualidade não são tão rigorosas. O volume gerado e a composição de um efluente de refinaria dependem do tipo de óleo a ser processado, das unidades do processo de refino e do modo operacional de cada unidade. (SOUZA, 2010).

Volumes relativamente grandes de água são usados pela indústria de refino de petróleo. Basicamente, quatro tipos de efluentes são produzidos em uma refinaria: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processos e efluentes gerados pelo consumo dos trabalhadores das refinarias.

Durante o processo de refino do petróleo, são utilizados em média 246 a 340L de água por barril de óleo cru, gerando uma quantidade de água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (SANTAELLA et al, 2009).

Considerando que, em 2007, nas 14 refinarias nacionais foram refinados 323,8 mil m^3/dia (ANP, 2008), o volume de água residuária gerado por essa atividade é muito significativo e, por isso, existe a necessidade de estudos relativos ao entendimento do comportamento e impacto dos efluentes líquidos dessa atividade lançados nos corpos d’água. Grande parte da água utilizada no refino de petróleo é usada para resfriamento.

A princípio, a água de refrigeração não entra em contato direto com as correntes de óleo, e, portanto, contém menos contaminantes do que a água de processo. A maior parte da água de refrigeração é reciclada indefinidamente, ou então é enviada para uma unidade de tratamento de efluentes, a fim de que se controle a concentração de contaminantes e o teor de sólidos. Apesar do fato de que, normalmente, a água de refrigeração não entra em contato direto com as

correntes de óleo dos diversos processos, pode haver alguma contaminação de óleo proveniente de eventuais vazamentos nos equipamentos (MARIANO, 2001).

A água usada nas diversas operações de processamento também contribui significativamente para a geração de efluentes. Tais efluentes são gerados nos processos de dessalinização do óleo cru, retificação com vapor, purga das caldeiras, etc. As águas de processo frequentemente entram em contato direto com o óleo das correntes de processo, sendo, por esse motivo, normalmente muito contaminadas (MARIANO, 2001).

As refinarias de petróleo normalmente utilizam tratamento primário e secundário de seus efluentes. O tratamento primário consiste na separação do óleo, água e sólidos em dois estágios. No segundo estágio utiliza métodos químicos ou físicos para promover a separação dos óleos emulsionados no efluente. O tratamento de efluente terciário também é utilizado, com o intuito de reutilizar a água na refinaria. (MACHADO, 2008).

O grande volume de água gerada e consumida pelas refinarias e o aumento da preocupação com a qualidade dos recursos hídricos no Brasil e no mundo são os pontos de partida para avaliar a questão do uso da água e o seu descarte (BARBOSA, 2007).

A Petrobras, maior estatal de petróleo do país, atualmente encontra-se com vários projetos em fase de implantação. A descoberta do pré-sal abriu novos horizontes e os estudos na área têm gerado fundos de investimento e possibilidades de inovação. A reutilização da água em suas refinarias tem sido uma meta e vem se mostrando uma alternativa cada vez mais promissora (SOUZA, 2010).

Segundo Souza (2010), a descoberta da camada pré-sal e os novos desafios de extração do petróleo mostram que a tendência do setor petrolífero é aumentar os investimentos de pesquisa e produção, assim aumentando a quantidade de efluentes gerados e a serem tratados.

Pombo (2011) estudou os mecanismos que viabilizem práticas de racionalização do uso da água em refinarias no Brasil. Ao observar a expansão do parque brasileiro de refino de petróleo e o cenário de escassez de recursos hídricos, verificou a necessidade de estudar as principais tecnologias para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, objetivando seu reúso.

2.2 Lodo Ativado

2.2.1 Processo de lodo ativado

O processo de lodos ativados consiste em se provocar o desenvolvimento de uma cultura microbiológica na forma de flocos (lodos ativados) em um tanque de aeração, que é alimentada pelo efluente a tratar.

Neste tanque (reator biológico), a aeração tem por finalidade proporcionar oxigênio ao lodo ativado que constitui de uma cultura de bactérias aeróbias e facultativas, além de um consócio de micro-organismos consórcio tais como, arqueas, algas, fungos, protozoários, rotíferos e nematódeos (VON SPERLING, 1997).

Através da aeração, o lodo ativado é mantido em suspensão e evita a deposição dos flocos bacterianos no reator e mistura homogeneamente o lodo ativado com o efluente. Esta mistura é denominada "licor". O oxigênio necessário ao crescimento biológico é introduzido no licor através de um sistema de aeração mecânica, por ar comprimido, ou ainda pela introdução de oxigênio puro.

O licor (efluente biotratado mais biomassa) é enviado continuamente a um decantador (decantador secundário), destinado a separar o efluente tratado da biomassa. O lodo no decantador é recirculado ao tanque de aeração a fim de manter a concentração de micro-organismos dentro de certa proporção em relação à carga orgânica do afluente.

A Figura 1 ilustra o esquema de funcionamento do processo de lodo ativado.

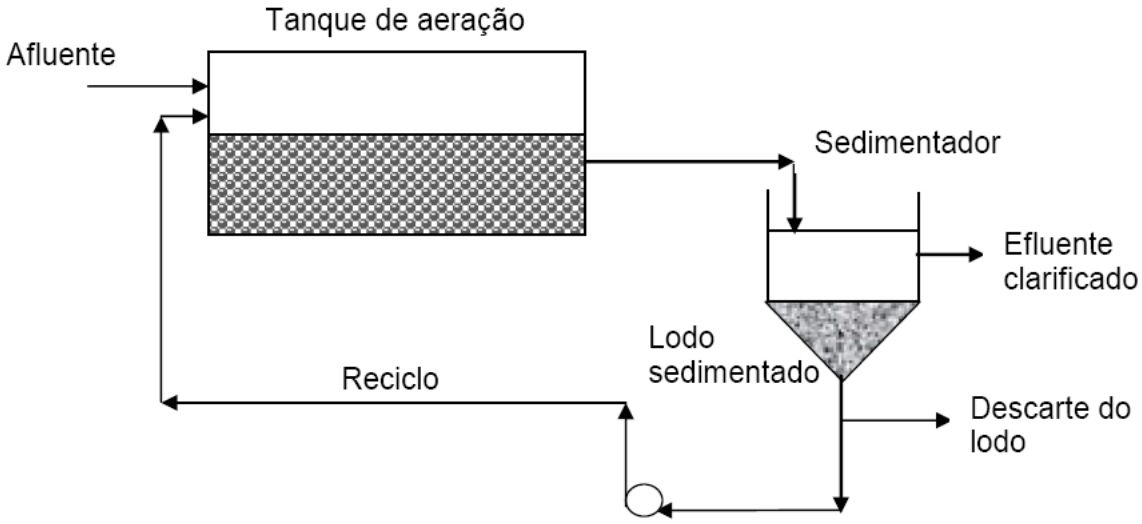

Figura 1: Esquema do sistema de processo de lodo ativado para tratamento de efluentes. Fonte: Albuquerque 2008.

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessárias elevadas qualidades do efluente e reduzidos requisitos de área (Von SPERLING, 1997).

Todas as espécies de micro-organismos presentes no lodo ativado variam de acordo com as condições operacionais do sistema biológico e com a composição de efluente industrial a ser tratado.

A degradação da matéria orgânica no efluente é feito sob oxigenação, onde as bactérias degradam a matéria orgânica de acordo com a estequiometria das reações apresentadas nas Equações 1 e 2 (ECKENFELDER,1999).

Oxidação e síntese

$$\mathrm{COHNS} + \mathrm{O_2} + \text{nutriente} \xrightarrow{\text{bactérias}} \mathrm{CO_2} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{C_5H_7NO_2}\ (\text{novas células}) + \text{subprodutos} \quad (\mathbf{1}) \quad \textbf{Endógena}$$

$$\mathrm{C_5H_7} + \mathrm{O_2} + \text{nutrientes} \xrightarrow{\text{bactérias}} 5\,\mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{NH_3} + \text{Energia} \quad \textbf{(2) Síntese}$$

O objetivo do processo de lodos ativados é remover a matéria orgânica nos efluentes e converter esse material em flocos microbianos para enfim, serem

separados da mistura pelo método gravitacional. Diferentes modificações ou variantes neste processo têm sido desenvolvidas desde o experimento original de Arden e Lockett em 1914 (JORDÃO & PESSÔA, 1995).

2.2.2 Parâmetros Operacionais do Processo de Lodos Ativados

No estudo do modelo dos sistemas de lodos ativados, alguns parâmetros operacionais são constantemente investigados para se obtiver a máxima eficiência na remoção de poluentes.

Para o funcionamento do processo de lodos ativados são necessários parâmetros de projetos, onde são baseados na idade do lodo, relação A/M (alimento/microrganismo), tempo de retenção hidráulica (TRH), teor de sólidos totais, mecanismo aeração do sistema, vazão e entre outros. (Van Haandel 1999). A Figura 2 demonstra os parâmetros operacionais do processo de lodo ativado.

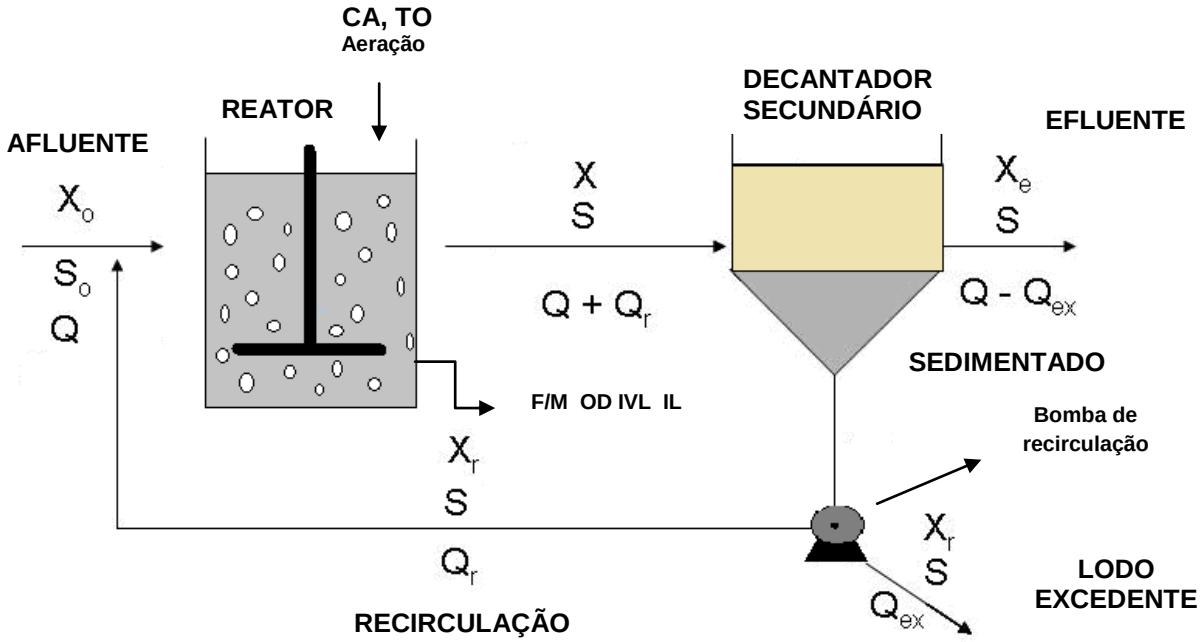

Figura 2: Parâmetros fundamentais do processo de lodo ativado. Fonte: Adaptado Von Sperling, 1997.

Onde:

- X_o e X_e = concentração de sólidos em suspensão no afluente e efluente final (mgSSV/L ou gSSV/m^3)
- S_o = concentração de substrato no afluente (mgDQO ou mgDBO/L ou gDQO ou DBO/m^3)
- S ou X = concentração de sólidos ou substrato no reator (mg/L ou g/m^3)
- X_r=concentração de sólidos no lodo reciclado (mg/L ou g/m^3)
- Q = vazão (m^3/d)
- Q_r = vazão de recirculação ou reciclo (m^3/d)
- Q= vazão de lodo excedente (m^3/d)
- CA: Capacidade de Aeração, kg O_2/d, propiciada pelo sistema de aeração, depende do tipo de equipamento;
- TO: Taxa de Oxigenação: relação entre a quantidade de oxigênio propiciada pelo sistema de aeração e a carga orgânica de entrada no tanque de aeração, expressa em kg O_2/kg DBO.
- F/M: Relação Alimento/Micro-organismo (Food/Microorganism Ratio), indicando a proporção entre a Carga Orgânica alimentada ao tanque de aeração (CO_e) e a massa de micro-organismos presentes no mesmo, expressa em kg DBO/d. kg. A Equação 3 demonstra a relação Alimento/Micro-organismo.

$$F/M = \frac{CO_e \text{ (kg DBO/d)}}{V \text{ (m}^3\text{) x SSTA (g/L)}} \quad \textbf{(3)}$$

- RS (resíduo sedimentável no tanque de aeração):
- OD = Oxigênio Dissolvido no Tanque de Aeração: mg/L;
- Tempo de retenção hidráulica (TRH) é definido segundo VON SPERLING 1997, como a razão entre o volume de líquido presente no reator e o volume de líquido retirado do reator por unidade de tempo. Como no balanço hídrico do sistema não há perdas líquidas, o volume de líquido que entra é o mesmo que sai. O TRH é calculado como mostra a seguinte Equação 4:

$$TRH = \frac{\text{Vol. Do biorreator}}{\text{Q de saída}} \quad \textbf{(4)}$$

- IVL (índice volumétrico de lodo): representa o volume em mL ocupado por um grama de sólidos em suspensão (seco), sendo obtido pela divisão do valor de RS (mL/L) pelo de SSTA (g/L), e é expresso em ml/g; indica qualitativamente os padrões de sedimentabilidade do lodo;

Um dos maiores fatores para manter fator o bom desempenho do processo de lodo ativado é a chamada sedimentabilidade do lodo. Na Tabela 1 estão apresentados os valores de IVL do lodo ativado em esgoto doméstico. Para efluente de refinaria de petróleo os valores podem ser diferentes em relação ao esgoto doméstico. Assim, quanto mais baixo for o valor de sedimentabilidade de Lodo ativado, melhores serão as condições de decantação do liquido em aeração (JORDÃO & Pessoa, 1995).

Tabela 1: Valores de sedimentabilidade para esgoto doméstico. Fonte: (JORDÃO & PESSOA, 1995)

IVL (mL/g)	Sedimentabilidade	Características
< de 50	Perfeita	Efluente sem turbidez
50 -100	Muito boa	Efluente bom
100-200	Tolerável	Risco de intumescência e perda de lodo
200-400	Ruim	Flocos filamentosos
> 400	Praticamente impossível	Perda total de lodo

- IL (idade do lodo): representa o tempo médio que uma partícula de lodo permanece no sistema, e pode ser estimada grosseiramente dividindo-se a quantidade de lodo (seco) contida no tanque de aeração pela quantidade diária de lodo (seco) retirada do sistema como lodo em excesso; pode ser calculada pela Equação 5.

$$IL\ (dias) = \frac{\text{Vol. Do Tq. de Aeração } (m^3) \times \text{SSTA } (g/L)}{\text{Vazão de Lodo em excesso } (m^3/d) \times \text{SSRL } (g/L)} \quad \textbf{(5)}$$

2.2.3 Floco microbiano no processo de Lodo Ativado

Segundo JORDÃO & PESSOA (1995), os flocos presentes em reatores biológicos são conglomerados de microrganismos, vivos e mortos, que interagem com sais, partículas inorgânicas e fibras orgânicas, os quais são interligados por “pontes poliméricas celulares”.

As espécies filamentosas, polissacarídeos e cátions como Ca^{2+}, por exemplo, desempenham uma função muito importante de estruturação de flocos favorecendo a floculação (ROCHA, 2006). Ainda segundo o autor, outros fatores podem provocar alterações dos flocos como, por exemplo, o tamanho médio dos flocos pode ser aumentado pela presença de agentes coagulantes no meio.

O tamanho dos flocos está relacionado à turbulência do meio. A erosão superficial pode ocasionar o rompimento dos flocos, devido ao movimento do fluido no interior do reator. (EIKELBOOM, 2000). Segundo WISNIEWSKI, (1996) com essas turbulências trazem como consequência, a fragmentação dos flocos, a uma ruptura da rede filamentosa e a diminuição do tamanho médio dos flocos.

Bactérias, protozoários e ocasionalmente organismos superiores podem também estar presentes em torno dos flocos. Eles desempenham uma função essencial na qualidade da água tratada e na produção de lodos por auxiliarem na degradação biológica (ROCHA, 2006). A Figura 3 demonstra o floco microbiano.

Figura 3: Esquema do floco microbiano. Fonte Von Sperling, 1997.

Os flocos microbianos podem ser classificados conforme a sua composição de micro-organismos. Quando apenas bactérias formadoras de flocos estão presentes, os flocos são geralmente pequenos (cerca de 75 µm), redondos e compactos. Há também o floco com filamentoso, que é um problema complexo que atinge de 20 a 40% das estações de tratamento (PUJOL & CANLER, 1992). Esses flocos possuem um excesso de bactérias filamentosas. Essas bactérias interferem na sedimentação e compactação do lodo biológico, pela produção de um floco difuso e irregular. As Figuras 4, 5 e 6 representam os flocos microbianos citados a cima.

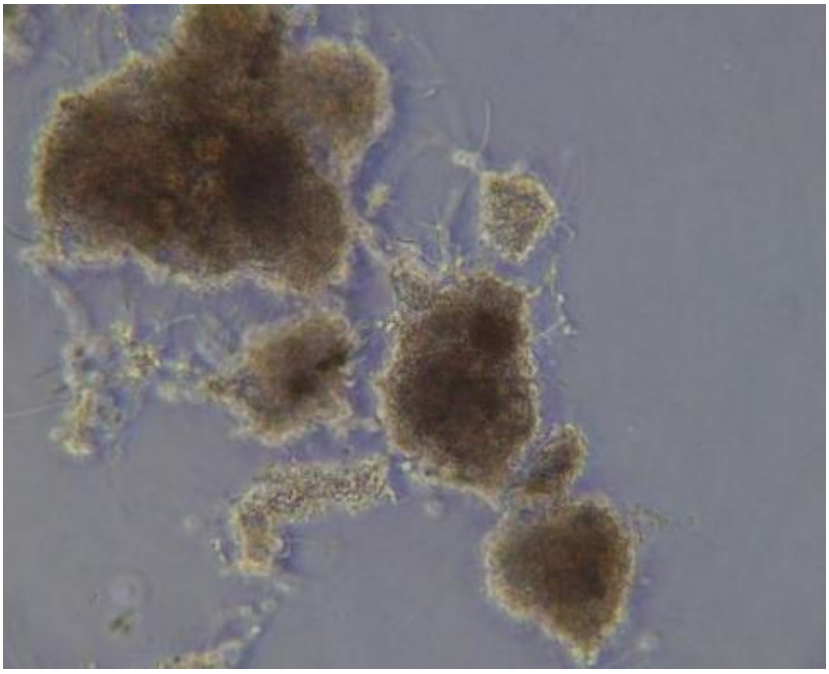

Figura 4: Floco microbiano. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010.

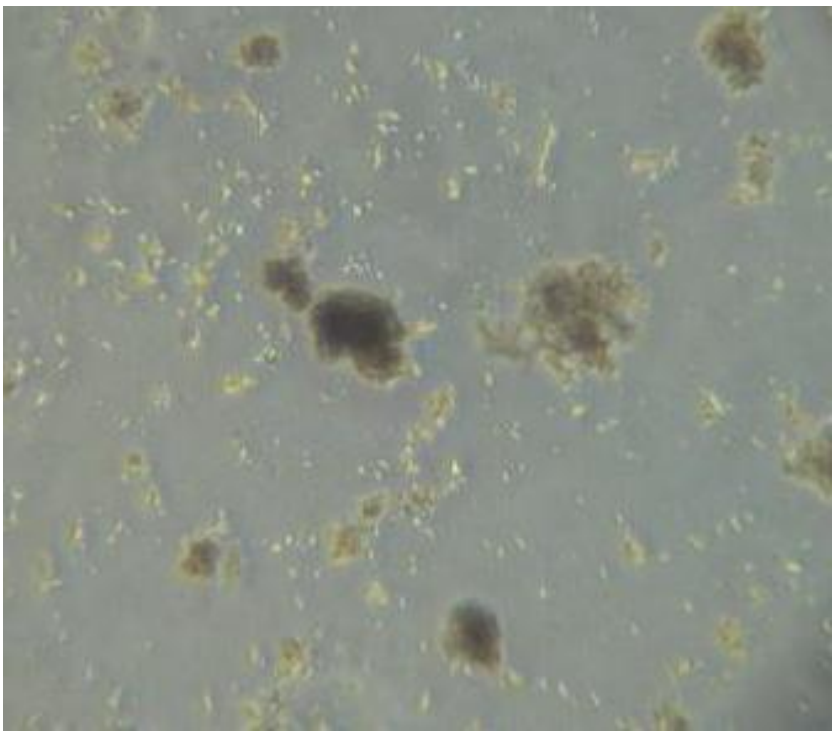

Figura 5: Floco microbiano composto por bactérias. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010.

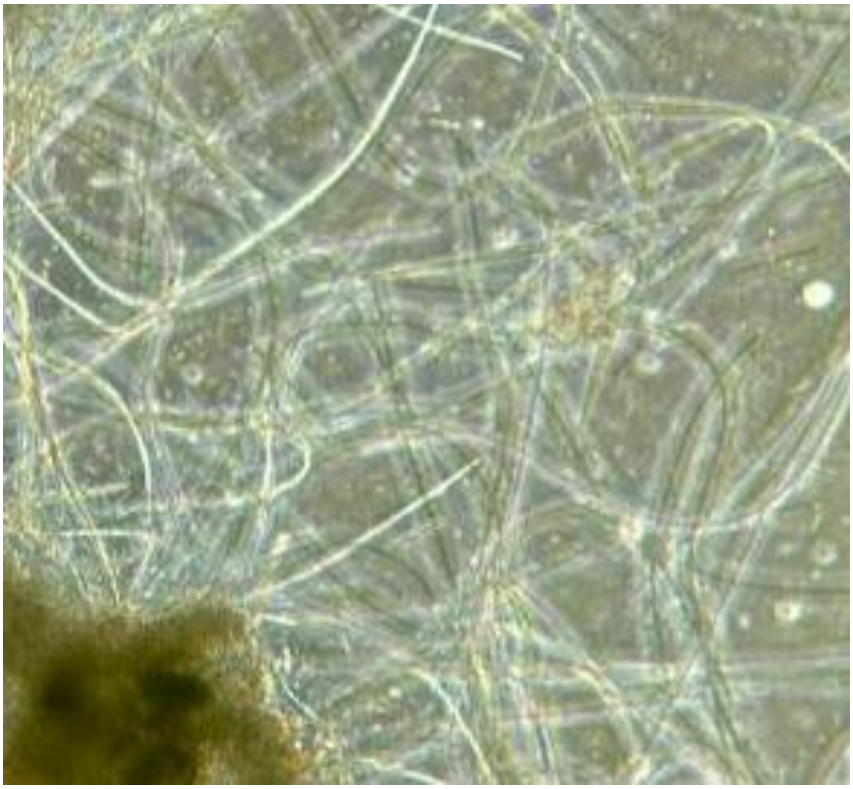

Figura 6: Floco microbiano com bactérias filamentosas. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010.

Os micro-organismos protozoários e metazoários fazem o “polimento final” do efluente, exercendo, portanto, um papel muito importante no tratamento biológico. Porém, para que esses organismos estejam presentes, e de forma ativa, é necessário que o efluente a ser tratado possua condições ideais de temperatura, OD e pH ao seu desenvolvimento, e que esteja livre de toxicidade. Os grupos mais comuns são dos protozoários, ciliados livres, ciliados fixos, ciliados andarilhos, suctórios, tecamebas e organismos de grande porte como os rotíferos.

É importante identificar a composição do lodo ativado, para que seja tratado os efluentes com mais eficiência e a avaliação de toxicidade do efluente durante o tratamento por lodo biológico. As Figuras 7 e 8 demonstram esses micro-organismos descritos no parágrafo anterior (Acqua Engenharia e Consultoria, 2010).

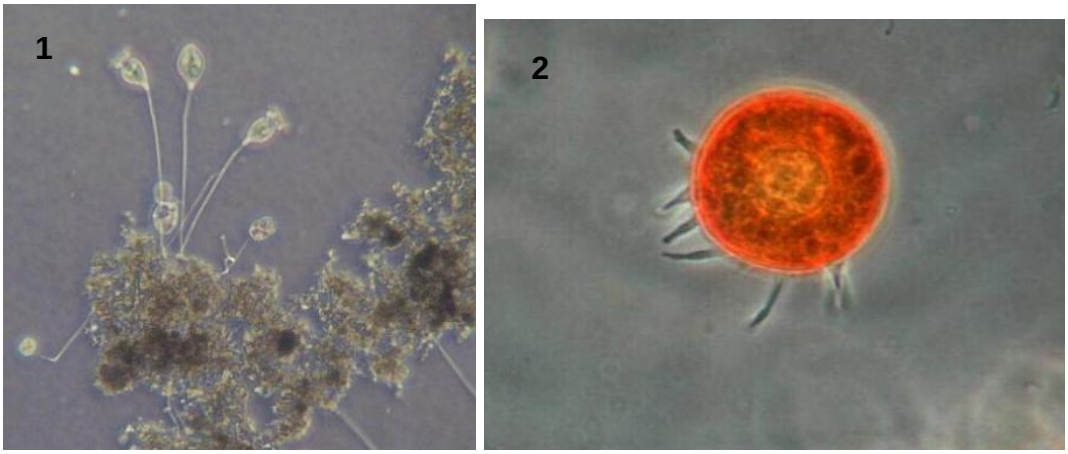

Figura 7: Contraste de fase micrografia: (1) Ciliado fixos, (2) Tecameba. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010.

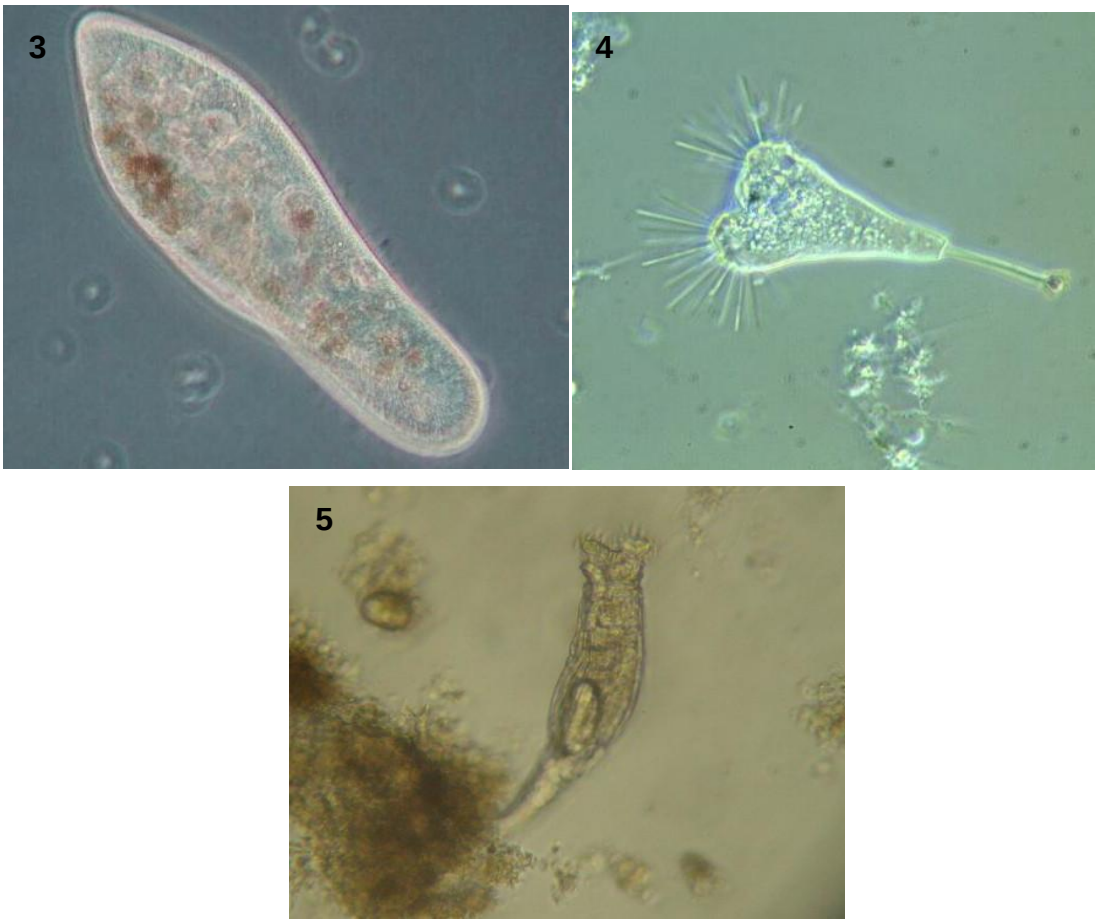

Figura 8: ciliado livre-natante, (4) suctória e (5) metazoário Rotífero. Aumento de 1000 vezes. Fonte: Acqua Engenharia e Consultoria, 2010.

2.2.4 Tratamento biológico de efluente de Refinaria de Petróleo

Geralmente, os efluentes gerados na Refinaria de Petróleo, usam o tratamento biológico para tratar seus efluentes. Processo biológico pode ser feito, principalmente através de três processos distintos; lagoas de oxidação, lodos ativados e filtros biológicos. Cada processo biológico para ser implementado em uma refinaria de petróleo, vai depender dos custos envolvidos para esse objetivo e do tamanho da área disponível para a construção da Estação de Tratamento de Esgotos (MARIANO, 2001). São encontrados diversos trabalhos na literatura utilizando o tratamento biológico. Sãos listados alguns estudos com tratamento de efluentes de refinaria de petróleo por processo biológico.

- Machado (2010) utilizou o processo de lodo ativado para tratar efluente de refinaria de petróleo. Em seus resultados são discutidos eficiência do processo biológico em remover matéria orgânica e toxicidade aguda e toxicidade crônica. A remoção de matéria orgânica em seu estudo não atingiu aos padrões de descarte de efluente, mas o processo por lodo ativado alcançou o valor de redução de toxicidade aguda em 65, 98%. Machado 2010 conclui que as substâncias causadoras de toxicidade aguda são reduzidas com o tratamento biológico, porém as substâncias que conferem toxicidade crônica somente são eliminadas através de um tratamento terciário para remover essas substâncias recalcitrantes.

- Schneider (2010) avaliou o desempenho de um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) no tratamento de um efluente de refinaria de petróleo com posterior ozonização seguido de tratamento em coluna de carvão ativado granular com biofilme (CAB). O melhor desempenho do MBBR foi alcançado com o tempo de retenção hidráulica (TRH) de 6 h e as concentrações médias de DQO e N-NH_3 no efluente tratado foram de 58 ± 11 mg/L e 4,3 ± 2,6 mg/L, respectivamente. Neste estudo Schneide ressaltou que os padrões de DQO estabelecidos pelo INEA (2005) para descarte de efluentes provenientes de indústrias químicas é menor que 250 mg/L, e os valores foram facilmente atingidos neste estudo com a

utilização de apenas uma etapa no tratamento biológico proposto, neste caso o MBBR.

- Almada (2012) investigou o tratamento de diferentes tipos de efluentes de uma refinaria de petróleo pela combinação de tratamento biológico por MBBR em série, seguido de um Processo de Separação por Membranas de microfiltração e osmose inversa, identificando o comportamento do MBBR para as diferentes cargas orgânicas destes efluentes visando ao reúso industrial. No processo biológico ($MBBR_{série}$) em um efluente obteve como resultado eficiência máxima de remoção de DQO dissolvida (98,9%), DQO total (88,9%), fenol (99,8%) e nitrogênio (84,2%); com o segundo efluente tratado, os resultados obtidos foram DQO dissolvida (84,0%), DQO total (83,7%), fenol (99,4%) e nitrogênio (91,1%) e; com o último efluente alcançou valores de DQO dissolvida (80,9%), DQO total (94,0%), fenol (99,2%) e nitrogênio (99,2%). Os resultados dos parâmetros de qualidade para o processo de $MBBR_{série}$ foram excelente no controle de poluição, contudo, para viabilizar o reúso industrial houve a necessidade de inserir a tecnologia com PSM.

- Santaella et al (2009) avaliaram o efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH) no desempenho de três reatores aeróbios inoculados com *Aspergillus niger* AN400, usados para tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. Cada reator foi operado com um tempo de detenção hidráulica diferente: 4, 8 e 12 horas, durante 152 dias. No fim do estudo Santaella et al verificaram que os três reatores com TDH diferentes só apresentaram estabilidade após 69 dias de operação O *Aspergillus niger* usado nesta pesquisa foi capaz de biorremediar águas residuárias com baixas concentrações de DQO e fenóis totais, porém o uso de fonte primária de carbono aumentará as eficiências de remoção. As concentrações de fenóis totais obtidas nos efluentes dos reatores obedeceram às exigências legais de concentração de lançamento de efluentes em corpos d’água. E concluiu que para remoção de DQO

Solúvel foi o reator com TDH de oito horas e que não há diferença significativa entre os três TDHs, para remoção de fenóis totais.

2.3 Adsorção em Carvão ativado

O carvão ativado é um material adsorvente amplamente utilizado tanto no tratamento de águas de abastecimento doméstico e industrial, como no tratamento de efluentes, geralmente em etapas de polimento final.

Em refinaria de petróleo, o carvão ativado proporciona a adsorção de uma ampla gama de compostos orgânicos dissolvidos presentes no efluente e de compostos orgânicos voláteis liberados no sistema de tratamento (FLORIDO, 2005).

2.3.1 Fenômeno de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente é transferido da fase líquida ou gasosa para a superfície de um sólido e fica vinculado a interações físicas e/ou químicas. Dentro do fenômeno da adsorção, distinguem-se duas diferentes classes de interação entre as moléculas do fluido e do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: a adsorção física e a adsorção química (GOLIN, 2002 e MUCCIACITO, 2006).

Quando se trata de adsorção, o termo adsorvato se refere às espécies químicas retidas na superfície e o termo adsorvente é a fase sólida sobre o qual os adsorvatos são retidos. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Em geral, o adsorvente é composto por partículas empacotadas em um leito fixo por onde a fase fluida transcorre continuamente até que não haja mais transferência de massa (VALENCIA, 2007). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

A adsorção física (ou fisissorção) é um fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida, sem que haja uma reação química. A fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo por isso classificada como reversível. Ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao sólido. A energia liberada é baixa e as moléculas do fluido podem ainda ser adsorvidas sobre as moléculas que já estão sobre o sólido, gerando as multicamadas. (RUTHVEN, 1984; VALENCIA, 2007). Já na adsorção química (ou quimissorção) ocorre uma transformação química da molécula. A quimissorção apresenta altos valores de entalpia e nem sempre é reversível. A quimissorção corresponde a uma interação química, onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido sofrem reordenamento de orbitais e mudança de forma, de modo similar a uma reação química. (VALENCIA 2007).

O tempo de residência da molécula sobre a superfície depende diretamente da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação às forças de campo das moléculas vizinhas (SILVA, 2009).

2.3.2 Porosidade do carvão ativado

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão fortemente relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a I.U.P.A.C (1982), estabeleceu a seguinte classificação quanto a forma: poro aberto, poro fechado e poros de transporte.

Quanto à forma, utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar cavidades em materiais sólidos, onde o primeiro corresponde a cavidades que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a uma cavidade isolada. Os poros que se comunicam com a cavidade externa

podem ser poros cegos em formato de bolha, apenas uma rugosidade na superfície, ou quando um poro aberto é tal que permite o fluxo de fluido, o poro pode ser de transporte quando atravessa a partícula ou interligado quando existe comunicação entre os poros (GREGG & SING, 1982).

A Figura 9 apresenta uma ilustração dos diferentes tipos de poros: poro fechado, poro blindado, poro de transporte, poro interligado e rugosidade.

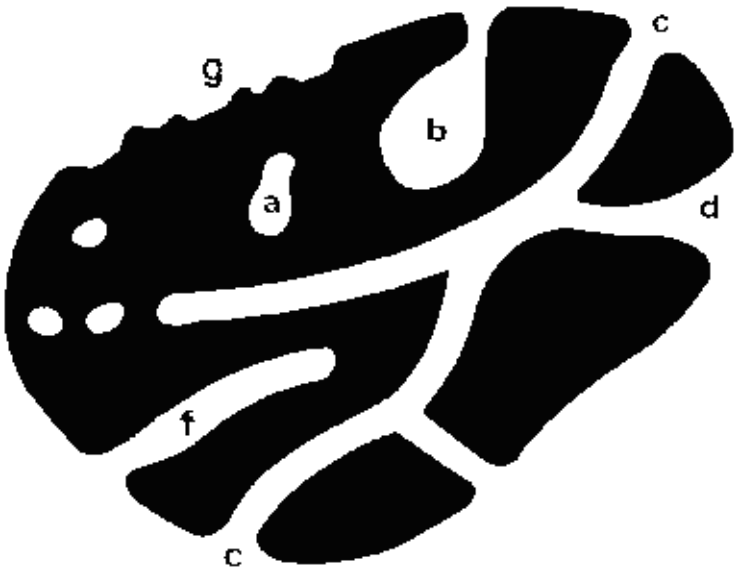

Figura 9: Diferentes tipos de poros do carvão ativado: poro fechado (a), poro cego (b e f), poros abertos (c, d e g). (ROUQUEROL et al., 1994).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g (CLAUDINO, 2007)

A Tabela 2 ilustra o a classificação dos poros em relação à categoria de tamanho.

Tabela 2: Classificação dos poros em relação à categoria de tamanhos. Fonte: IUPAC, 1994.

Tamanho do poro (nm)	
Classificação do poro	**IUPAC**
Macro	>50
Meso	2 - 50
Micro	<2; (0,4 - 2)
Supermicro	0,7 - 2
Ultramicro	< 0,7
Submicro	< 0,4

2.3.3 Aplicações do carvão ativado em pó

O carvão ativado pode ser aplicado sob a forma de carvão ativado em pó (CAP) ou carvão ativado granular (CAG). O tratamento com carvão ativado em pó é usualmente utilizado para tratamentos de águas e efluente com o intuito de dar o polimento final do afluente tratado.

Na literatura são encontrados estudos onde o carvão ativado foi utilizado combinado com outros tratamentos, tais eles são exemplificados abaixo.

- Florido (2011) utilizou a combinação do processo de adsorção em carvão ativado com os biorreatores com membranas para efluentes de refinaria de petróleo. Os resultados no estudo demonstraram uma eficiência de remoção de compostos orgânicos (97% de remoção de carbono orgânico total dissolvido (COD) e 80% de redução de absorbância em 254 nm). O processo combinado de biorreator com membranas com CAP consiste numa promissora alternativa como parte do tratamento do efluente de refinaria para reúso em torre de refrigeração segundo o autor.

- Machado (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT®) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico. Segundo Machado houve uma eficiência de 98% de remoção de DQO total e solúvel, 99% de remoção de compostos fenólicos, atingindo padrão requerido para o descarte. Além disso, o sistema com lodo e carvão apresentou maior

estabilidade de operação quando comparado com reator controle (lodos ativados sem carvão).

O processo de adsorção com carvão ativado em pó também é aplicado para tratar outros efluentes industriais que possuem concentrações de substâncias recalcitrantes.

- Maia (2012) avaliou a introdução de carvão ativado em pó no processo de lodos ativados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário Metropolitano de Gramacho e Aterro de Gericinó (RJ). Após vários estudos para as melhores condições, o lodo ativado combinado com CAP de origem betuminosa, resultaram em uma eficiência de 74% de remoção de COT, 65% de DQO, 77% da Absorbância a 254 nm e 79% do nitrogênio amoniacal do lixiviado do Aterro de Gericinó (RJ).

- Margot et al (2013) analisaram um efluente com concentrações de micropoluentes orgânicos de produtos farmacêuticos e pesticidas de uma estação de tratamento de esgoto municipal localizado na cidade de Lausanne, Suíça. Neste projeto o efluente foi tratado em escala piloto utilizando oxidação por ozônio e carvão ativado em pó Norit. Segundo Margot et al, o tratamento com CAP reduziu em média de 80 % de micropoluentes em relação ao efluente bruto, com uma dose média de ozônio de 5,7 mg/LO_3 e uma dose de CAP entre 10 e 20 mg/L . Ambos os tratamentos avançados levou a uma clara redução da toxicidade dos efluentes. O ozônio com concentração média de 5,38 mg/O_3 e concentração média de 14 mg/L de carvão ativado.

2.4 Processo de separação por membranas (PSM)

Uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de

matéria. Nos PSM a vazão efluente é separada em duas linhas distintas, denominadas permeado e concentrado. Permeado é a parcela que passa através da membrana, enquanto o concentrado é a parcela que fica enriquecida com solutos ou sólidos retidos pela membrana. (METCALF & EDDY, 2003).

Existem duas configurações possíveis para a realização dos processos de filtração por membranas. Nos processos clássicos de filtração, o fluído se movimenta na direção perpendicular à superfície da membrana o processo denominado por filtração convencional. Desta forma, pode ocorrer rapidamente o acúmulo de partículas na superfície da membrana, diminuindo subitamente a eficiência da mesma. Também é comum em processos contínuos optar-se pela filtração tangencial, na qual o fluído se movimenta paralelamente à superfície da membrana sob ação de uma intensa força motriz, minimizando, em condições determinadas, o acúmulo de matéria na superfície da membrana (HABERT ET AL, 2006.). A Figura 10 apresenta o esquema dos modos de filtração normal e filtração tangencial.

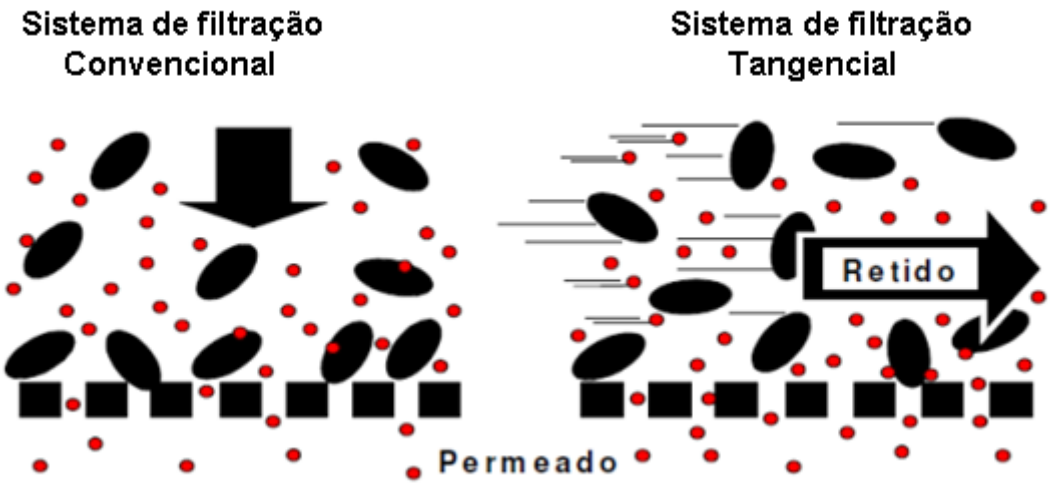

Figura 10: Representação esquemática dos modos de filtração normal e filtração tangencial. Fonte: ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR., M.

Os processos com membranas são largamente utilizados nas áreas da química, biotecnologia, farmacêutica, alimentícia, medicina e no tratamento de águas e efluentes. O processo com a diferença de pressão é a força motriz têm

sido utilizados para fracionar, concentrar e purificar soluções. Em função da natureza da amostra ser filtrada e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou de espessuras diversas foram desenvolvidas para os processos com membranas filtrações como; microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (METCALF & EDDY, 2003).

Antes de utilizar qualquer um destes procedimentos de membranas, é preciso conhecer a natureza da amostra e da membrana para que uma maior eficiência ocorra no tratamento. A Tabela 3 demonstra as Características gerais dos processos por membranas.

Tabela 3: Características gerais dos processos por membranas. (Adaptado METCALF & EDDY, 2003).

Processo por membranas	Força Motriz	Mecanismo típico de separação	Tipos de Poros	
			nm (nanômetro)	Da (Dalton)
Microfiltração	Diferença de pressão Hidrostática e vácuo	Peneiramento	Macroporo >50	> $4,3479x10^{05}$
Ultrafiltração	Diferença de pressão Hidrostática e vácuo	Peneiramento	Mesoporo 2-50	$2,7826x10^{01}$ - $4,3479x10^{05}$
Nanofiltração	Diferença de pressão Hidrostática e vácuo	Peneiramento+difusão +exclusão	Microporo < 2	$2,7826x10^{01}$
Osmose inversa	Diferença de pressão Hidrostática e vácuo	Difusão+exclusão	Densa < 2	$2,7826x10^{01}$
Diálise	Diferença de concentração	Difusão	Mesoporo 2-50	$2,7826x10^{01}$ - $4,3479x10^{05}$
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Troca iônica com membrana seletiva	Microporo < 2	$2,7826x10^{01}$

O processo de separação por membranas é muito utilizado para separação e caracterização de moléculas em amostras de águas residuárias. Através dos tamanhos dos poros das membranas apresentados na tabela 4 a caracterização e separação das frações molares de um determinado efluente podem ser realizadas.

2.4.2 Uso de membranas para caracterização de efluente líquido – Fracionamento molar

Alguns autores utilizaram o processo de separação por membranas para caracterizar seus efluentes.

- Renzun et al (2012) investigaram a natureza de compostos orgânicos recalcitrante no lixiviado em relação ao tamanho molecular utilizando o fracionamento por ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) que foi empregada em conjunto com várias análises de COT, DQO e nitrogênio orgânico em lixiviados de aterros sanitários brutos e tratados biologicamente. Os resultados da distribuição de tamanho mostraram neste estudo que a fração < 1.000 Dalton representados por COT, DQO e nitrogênio orgânico, foi encontrado e é dominante nos lixiviados dos aterros mais tratados e não tratados, indicando dificuldades para o tratamento de membrana. Além disso, a maior remoção ocorreu para a fração molecular < 1000 Da nos processos biológicos, enquanto que as frações de tamanho intermédio aumentaram ligeiramente, isto pode ser causado por bio - floculação e degradação parcial.

- Marco et al (2012) estudaram o peso molecular de uma estação de tratamento de lixiviado em grande escala que consiste em um biorreator de membrana (MBR) e membrana de nanofiltração (NF), estes sistemas foram investigados. O lixiviado foi coletado a partir do tanque de equalização, e efluentes de MBR e NF na estação de tratamento de lixiviado do aterro. Parâmetros da COT, DQO, Nitrogênio orgânico e absorbância 254 nm foram analisados para avaliar tanto o desempenho de remoção da planta e distribuições do peso molecular. Distribuição do peso molecular de amostras foram determinados por ultrafiltração (UF) com membranas de 100 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 1 kDa e 500 Da. Os resultados indicaram que 1/3 % da matéria orgânica é partículas ou forma coloidal e quase metade da fração orgânica tem um peso molecular inferior a 500 Da. A maior parte dos nitrogênios orgânicos foram encontrados na fração molecular > 500 Da com a correspondente taxa de 92%. Além disso, a absorção de UV do chorume bruto diminuiu 85% após passar por MBR e pela membrana (NF) de 500 Da.

- Li Lingbo et al (2005) analisaram substâncias húmicas (SH) derivadas de efluentes da refinaria de petróleo concentrando a matéria orgânica dissolvida a partir do efluente de refinaria usando um sistema de osmose inversa portátil (OI). Após concentração do efluente foram isolados as SHs com a resina XAD -8 . Uma variedade de parâmetros tais como a absorbãncia a 254 nm, análise elementar , cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) e espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI - MS) foram empregadas para a caracterização da SH. O sistema OI portátil exibiu alto rendimento e recuperação de matéria orgânica dissolvida para concentrar os efluentes de refinaria. A concentração do carbono orgânico dissolvido (COD) no efluentes de refinaria foi de 9,9 mg /L , em que os ácidos húmicos (AH) e de ácidos fúlvicos (AF) foi responsável por 2,3 % e 34,6 % , respectivamente . Os resultados de absorbância a 254 nm indicaram valores relativamente elevados de estruturas alifáticas e baixas quantidades de estruturas aromáticas em efluentes derivados da refinaria com SH . O peso molecular médio em número (Mn) e o peso molecular médio em peso (Mw) de AH foram 1069 e 2934 Da , e de AF foram 679 e 1212 Da por SEC , respectivamente . Por ESI - MS , o Mn e Mw de AF foram 330 e 383 Da. Os resultados quantitativos apoiaram a interpretação de que estas substâncias húmicas são ricas em carbonos alifáticos e pobres em carbonos aromáticos. Os autores concluiram que o peso molecular de SH no efluente de refinaria é inferior ao SH natural.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização do efluente de refinaria de petróleo

Neste estudo foi utilizado um efluente derivado de processos de refino de petróleo de uma refinaria petrolífera.

O efluente utilizado foi coletado na entrada do tratamento biológico existente na refinaria. O efluente foi tratado para adaptação ao sistema de eletrodiálise reversa para após ser utilizado como reúso na refinaria. A figura 11 apresenta a rota de tratamento de efluentes da refinaria até a coleta do efluente utilizado neste estudo.

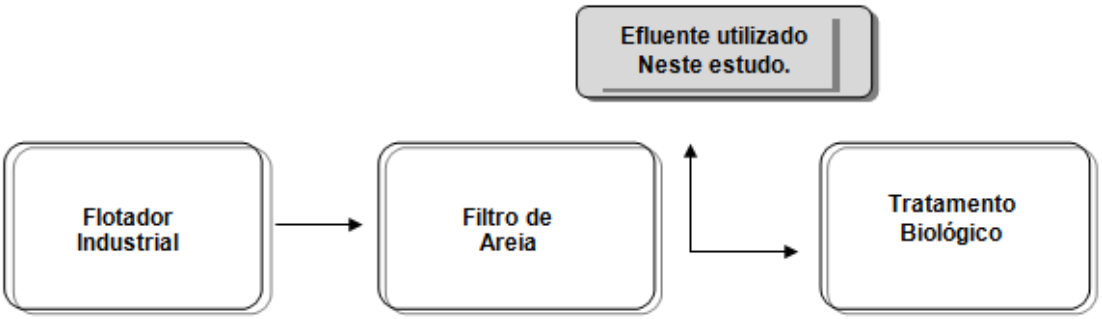

Figura 11: Pré-tratamento do efluente de refinaria de petróleo para entrada da eletrodiálise reversa. Fonte: MACHADO, 2008.

Para caracterização do efluente foram utilizados parâmetros de DQO (demanda química de oxigênio), COD (carbono orgânico dissolvido), absorbância 254 nm, nitrogênio amoniacal, alcalinidade e pH, todos os métodos utilizados conforme APHA, (2005). A caracterização foi realizada conforme as coletas de novas amostras de efluente da refinaria.

As amostras foram coletadas no ponto estabelecido na refinaria e entregue ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes - Labtare (EQ/UFRJ) em bombonas de 20 litros no intervalo de 15 em 15 dias. As amostras foram armazenadas em temperatura ambiente.

Todos os experimentos para caracterização dos efluentes foram realizados no Labtare/EQ/UFRJ.

3.2 Montagem e monitoramento com processo de lodo ativado

A biomassa para inoculação no lodo ativado utilizado neste estudo foi fornecida pela refinaria de petróleo. Foi realizada uma aclimatação do lodo ativado com o efluente do estudo antes do processo contínuo. A aclimatação ocorreu em forma de batelada, com o volume de 500 mL de concentrado de lodo ativado oriundo da refinaria, volume de 2 litros de efluente para a alimentação da biomassa e a aeração que foi realizada através de compressores de aquário. A troca de alimentação era realizada no intervalo de 24 horas onde o efluente biotratado era retirado e o volume de 2L do efluente de refinaria era adicionado novamente. A aclimatação foi realizada durante sete dias.

O sistema de lodos ativados foi escolhido para ser o tratamento secundário do estudo. O modelo de biorreator proposto por Eckenfelder (1999) foi fabricado em acrílico que é adequado para estudos envolvendo efluentes refratários.

Para o tratamento biológico, a aeração foi realizada através de compressores de aquário e a alimentação dosada por bombas peristálticas da marca MILAN, modelo 626. O biorreator operou com capacidade volumétrica de três litros divididos em dois litros de volume da câmara de aeração onde ocorreu o tratamento do efluente de refinaria e um litro no decantador onde ocorreu a separação do efluente biotratado e a sedimentação do lodo ativado que era recirculado para a câmera de aeração. A retirada diária de lodo, para manutenção da idade do lodo especificada, foi realizada do interior do tanque de aeração. A quantidade de suspensão do reator que foi retirada para manter a idade do lodo foi de 100 mL por dia. O lodo acumulado no decantador foi retornado ao tanque de aeração, manualmente e diariamente. A Figura 12 demonstra o modelo adaptado de Eckenfelder.

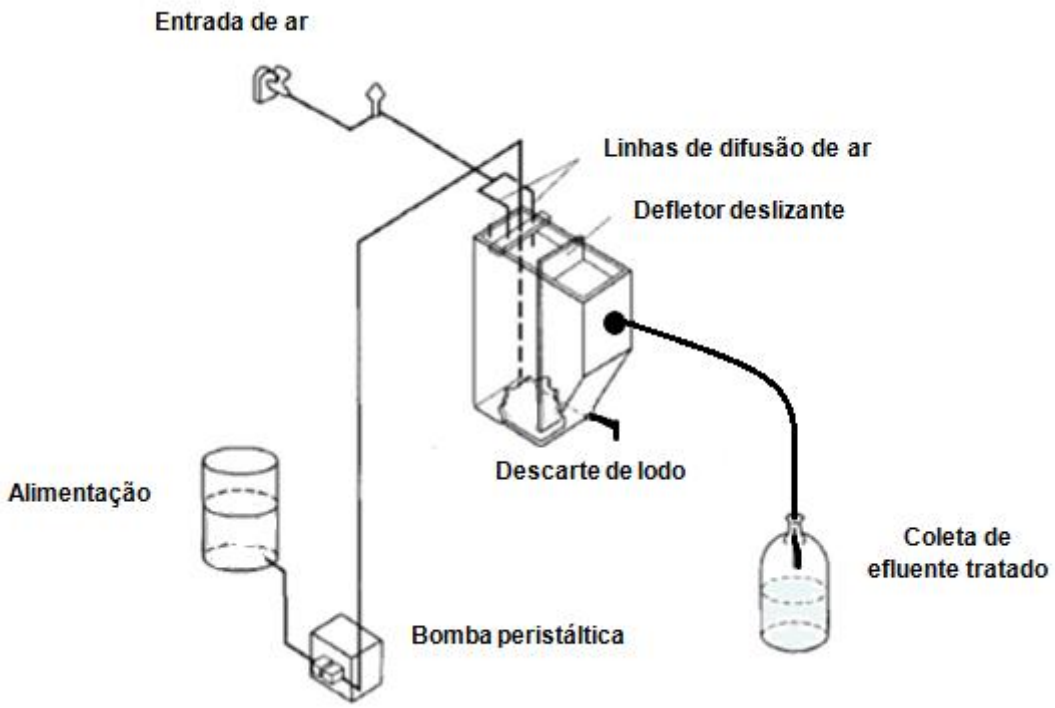

Figura 12: Modelo de biorreator utilizado no estudo. Fonte: Adaptado de Eckenfelder (1999).

O acompanhamento do biorreator em sistema contínuo funcionou com parâmetros operacionais tais como, idade do lodo ativado de 30 dias, o tempo de retenção hidráulica de 16 horas e DQO de entrada de aproximadamente 500 mg/L. Essas condições operacionais foram determinadas pela refinaria. O biorreator funcionou durante o período de Fevereiro de 2013 a Dezembro de 2013.

O ajuste de nutriente foi realizado através da adição de fosfato de sódio dibásico, em uma relação DBO:N:P (100:5:1),. Carbonato de sódio era adicionado para corrigir a alcalinidade conforme a necessidade do biorreator, para fins de suprir condições para nitrificação, na relação de 7,14 mg CaCO3/mg de N oxidado (ECKENFELDER, 1999). As Figuras 13, 14 e 15 ilustram o biorreator utilizado no estudo.

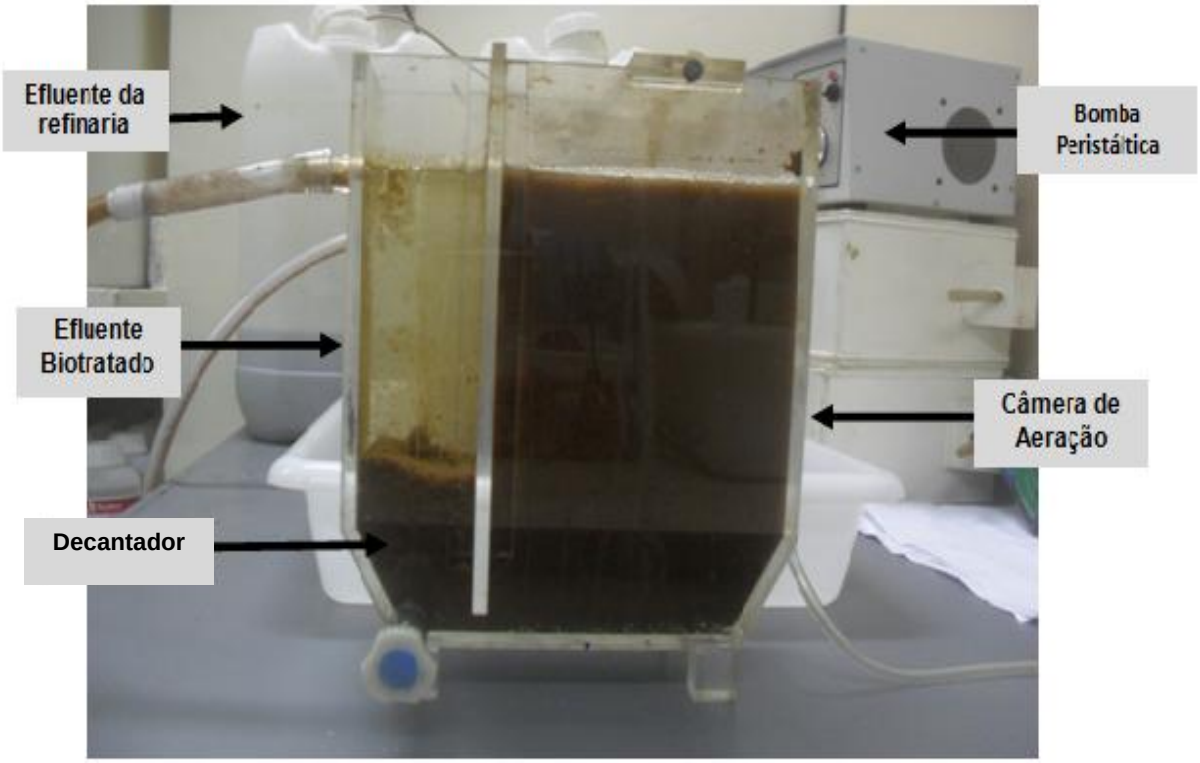

Figura 13: Foto do Biorreator utilizado durante o estudo.

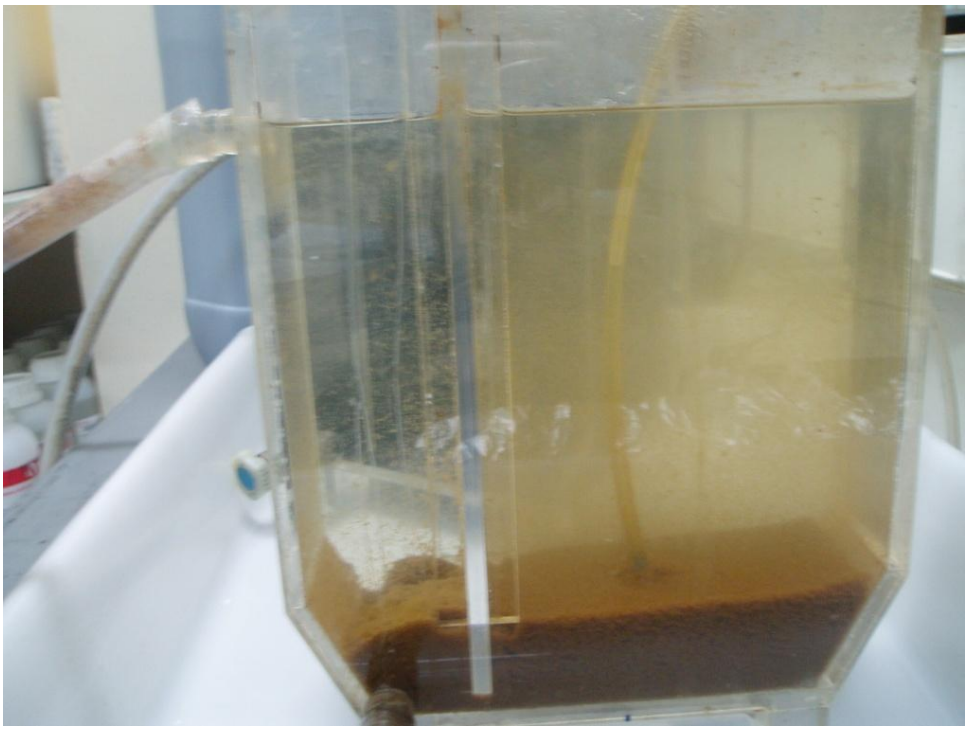

Figura 14: Foto do Biorreator sem aeração.

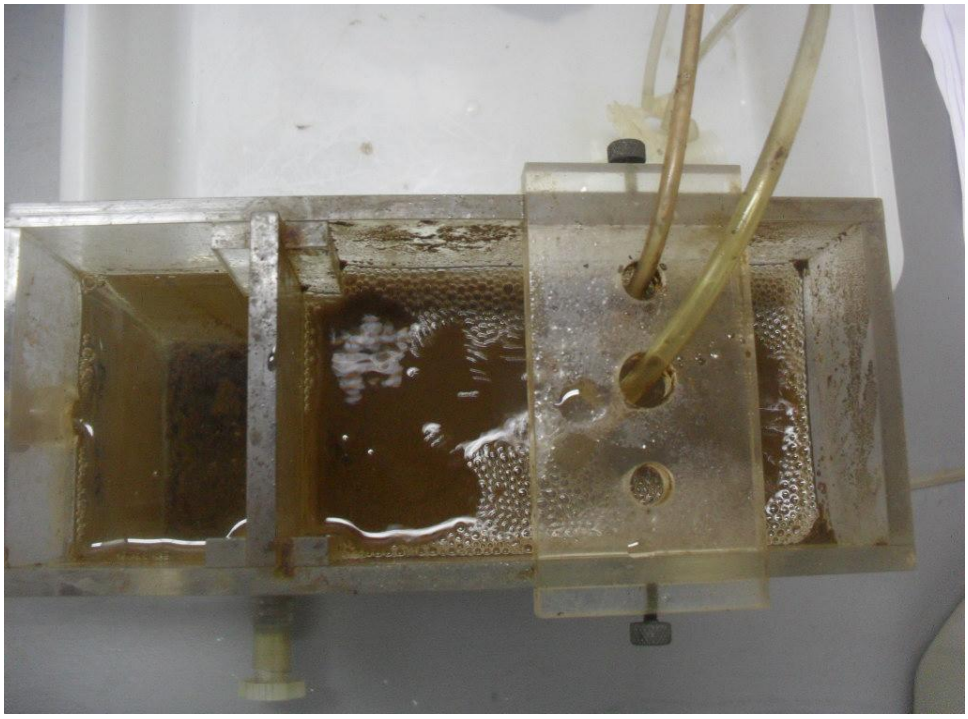

Figura 15: Foto da visão superior do biorreator com aeração.

Os parâmetros físicos químicos utilizados neste estudo foram determinados para o controle dos poluentes no afluente e efluente do biorreator, assim foi verificada a eficiência de remoção dos poluentes no processo. A Tabela 4 ilustra os parâmetros utilizados durante o estudo e sua periocidade de análises. A periocidade foi mantida durante o estudo conforme disponibilização de todos os equipamentos e reagentes.

Tabela 4: Parâmetros físicos químicos utilizados no monitoramento do reator e a periocidade semanal das análises destes parâmetros.

Parâmetros Utilizados	**Periocidade Semanal**
DQO	3 vezes
COT	3 vezes
N - NH3	2 vezes
Absorbância 254 nm	3 vezes
Alcalinidade	2 vezes
pH	Todos os dias
Microscopia óptica	1 vez por mês

3.3 Adsorção do carvão ativado em pó

Na refinaria de petróleo, o processo de eletrodiálise reserva (EDR) é utilizado para tratar o efluente para reúso. Para se utilizar a eletrodiálise é necessário o pré-tratamento do efluente para não danificar a membrana com a formação de biofilmes, *fouling* (decomposição orgânica) e *scaling* (decomposição inorgânica). Então todo procedimento para a escolha do melhor carvão ativado em pó para a remoção das substâncias recalcitrantes ao processo de lodos ativados e que prejudicam o processo de eletrodiálise reversa foram estudados.

A primeira etapa foi o tratamento terciário com carvão ativado em pó onde ocorreu à seleção de dois carvões que já são utilizados na refinaria. Estes carvões foram utilizados para a determinação do tempo ótimo de adsorção e a escolha da concentração do carvão que apresentou maior eficiência de remoção dos poluentes. Foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98, utilizando o Carvão Ativado em Pó (CAP) das marcas Carbomafra e Norit, a origem e dados da fabricação encontra-se na Tabela 5.

Tabela 5: Dados de origem e fabricação dos carvões ativados em pó utilizados neste estudo.

Carvão ativado em Pó	Origem	Fabricação
Carbomafra (Tipo: 118 CB AS nº170)	Vegetal	Nacional
Norit (Tipo: Sae Super E114)	Betuminosa	Importada

3.3.1 Ensaio tempo de equilíbrio com os carvões ativados em Pó

O objetivo deste ensaio foi avaliar o menor tempo para a maior remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico em contato com o carvão ativado em pó (CAP) em menor tempo.

O ensaio cinético foi realizado em bateladas com concentração fixa 50 mg/L de carvão ativado em pó que foi “definido conforme ensaios de trabalhos anteriores” (FERREIRA, 2012). Os ensaios foram realizados nos tempos de 5, 10,

15, 20, 30, 60 e 120 minutos em triplicatas com efluentes biotratados filtrados em papel filtro de dias diferentes. Neste ensaio os efluentes biotratados foram utilizados em dias diferentes, devido a observação que ao armazenar o efluente biotratado filtrado à temperatura onde ocorria o congelamento do efluente, após o descongelamento para a utilização no ensaio de equilíbrio, o mesmo apresentava muitos sólidos suspensos. Este comportamento ocorreu mesmo com o efluente biotratado filtrado. Diante deste ocorrido foi decidido utilizar o efluente biotratado filtrado de dias diferentes para não atrasar o cronograma do projeto.

Foi utilizado o volume de 100 mL de efluente biotratado filtrado que foi transferido para o erlenmeyers com capacidade de 250 mL, o equipamento utilizado neste ensaio foi a mesa agitadora (Shaker). O ensaio verificou a melhor adsorção dos dois carvões utilizados no trabalho (Carbomafra e Norit) e seu melhor tempo. Foram utilizados os parâmetros de DQO e absorvância 254 nm para verificar o equilíbrio da adsorção.

Em todos os tempos foram realizados um ensaio controle (branco), onde o efluente biotratado foi agitado nas mesmas condições dos ensaios de adsorção com carvão, porém sem carvão ativado em pó para avaliar perdas por volatilização. Os cálculos para obter resultados de eficiência de adsorção foram realizados com os valores dos parâmetros de DQO e Absorvância 254 nm do controle.

3.3.2 Ensaio de adsorção dos carvões ativados em pó

Após o ensaio para determinação do tempo de equilíbrio dos CAPs para ser utilizado como adsorvente no polimento final do efluente, foram realizados ensaios de adsorção desses carvões para avaliar a remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico.

Foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98 e o menor tempo em minutos com maior adsorção que foi verificada no ensaio de tempo equilíbrio determinada no tópico anterior.

Neste ensaio foram utilizadas as concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L de carvão ativado em pó Norit e para o carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações de 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L. As concentrações foram selecionadas conforme avaliação da eficiência dos CAPs no ensaio de tempo de equilíbrio.

Os experimentos foram realizados no equipamento Sharker e em erlenmeyers com capacidade de 250 mL com um volume de 100 mL de efluente biotratado filtrado. O efluente biotratado filtrado com papel filtro neste ensaio foi utilizado do mesmo dia. Foi realizado um ensaio onde o efluente biotratado filtrado foi armazenado em temperatura de 20 ºC durante uma semana. Durante este período foi analisados os parâmetros físicos químicos de DQO e abs a 254 nm por dia para verificar quanto tempo o efluente biotratado filtrado variava na sua composição em relação ao primeiro dia de armazenamento. Diante deste ensaio foram observados que no período de 10 dias o decaimento da composição do efluente biotratado foi de aproximadamente 10 % e não ocorreu a formação de sólidos suspenso.

A temperatura durante a isoterma de adsorção foi de 25 ºC e em velocidade de agitação 200 rpm.

3.3.3 Ensaio de adsorção com o carvão ativado em pó nas condições ótimas

O polimento final do efluente foi realizado com o tempo ótimo obtido no ensaio de equilíbrio, com o melhor adsorvente encontrado no ensaio de isoterma de adsorção e a concentração onde a adsorção dos poluentes é suficiente para os parâmetros da refinaria que solicita que o teor menor ou igual a 10 mg/L de COD no efluente de saída do tratamento terciário que vai para a dessalinização com eletrodiálise reversa.

Neste ensaio foi utilizado o efluente de mesma origem (bombona de efluente), onde o efluente de refinaria foi tratado por processo de lodos ativados, após foi recolhido o efluente biotratado e armazenado para a realização deste ensaio de adsorção.

Os parâmetros para a avaliação da remoção dos poluentes foram DQO, COD e absorvância 254 nm e a redução da toxicidade aguda.

O ensaio ocorreu em um equipamento de Jar Test da marca Nova Ética, com capacidade de um litro. Foram utilizados em cada recipiente do equipamento 500 mL do efluente biotratado e filtrados em papel filtro. Neste ensaio foi realizado o controle com o volume de 250 mL, onde o efluente biotratado filtrado foi agitado sem carvão ativado em pó. O ensaio ocorreu com a velocidade de 200 rpm.

O efluente após adsorção foi filtrado com membrana de porosidade de 0,45 mμ. Foi necessária a filtração com a membrana 0,45 mμ devido a partículas de carvão em suspensão que poderiam interferir nos parâmetros que foram analisados. A Figura 16 demonstra a foto do ensaio de adsorção com as condições ótimas.

Figura 16: Foto do ensaio de adsorção nas condições ótimas determinada durante o estudo.

O ensaio foi realizado com um volume maior para gerar efluente suficiente para a caracterização por processo de separação por membranas (fracionamento do efluente).

3.4 Fracionamento do efluente tratado por processos de separação por membranas

O objetivo do fracionamento foi avaliar as faixas de massa molar nos efluentes (brutos e tratados) a fim de verificar se há remoção de substância com massa molar de 200-400 Da, que segundo Santiago (2013) é prejudicial à operação da Eletrodiálise.

Foi utilizado um módulo de membrana em batelada adquirida da empresa PAM Membranas Seletivas Ltda, como mostra a Figura 17. O equipamento operou durante todo o fracionamento com pressão de 10 bar, foi utilizado o gás N_2 (nitrogênio) para regular a pressão no módulo de filtração. Uma placa agitadora era utilizada para a movimentação do efluente dentro da câmera de filtração para diminuir as incrustações.

Figura 17: Foto do equipamento de filtração por membranas utilizadas no fracionamento.

Foi utilizada a metodologia de fracionamento proposta por Wang et al. (2006). A Figura 18 apresenta a metodologia utilizada para este ensaio.

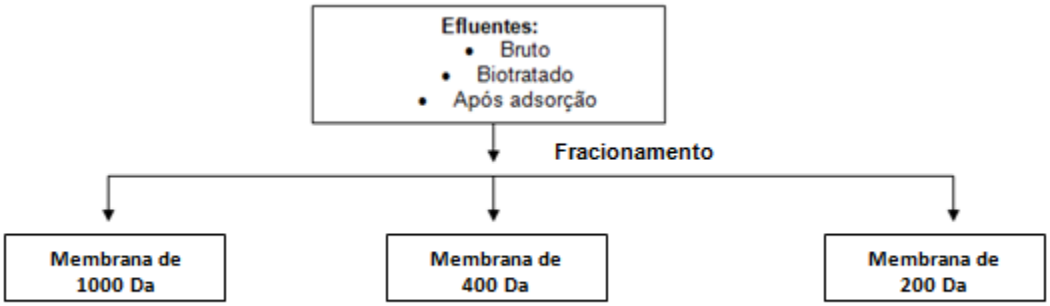

Figura 18: Fluxograma de metodologia de fracionamento com membranas. Adaptado de Wang et al. (2006).

O efluente após adsorção foi gerado na etapa de adsorção com carvão ativado em pó nas condições ótimas. Ressalta se que foi acompanhado o tratamento do efluente bruto da mesma bombona desde o ensaio por processo de lodos ativados que posteriormente o efluente biotratado foi utilizado no ensaio de adsorção em condições ótimas até a etapa final do projeto.

Foram avaliados os parâmetros de DQO, COD e absorbância 254 nm nos efluente bruto, biotratado e após adsorção na entrada e saída de cada filtração com as membranas 1000, 400 e 200 Da no sistema de fracionamento.

A permeação é realizada em paralelo para os diversos cortes de membrana, e os valores de cada faixa de massa molar são obtidos por balanço de massa. A Tabela 7 ilustra os valores que serão filtrados de entrada e o volume determinado para saída.

Tabela 6: Apresentação dos volumes de entrada e saída dos efluentes utilizados no processo de fracionamento de moléculas para cada filtragem com membranas.

Afluente	Membranas	Volume de entrada (ml)	Volume de Saída (ml)
Efluente bruto	1000	1600	1180
	400	1000	980
	200	1000	880
Biotratado	1000	500	500
	400	500	500
	200	500	500
Após adsorção	1000	500	480
	400	500	400
	200	500	400

As amostram foram de mesma origem, efluente bruto que passou pelo tratamento biológico e posteriormente o biotratado que passou pelo tratamento terciário com carvão.

3.5 Metodologias analíticas

3.5.1 Parâmetros físicos químicos utilizados para caracterização e identificação dos poluentes dos efluentes utilizados no estudo

Na Tabela 7 encontram se os parâmetros físicos químicos e equipamentos utilizados para a realização das análises dos efluentes; bruto, biotratado e após adsorção durante o estudo.

Tabela 7: Metodologia dos parâmetros utilizados para a caracterização do efluente de refinaria, efluente biotratado e efluente após adsorção.

Parâmetros Utilizados	Método (APHA, 2005) Equipamento utilizado
DQO	5220-D (Espectrofotômetro Hach DR2800 e reactro Hach)
COT	5310-C (TOC Analyzer – Hipertoc 1000)
N - NH3	4500-E
Absorvância 254 nm	5910-B (Shimadzu UV mini 1240)
Alcalinidade	2320-B
pH	4500-B (pHmetro microproces-sador Quimis)

3.5.2 Microscopia óptica

Para conhecer melhor as características microscópicas do lodo ativado no biorreator, e verificar a eficiência do processo biológico, foram realizadas análises de microscopia óptica no lodo ativado.

As análises de microscopia óptica foram realizadas com as amostras retiradas na mistura da câmera de aeração onde ocorria o tratamento do efluente de refinaria misturado ao lodo ativado. Foram utilizadas lâminas a fresco, com aumento de 400 vezes com o Microscópico Trinocular Plan Quimis, modelo C7885K.

3.5.3 Caracterização dos carvões ativados em pó

Os carvões ativados em pó utilizado neste trabalho já foram caracterizados por Machado (2010) e Florido (2011) com análise textural dos carvões. A seguir são apresentados os principais dados das caracterizações destes CAPs.

A área superficial BET (Brunauer, Emmet e Teller) é uma análise que fornece a área de adsorção, volume e tamanhos de poro do carvão, através de curvas de adsorção-dessorção de N_2 (gasoso). A Tabela 9 fornece as características dos carvões utilizados nesse estudo.

Tabela 8: Características do carvão ativado em pó Carbomafra e Norit. Fonte: Machado (2010)

Parâmetros de caracterização		CAP Carbomafra	CAP Norit
	Área BET	726,68 m^2/g	958,16 m^2/g
Área Superficial	**Área Microporo**	560.59 m^2/g	722,23 m^2/g
	Área Externa	166,08 m^2/g	235,93 m^2/g
Volume do poro	**Volume Microporo**	0,266 m^2/g	0,347 m^2/g
Tamanho de poro	**Tamanho Microporo**	25, 6 Å	28,06

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) representa uma ferramenta para conhecer a textura do carvão, forma das partículas, a uniformidade do material e dentre outras características morfológicas (Machado, 2010). A Figura 19 ilustra micrografias dos carvões utilizados nesse estudo.

A avaliação de química de superfície do carvão Carbomafra foi realizada no trabalho de Florido (2011) através do método de infravermelho, chegou a conclusão que carvões ativados de origem lignocelulósica apresentam bandas típicas de grupos funcionais como hidroxilas, éters e aldeídos. Além disso, foram observados ligações C=C em aromáticos substituídos.

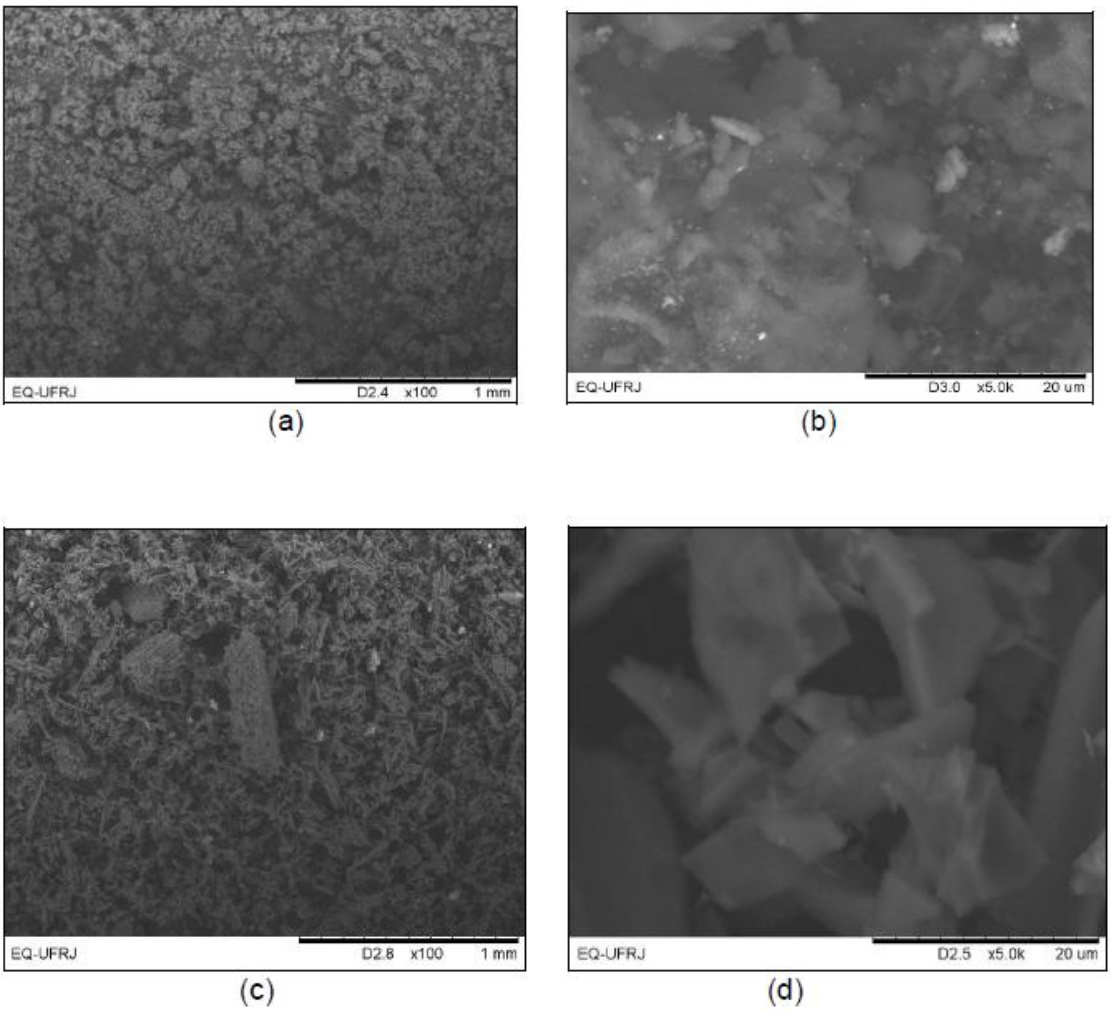

Figura 19: Micrografias das partículas de Carvão Norit (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 5000 vezes. Carvão Carbomafra (c) aumento de 100 vezes; (d) aumento de 5000 vezes. Fonte: Machado (2010).

Machado (2010) concluiu que o CAP Norit possui partículas finamente divididas que se encontram aglomeradas de maneira uniforme, apresentando uniformidade na sua estrutura, possuindo flocos arredondados. O CAP Carbomafra apresenta partículas de tamanhos diversificados.

Por último, pela análise de compostos orgânicos voláteis, Machado (2010) verificou que o carvão Norit apresenta maior quantidade de carbono (81%) que o carvão Carbomafra (43%), o que pode aumentar seu desempenho na aplicação como adsorvente de poluentes.

3.6 Ensaio de Toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* (Microtox)

Os ensaios com *Vibrio Fischer* foram baseados na Norma Técnica NBR 15411-3 (ABNT, 2012) e o protocolo “Basic Test” do manual do equipamento Microtox da SDI. Os ensaios de microtox foram realizados no Laboratório de Engenharia Sanitária – LES/UERJ.

Foi determinada a taxa de inibição metabólica de bactérias marinhas liofilizadas à diferentes diluições de uma amostra durante um período de 30 minutos. Para determinar o efeito tóxico da amostra, o *software* fez a comparação com a amostra controle em função da luz emitida, que é menor quanto maior toxicidade da amostra. A toxicidade relativa da amostra é expressa em porcentagem de inibição comparada ao controle (STOLTE et al., 2012).

Foi utilizada a bactéria-reagente e o equipamento Microtox da marca SDI, modelo 500 Analyser que consiste de um luminômetro, que possui um controle de temperatura, no qual os poços com as diluições ficam a 15º C e um compartimento separado para reconstituição da bactéria a 3-5º C. O *software* acoplado ao equipamento é o MICROTOX OMNI 4.1.

Ao realizar o ensaio de toxicidade aguda, o pH foi ajustado para 6,0-8,5 com HCl ou NaOH, as amostras salinizadas com a adição de NaCl diretamente na amostra até o mínimo de concentração de 20 ppm de salinidade. Após as amostras foram diluídas com água destilada com concentração inicial de 90% e o fator de diluição 2.

A princípio, foi realizada a pipetagem da solução de reconstituição na câmara de resfriamento e o diluente nos compartimentos a 15º C, e assim permaneceu estabilizando a temperatura por 15 minutos.

Ocorreu primeiramente a leitura no tempo zero, que foi uma leitura da luminescência das bactérias sem a presença da amostra. Em seguida foi realizado o teste de sensibilidade descrito na norma 15411-3 (ABNT, 2012), que

consiste em realizar o teste com sulfato de Zinco ($ZnSO_4$). Após o teste de sensibilidade comprovando que as bactérias possuem o efeito considerável para iniciar o teste, a amostra bruta e as suas diluições foram transferidas para as cubetas onde estavam as bactérias. O próprio software programou os tempos para leitura em 5, 15 e 30 minutos.

A Figura 20 apresenta uma foto do equipamento Microtox SDI, 500 Analyser, utilizado no ensaio com a bactéria *Aliivibrio fischeri.*

Figura 20: Equipamento Microtox SDI, 500 Analyser, utilizado no ensaio com a bactéria *Aliivibrio fischeri.*

O equipamento realiza duas amostras em cada batelada. A Figura 21 ilustra o esquema da realização das diluições seriadas nos ensaios com *Aliivibrio fischeri.*

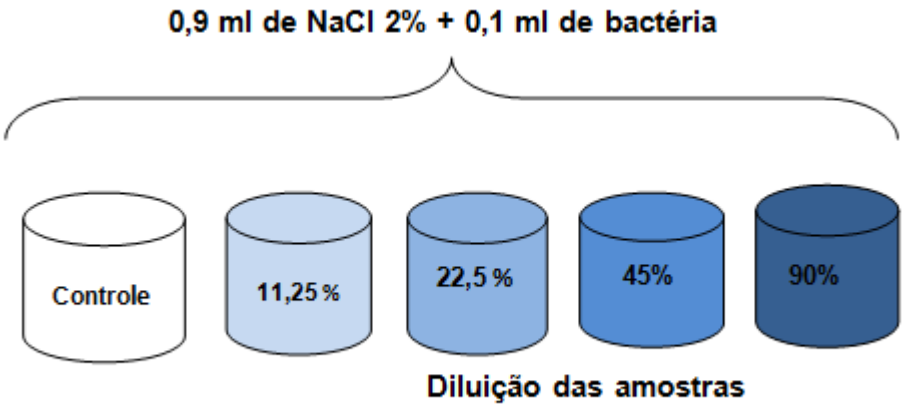

Figura 21: Esquema das diluições seriadas para realização do ensaio de toxicidade aguda por microtox.

A análise estatística foi realizada pelo *software* Microtox OMNI 4.1, sendo que a porcentagem de inibição da luminescência foi definida por cada diluição do efluente, seguindo a Equação 6.

$$\%\ \text{inibição} = (100 \text{ x } I0 \text{ x } It) / I0 \qquad \textbf{(6)}$$

Onde:

I_0 = luminescência da bactéria no tempo zero (sem inserção de amostra)

I_t = luminescência após um tempo t de exposição à amostra (CARBALLEIRA et al., 2012; FERRAZ et al., 2011).

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização do efluente utilizado

A Tabela 11 apresenta os resultados da caracterização físico-química do efluente de refinaria de petróleo utilizado neste trabalho. A corrente era originada da entrada do tratamento biológico da refinaria.

Tabela 11: Resultados da caracterização do efluente de refinaria de petróleo utilizado neste trabalho.

Parâmetros	Mínimo	Média	Máximo
DQO (mg/L) (n = 67)	59,7	295,5	431,0
COD (mg/L) (n = 38)	9,45	71,39	137,55
Absorbância a 254nm (n = 54)	0,355	0,7436	1,774
Alcalinidade (mg$CaCO_3$/L) (n = 25)	179	297,3	337
N-NH_3 (mg/L) (n = 25)	17,04	26,5	38,6
pH (n = 67)	5,33	7,26	8,03

Obs: n = número de quantificações de diferentes amostras recebidas.

Os resultados mostram grande variabilidade dos parâmetros que é comum para o efluente de refinaria de petróleo.

Efluentes hídricos são gerados na maioria dos processos químicos, a variação da composição do efluente depende de cada processo de refino do petróleo. Deste modo, fica claro que tais despejos possuem características qualitativas e quantitativas variáveis, no que diz respeito à sua composição. (ECKENFELDER, 2000).

4.2 Monitoramento do processo de lodos ativados

As Figuras 22 e 23 apresentam os valores de DQO bruta e a porcentagem de remoção de DQO bruta para entrada e saída do biorreator.

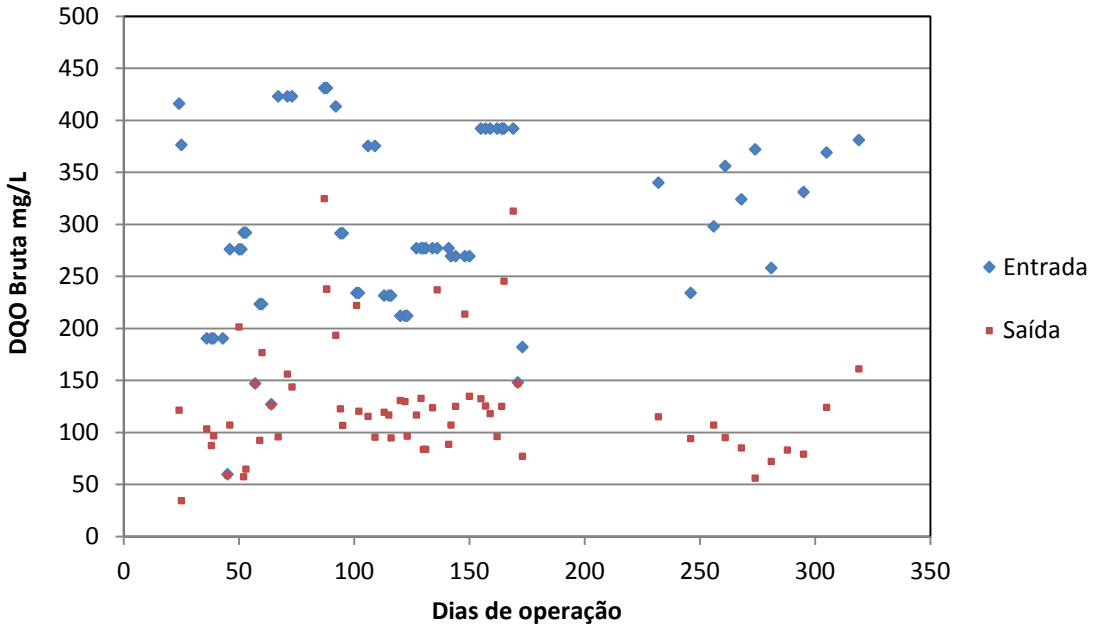

Figura 22: Resultados de DQO bruta da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

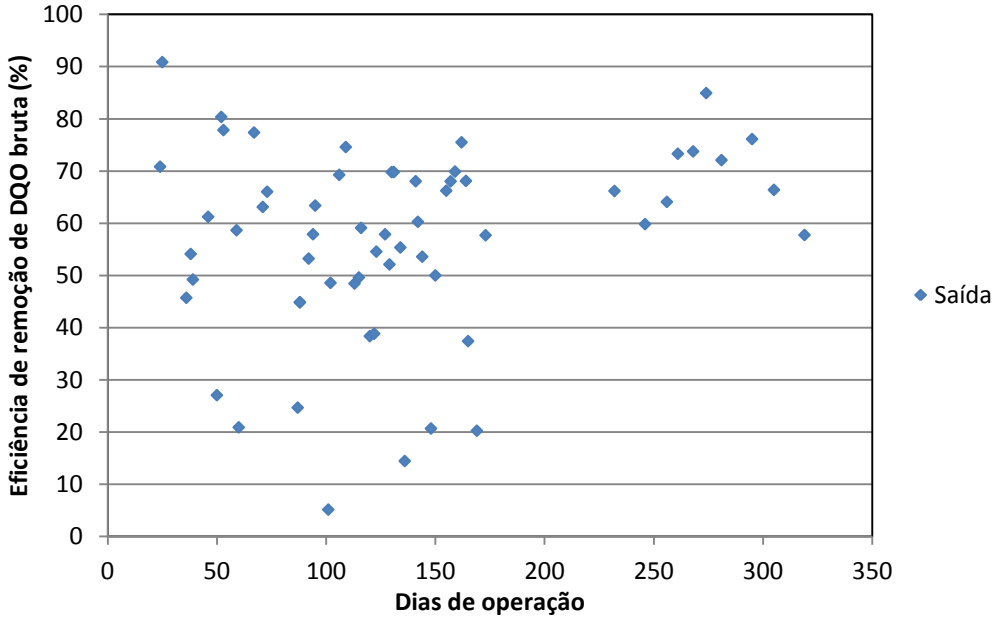

Figura 23: Resultados da eficiência de remoção de DQO bruta da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

Foram 319 dias de monitoramento. O biorreator degradou a matéria orgânica alcançando valores de até 90% de remoção de DQO. As eficiências de remoções apresentaram valores na maior parte do monitoramento entre 45 – 80 % de DQO Bruta e a média de 56,8 % de remoção de DQO em todo o período de monitoramento. Na Figura 23 podemos observar pontos discrepantes, que são explicados devido a problemas operacionais tais como falta de energia elétrica, rompimento da mangueira de alimentação e vazamento no biorreator.

O parâmetro de absorbância em 254 nm é bastante utilizado no monitoramento de efluentes de refinaria, pois as substâncias orgânicas aromáticas conseguem absorver nesse comprimento de onda e é um método mais rápido para identificar essas substâncias. A Figura 24 mostra os resultados de absorbância durante o período de monitoramento de tratamento biológico e a Figura 25 mostra a eficiência de remoção de absorbância 254 durante o mesmo período.

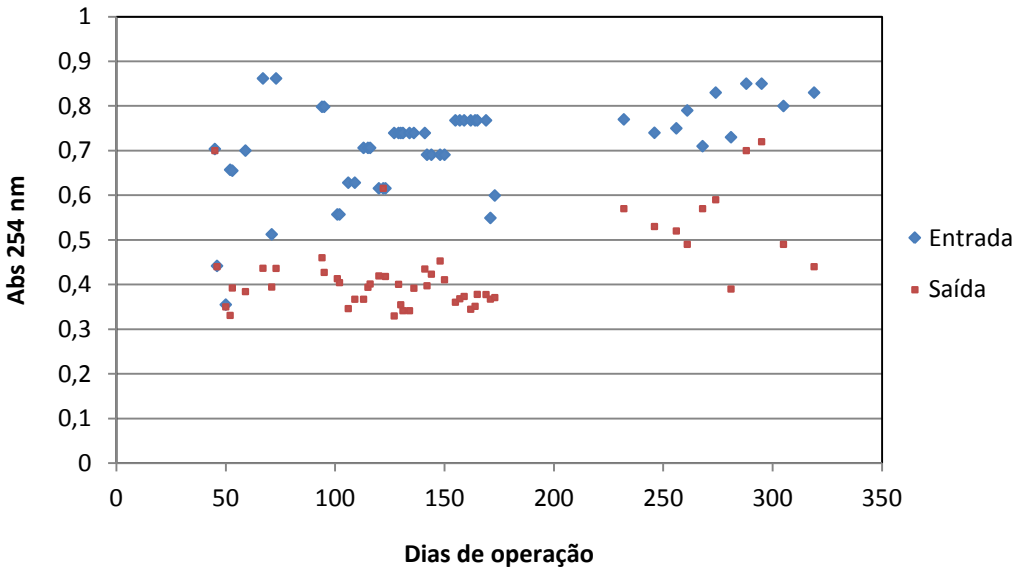

Figura 24: Resultados de absorbância 254 nm da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

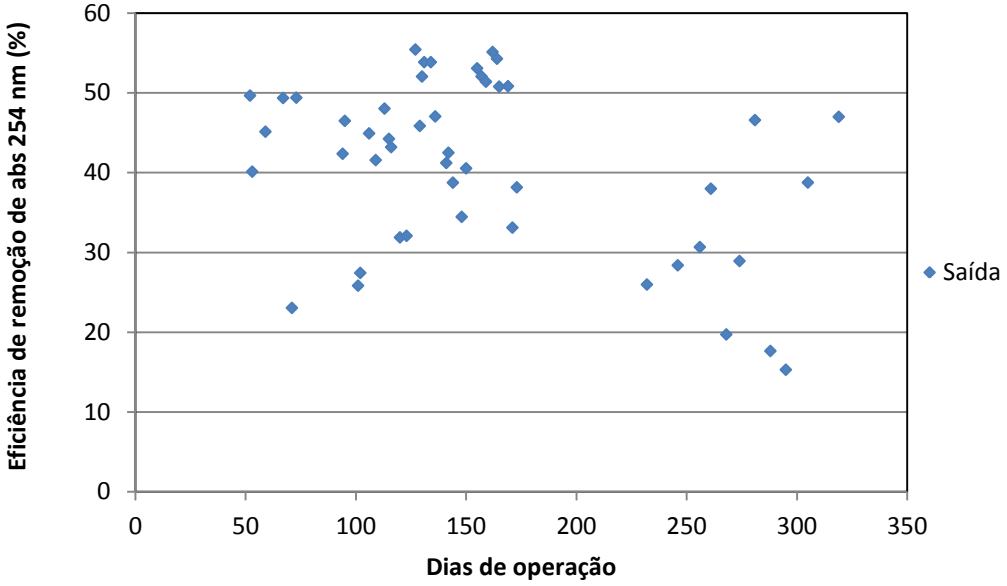

Figura 25: Resultados da eficiência de remoção de absorbância 254 nm na entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

O máximo de remoção de absorbância 254 nm foi de 55,4% no dia 127º em outros dias obteve valores entre 15 – 55 % de eficiência de remoção e a média de 41 %. Substâncias aromáticas causam toxicidade aos micro-organismos presentes no lodo ativado, devido a esse fato o processo de lodos ativados pode não remover com muita eficiência essas substâncias.

Segundo Cerqueira (2013), o usual valor da saída do tratamento biológico de efluentes na refinaria são valores de 0,4 abs o que ocorreu nos primeiros dias de monitoramento como apresentados na Figura 25. A partir do 220º dia em diante, apesar da DQO se manter no mesmo nível médio de remoções a absorbância aumentou no final do monitoramento, pode ser devido às características do efluente que chegou nesta época juntamente com problemas operacionais no biorreator.

Machado (2010), operando o biorreator similar com efluente de outra refinaria, nas condições de idade do lodo ativado de 30 dias tempo de retenção hidráulica de 24 horas e DQO de entrada 1000 mg/L, após o tratamento biológico obteve valores médios de 0,4 de absorbância em 254 nm.

As Figuras 26 e 27 ilustram os resultados obtidos durante o período de monitoramento do poluente carbono orgânico total.

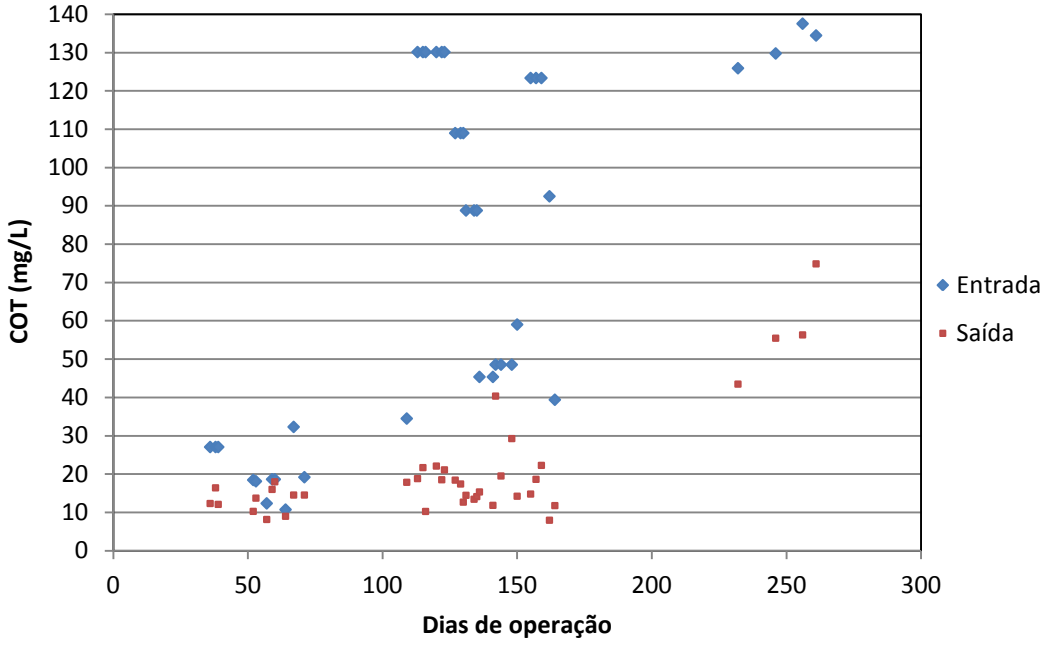

Figura 26: Resultados de COD da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

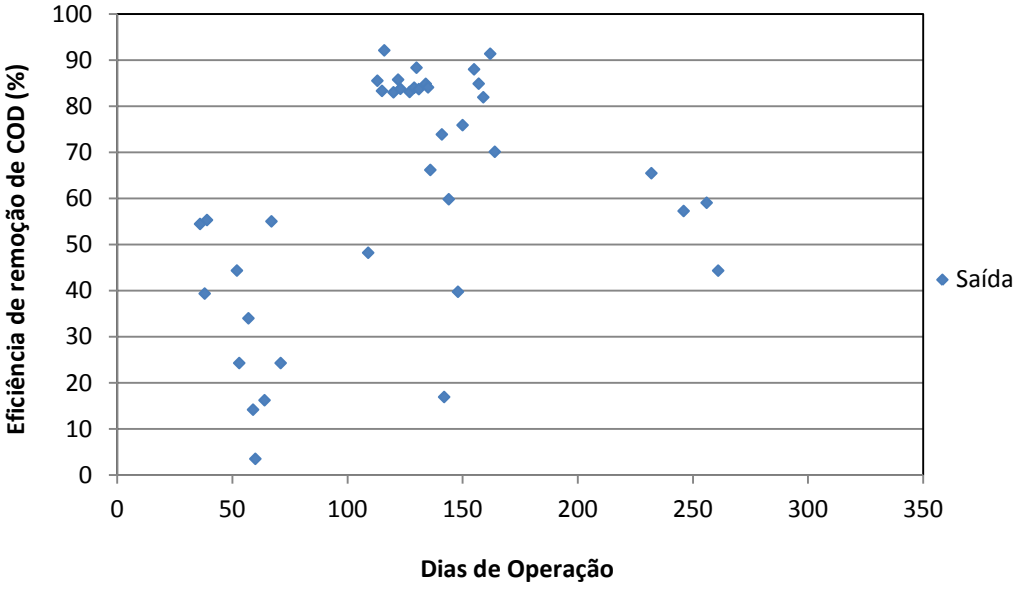

Figura 27: Resultados da eficiência de remoção de absorbância 254 nm da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

O comportamento observado na Figura 27 demonstra remoção do carbono orgânico dissolvido com um percentual maior que 50 % aproximadamente em quase todo período de monitoramento. As remoções de COD durante todo o período de monitoramento apresentaram valores entre 14 – 92 % e a média de 63 % de remoção de COD.

Parâmetros de pH e O.D foram monitorados para manter a eficiência dentro do biorreator. O pH manteve se na faixa de neutralidade de 6 – 7,5 mantendo uma faixa ideal para a sobrevivência dos micro-organismos presentes no sistema. A concentração de OD no reator biológico se manteve na faixa de 2 – 5 mg/L O_2.

As Figuras 28 e 29 ilustram os resultados de nitrogênio amoniacal durante o período de monitoramento no tratamento biológico.

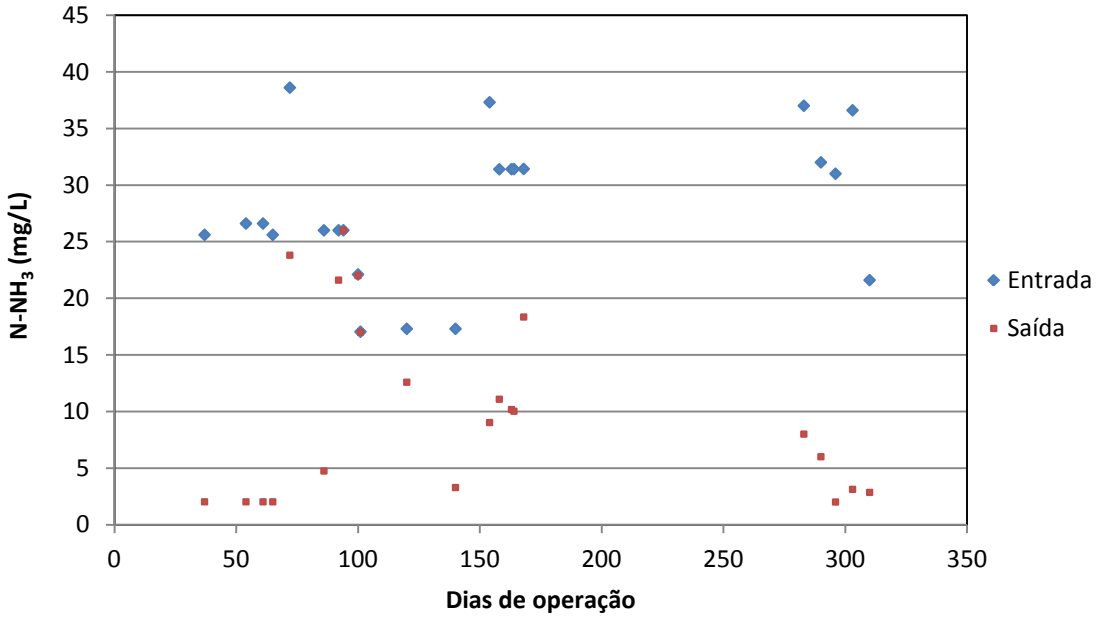

Figura 28: Resultados de N-NH_3 da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

A Resolução da CONAMA Nº 430, estabelece 20 mg/L de Nitrogênio Amoniacal para descarte de efluente. Neste tratamento foram alcançados valores de remoção de 92 % correspondendo 2,02 mg/L de N-NH3.

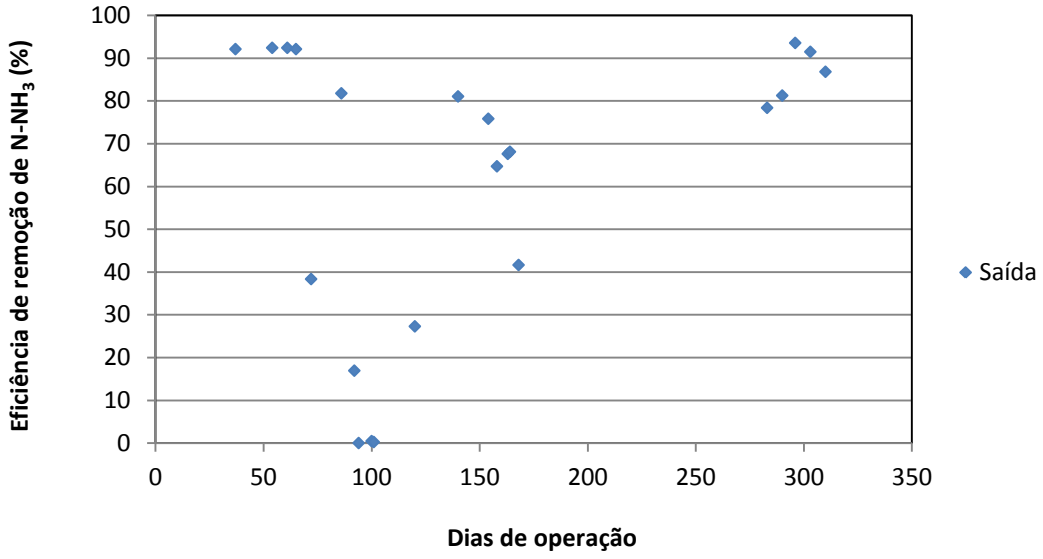

Figura 29: Resultados da eficiência de remoção de $N\text{-}NH_3$ da entrada e saída do processo de lodos ativados durante o período de monitoramento.

Durante maior parte do período de monitoramento as eficiências de remoções de $N\text{-}NH_3$ apresentaram valores entre 65 – 93% e média de 71% durante todo o monitoramento. Neste estudo, o tratamento por processo de lodos ativados (na maior parte do tempo) removeu com eficiência o nitrogênio amoniacal. O tempo de retenção celular neste estudo (idade do lodo de 30 dias) pode ter contribuído para a eficiência do processo.

Segundo Van Handeel e Marais (1999), a idade do lodo é um dos fatores que influencia na nitrificação onde a diminuição do crescimento das bactérias foi verificada pela diminuição da idade do lodo e pela diminuição da taxa de conversão de nitrogênio.

A alcalinidade é outro fator importante para a nitrificação no biorreator. Segundo Eckenfelder (2000), a quantidade de 4,5 g de O_2 e 7,14 g de alcalinidade (somente $CaCO_3$) são consumidos para cada grama de nitrogênio oxidado. Os valores da alcalinidade da saída do biotratado acompanhou essa variação de sete

vezes aproximadamente o valor de nitrogênio amoniacal oxidado. Os valores de alcalinidade foram controlados e mantiveram-se na faixa de mínimo 58 mg$CaCO_3$/L, média 100 mg$CaCO_3$/L e máximo 186 mg$CaCO_3$/L.

4.2.1 Microscopia óptica do lodo ativado

As Figuras 30 e 31 demonstram o monitoramento microscópico do floco biológico no interior do biorreator.

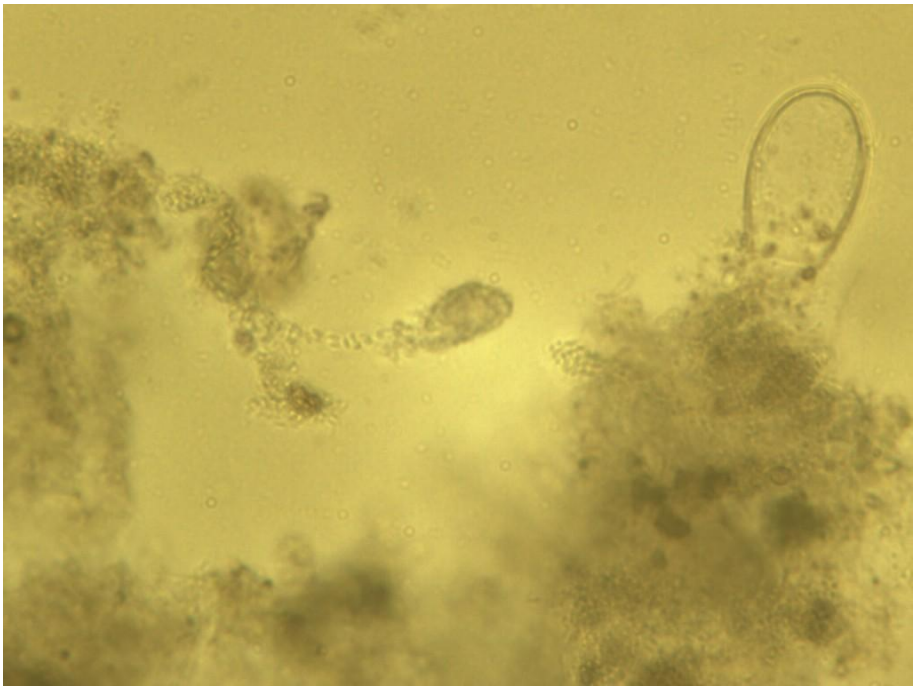

Figura 30: Monitoramento microscópio do lodo ativado. Aumento de 400 vezes

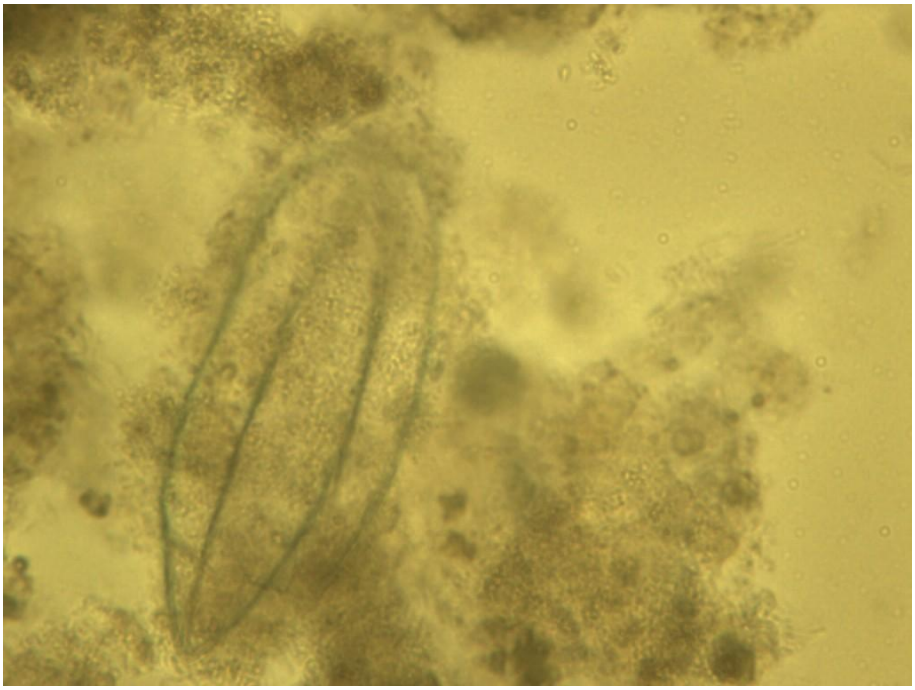

Figura 31: Microscopia óptica do floco microbiano. Aumento de 400 vezes.

Neste monitoramento de microscopia óptica foi verificado que os flocos estão bem aglomerados (Figuras 31 e 32). Durante todo período de monitoramento do biorreator não foi verificado presença de organismos filamentosos, contribuindo assim, para melhor sedimentação e eficiência do lodo ativado no biorreator. Com vasta presença de protozoários no sistema, que podem ser observados pela presença de metazoário Rotífero que se alimentam de biomassa e matéria orgânica.

4.3 Ensaios de adsorção (tratamento terciário)

4.3.1 Avaliação do tempo de equilíbrio com carvão ativado em pó

Ressalta-se que os ensaios de equilíbrio foram realizados com o efluente biotratado para a avaliação da remoção de substâncias recalcitrantes, nos tempos de 5,10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos para os carvões Carbomafra e Norit. Foi realizado um experimento chamado branco que é o efluente biotratado e agitado sem adição do CAP.

A Figura 32 apresenta os resultados de DQO e a Figura 33 apresenta os resultados de remoção de DQO para a avaliação do tempo de equilíbrio da adsorção com as duas marcas de carvão ativado em pó testado. O biotratado nas Figuras em diante é o efluente biotratado sem a agitação e o branco é o efluente biotratado com agitação.

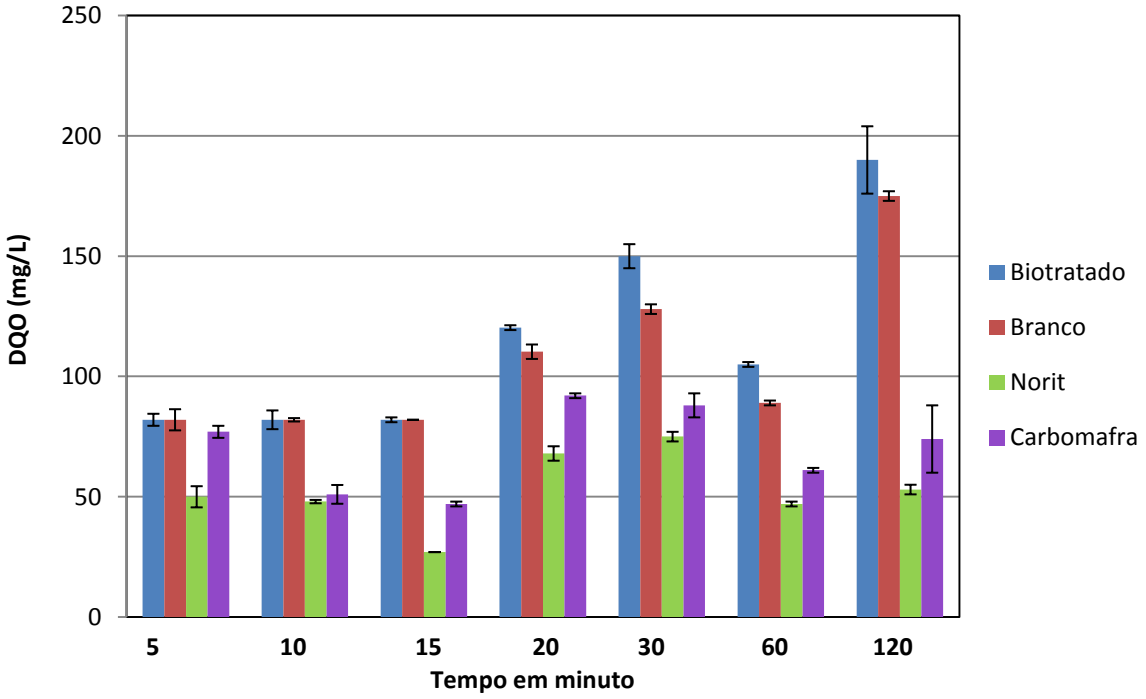

Figura 32: Resultados de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L.

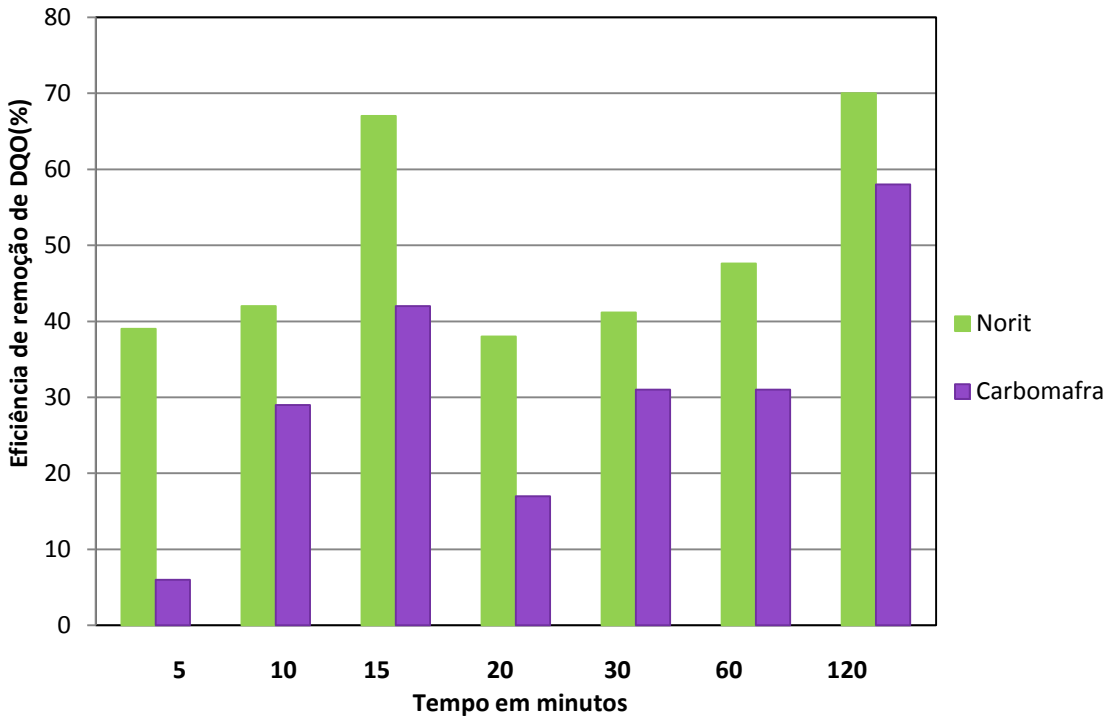

Figura 33: Resultados de eficiência de remoção de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L.

Os cálculos para a eficiência de remoção foram realizados com o valor do branco.

Os experimentos foram realizados em dias diferentes, devido a esse procedimento a concentração do efluente biotratado é diferente para cada tempo de adsorção realizado, consequentemente o valor do branco também é diferente em cada experimento. Na Figura 32, observa-se que o efluente biotratado (efluente sem agitação) nos ensaios apresenta variações de 80 - 180 mg/L de DQO.

O ensaio em branco (efluente biotratado com agitação) mostrou que houve uma diminuição na concentração devido a uma pequena volatilização do efluente durante os movimentos orbitais provocados pelo equipamento agitador.

Na Figura 33 pode ser observado que o carvão Norit foi mais eficiente na remoção dos poluentes com valores de 67% de remoção de DQO no tempo de 15 minutos e 70 % em 120 minutos.

A Figura 34 apresenta os resultados de absorbância a 254 nm e a Figura 35 apresenta as remoções de absorbância a 254 nm.

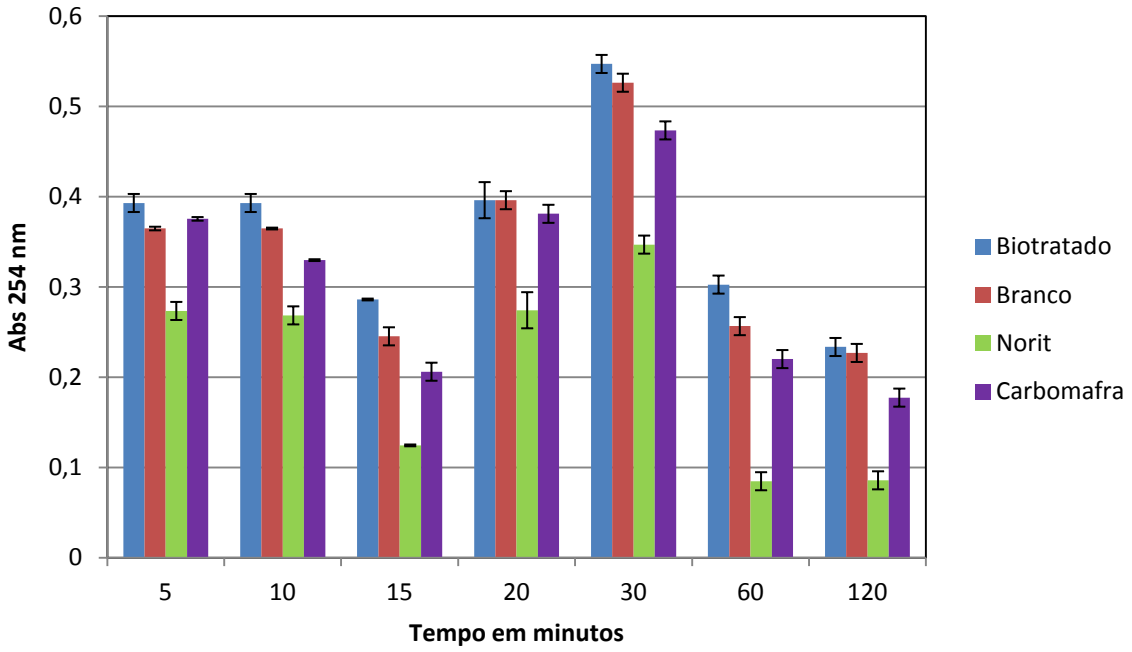

Figura 34: Resultados de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L.

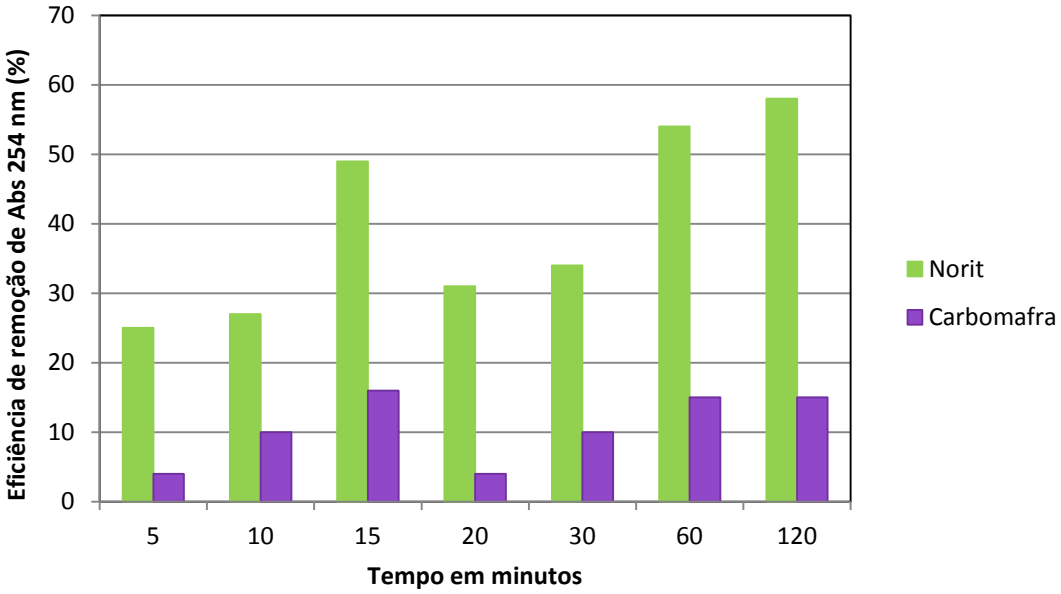

Figura 35: Resultados de eficiência de remoção de absorbância 254 nm no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L.

Devido as suas propriedades de adsorção os carvões mantiveram durante o período de ensaio momentos onde ocorria a adsorção e dessorção dos poluentes até manter o equilíbrio. O equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície é igual à taxa de dessorção das moléculas a partir da superfície (METCALF e EDDY, 1991).

Os resultados de absorbância 254 nm reproduziram os obtidos para DQO, foram alcançadas remoções de absorbância a 254 nm de 49% em 15 minutos e 58% em 120 minutos para o carvão Norit e 16% e 15% nos respectivos tempos de 15 e 120 minutos para o carvão Carbomafra. Esses resultados corroboram com os obtidos no parâmetro de DQO, o qual o carvão Norit obteve mais eficiência de remoções.

Durante estes ensaios nos tempos de 15 e de 120 minutos de adsorção obtiveram resultados aproximados de eficiência de remoção e os menores valores de concentração de poluentes no equilíbrio.

Ferreira (2012) avaliou o tempo ótimo de equilíbrio com efluente biotratado de refinaria em experimento de adsorção com carvão ativado em pó, similar ao procedimento utilizado neste trabalho. Em seu estudo verificou-se que a adsorção é rápida, em torno de 20 – 30 minutos em que o sistema entra em equilíbrio, porém no tempo de 15 minutos é obtido o valor mais próximo da máxima de eficiência.

Diante dos resultados obtidos, optou-se por continuar o estudo utilizando o tempo de 15 minutos, pois neste tempo as eficiências de remoções foram foram as menores, antes de haver variações para mais e para menos. Além disso, foi considerado o tempo padrão de equilíbrio de 120 minutos para os próximos ensaios, esse tempo é recomendado pela norma ASTM 3860. Sendo assim, daqui por diante, foram utilizados nos ensaios dois tempos de equilíbrio 15 e 120 minutos.

4.3.2 Resultados dos ensaios de adsorção com variações das concentrações dos carvões Carbomafra e Norit

As Figuras 36 e 37 apresentam os resultados encontrados nos ensaios de adsorção nos tempo de 15 minutos e 120 minutos para o parâmetro de DQO com concentrações diferentes dos carvões.

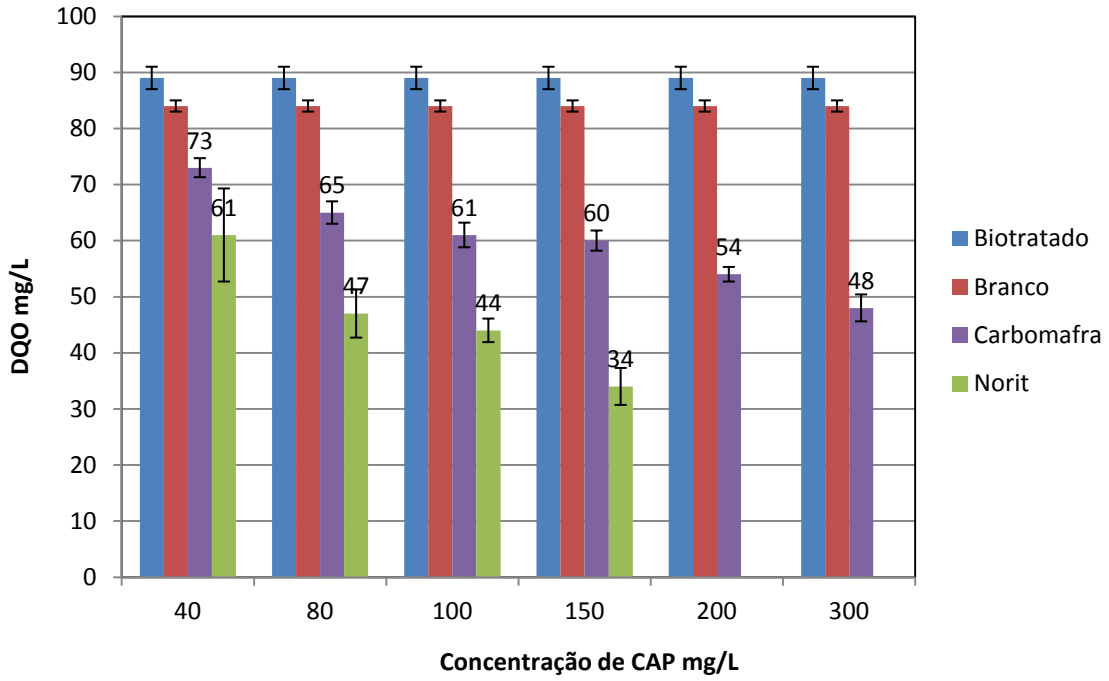

Figura 36: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L, ambos no tempo de 15 minutos.

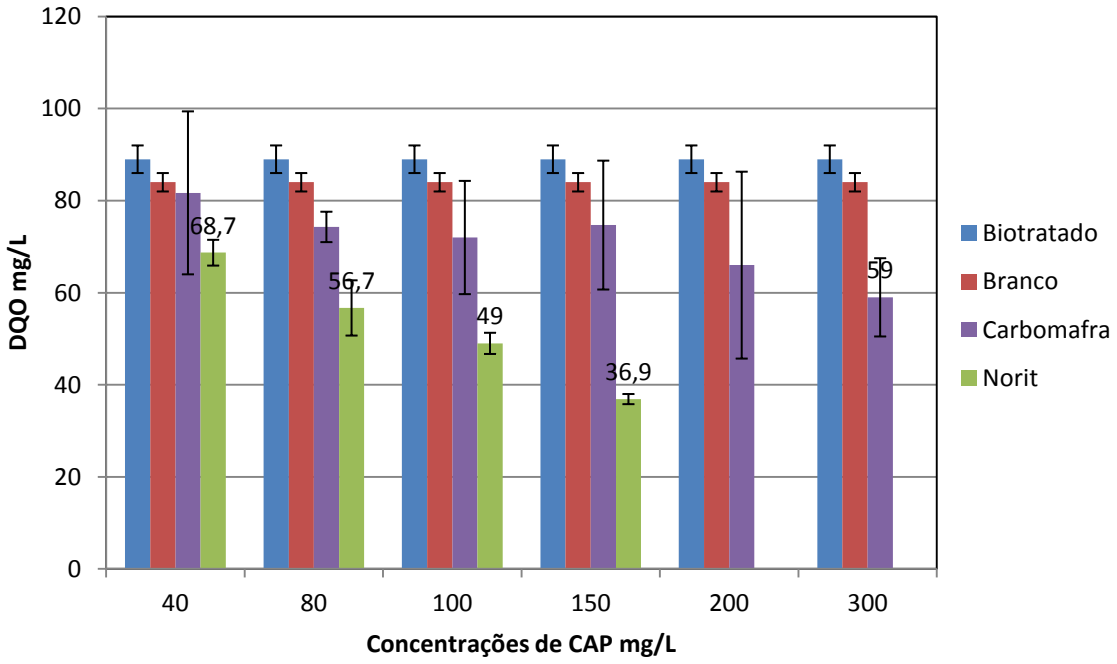

Figura 37: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e

carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L, ambos no tempo de 120 minutos.

Os resultados apresentados nas Figuras 36 e 37 demonstraram que o carvão Norit na concentração de 150 mg/L apresentou maior adsorção das substâncias recalcitrantes, tanto no tempo de 15 e 120 minutos. O carvão Carbomafra com concentração de 300 mg/L obteve remoção de 30 % para o tempo de 120 minutos. Mesmo utilizando o dobro da concentração em que foi utilizado para o carvão Norit os resultados com o carvão Carbomafra ficaram distantes dos obtidos com o carvão Norit.

As Figuras 38 e 39 apresentam os resultados dos ensaios com os carvões para o parâmetro de absorbância 254 nm para 15 e 120 minutos.

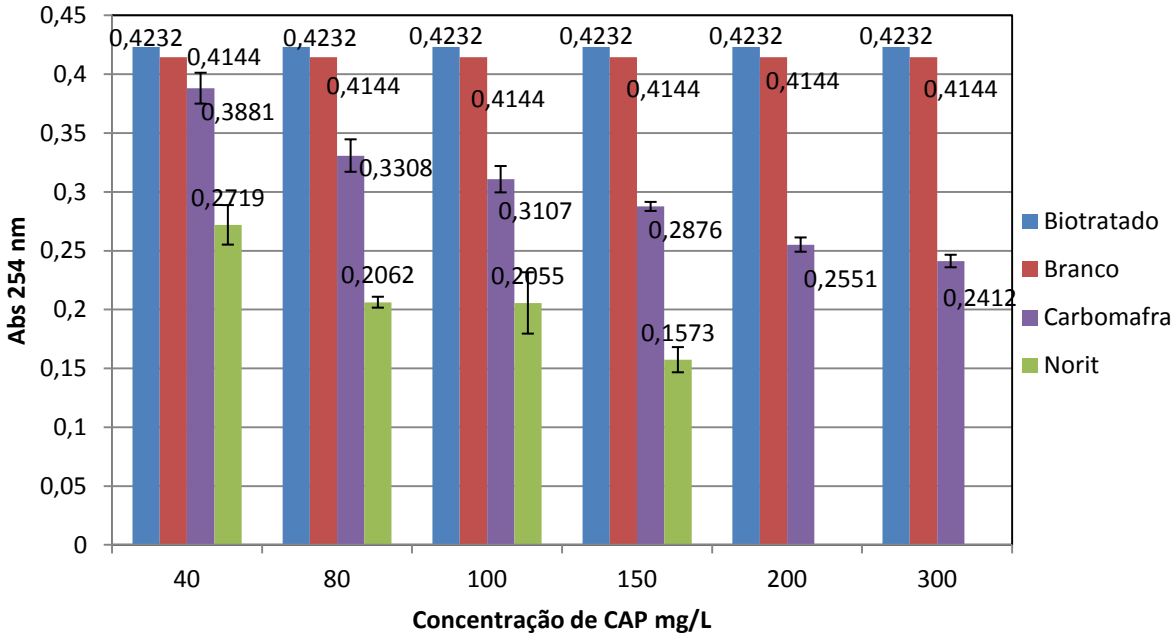

Figura 38: Resultados de absorbância a 254 nm para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 15 minutos.

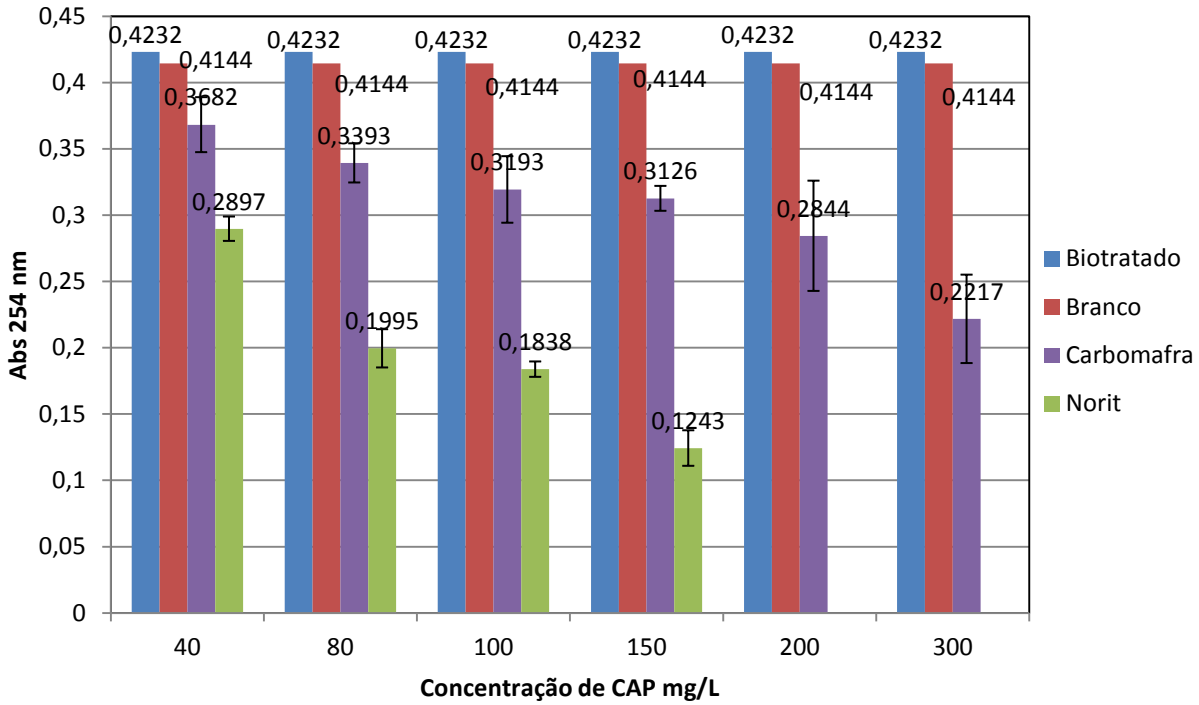

Figura 39: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 120 minutos**.**

O experimento de adsorção com carvão ativado em pó Norit obteve os melhores resultados para remoção de substâncias recalcitrantes observados nas Figuras 38 e 39 pelos resultados do parâmetro de absorbância em 254 nm nos tempos de 15 e 120 minutos, corroborando com os resultados de DQO.

Machado (2010) realizou a análise teor de umidade e de voláteis do carvão ativado em pó e verificou que o carvão A de origem betunimosa comparado com o utilizado neste trabalho o carvão Norit, apresenta maior quantidade de carbono que o carvão B origem vegetal comparado ao carvão Carbomafra, o que pode aumentar seu desempenho na aplicação como adsorvente de poluentes.

Devido à pequena diferença entre os resultados nos parâmetros de DQO e absorbância a 254 nm nos tempos de 15 e 120 minutos, optou-se por realizar a análise de COD somente para o tempo de 15 minutos para corroborar com os resultados obtidos em DQO e absorbância em 254 nm. A Figura 40 ilustra os

resultados da concentração de COD obtidos durante o experimento de adsorção no tempo de 15 minutos.

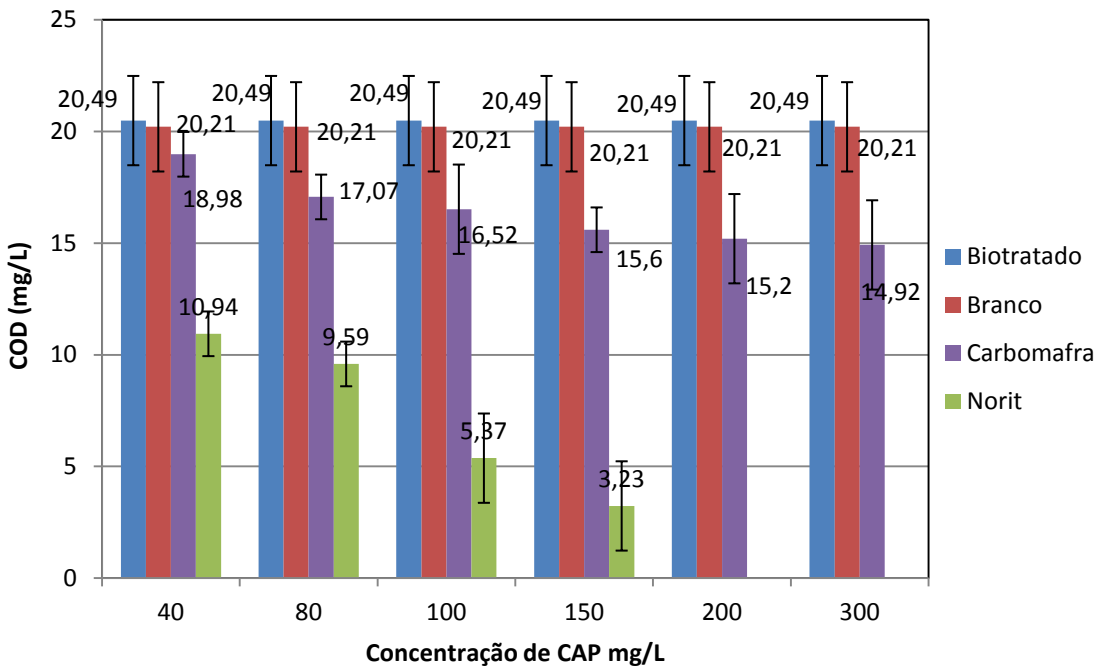

Figura 40: Resultados de COD para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 15 minutos.

Os resultados obtidos no parâmetro de COD demonstram que o carvão Norit obteve menores valores deste poluente alcançando valores de 3,23 mg/L de COD e eficiência de remoção de 84 %.

Diante dos resultados obtidos, considerando o limite dado pela refinaria (COT < 10 mg/L) para o efluente ser utilizado na etapa de dessalinização e tendo uma margem de segurança devido a variações que ocorrem no efluente biotratado, foi escolhido o carvão Norit na concentração de 150 mg/L e 15 minutos de adsorção para realização de fracionamento por membranas.

.

4.4 Resultados da caracterização por processo de separação por membranas (Fracionamento de moléculas)

Esta etapa teve como objetivo avaliar a faixa de massa molecular contida no efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção por carvão ativado em pó. Os fracionamentos de moléculas foram realizados para caracterizar as faixas moleculares dos efluentes, verificando se houve remoção ou transformação das frações moleculares que prejudicam a Eletrodiálise Reversa.

A elevada massa molar dos ânions e o aumento do número de átomos de carbono em uma molécula são responsáveis pelo decréscimo da condutividade elétrica e a permeseletividade da membrana no sistema de EDR (APHA, 1998).

As Figuras 41, 42 e 43 demonstram a caracterização realizada por fracionamento de moléculas do efluente bruto (efluente de refinaria), efluente Biotratado, e efluente após adsorção nos parâmetros de DQO, absorbância 254 nm e COD respectivamente.

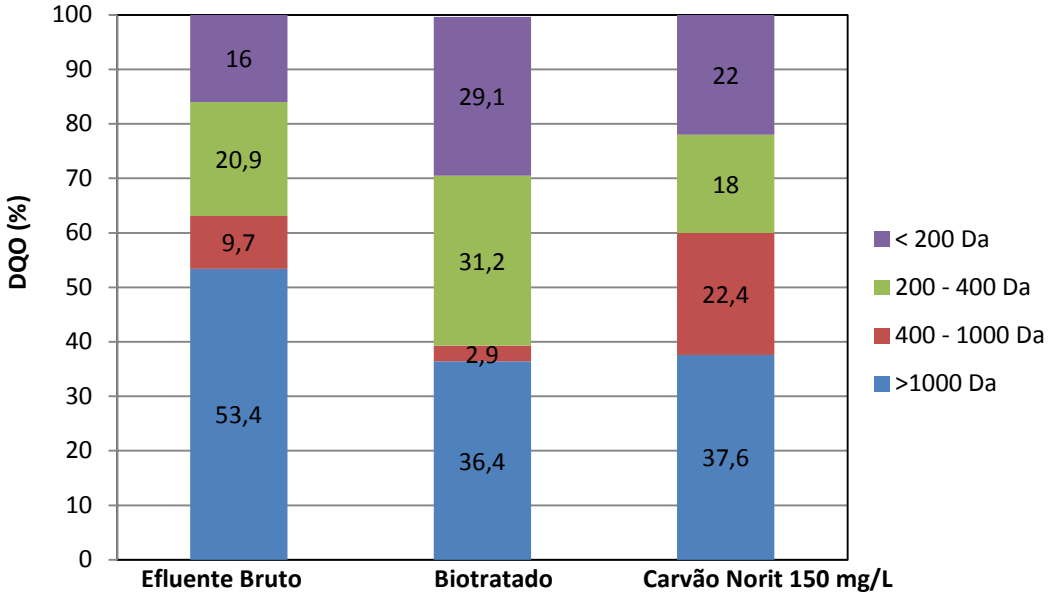

Figura 41: Resultados da contribuição da DQO nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

Na Figura 41 pode-se verificar que o efluente bruto ao ser caracterizado por fracionamento com membranas há maior porcentagem de moléculas que constitui na faixa de tamanho maior que 1000 Da no parâmetro de DQO. O efluente bruto ao ser tratado pelo processo de lodos ativados observa-se que há uma remoção ou transformação das moléculas, aumentando as frações < 400 Da em detrimento ao consumo das moléculas > 1000 Da. Após o efluente biotratado ter passado pelo tratamento terciário com carvão ativado em pó, ocorre à diminuição das faixas de moléculas nas faixas menores que 400 Da, podendo-se presumir que estas ficaram adsorvidas no carvão ativado.

A Figura 42 ilustra os resultados do fracionamento molecular dos efluentes bruto, bitratado e após adsorção no parâmetro de absorbância 254 nm.

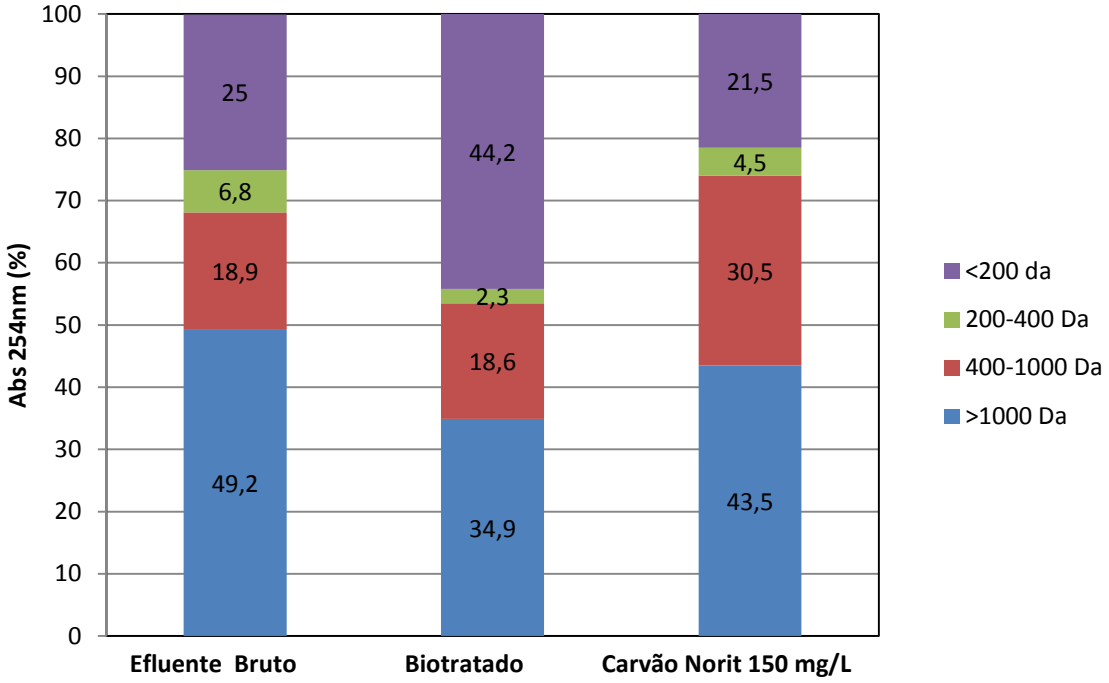

Figura 42: Resultados da contribuição da absorbância 254 nm nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

No parâmetro de abs 254 nm avalia-se que o tratamento com carvão ativado em pó adsorve com mais eficiência as moléculas na fração menor que 200 Da comparado ao efluente biotratado.

A Figura 43 ilustra os resultados do parâmetro de carbono orgânico total do fracionamento por membranas do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

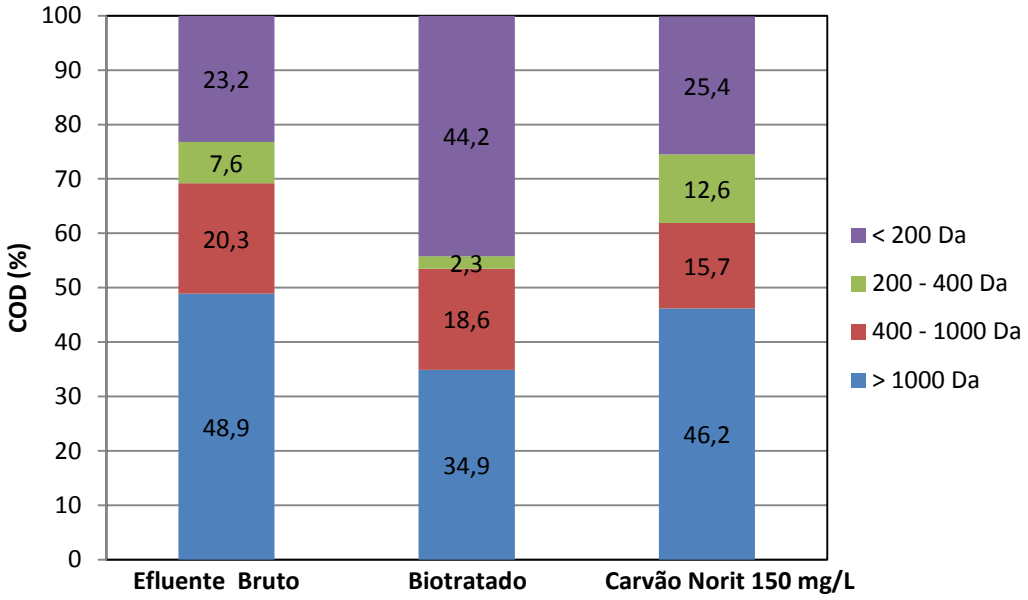

Figura 43: Resultados da contribuição do COD nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

Segundo informações fornecidas por Santiago (2013), o efluente para ser tratado por eletrodiálise reversa necessita da diminuição do tamanho das moléculas na faixa de 200 – 400 Da. Já Machado (2008), cita que solutos em um efluente com peso molecular de até 100 Da podem ser tratados por EDR. Através dos resultados de fracionamento com membranas, foram demonstrados que a remoção de faixas de tamanho de moléculas variou em cada parâmetro no tratamento com carvão ativado em pó.

Para remoção de poluentes observados pelo parâmetro COD, nota-se que o tratamento biológico remove e/ou transforma as moléculas maiores de 1000 Da em menores moléculas de 1000 Da e o tratamento terciário com carvão ativado em pó adsorveu com mais eficiência as moléculas na faixa menor que 1000 Da. Pode-se obsevar que no tratamento por adsorção houve uma redução nas faixas onde o tratamento biológico não apresentou maiores remoções no balanço de massa.

A Equação 7 relaciona o tamanho da molécula em Daltons com o tamanho do poro da membrana (ERICKSON, 2009). Sendo assim 400 Da equivalem a 4,86 nm.

$$R = 0{,}66\ MW^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{(7)}$$

Onde:

- R = tamanho do poro em nanômetro e;
- MW, massa molar em Daltons.

Segundo Machado (2010), o carvão Norit possue característica mesoporoso/microporoso, já que o diâmetro médio de seus poro é de 2,81 nm. Diante dessa característica, acredita-se que as moléculas menores que 400 Da sejam preferencialmente adsorvidas pelo carvão.

A Tabela 11 apresenta os valores de DQO, absorbância 254nm e COD do Efluente Bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção nas diferentes frações.

Tabela 9: Resultados dos parâmetros de DQO, Absorbância 254 nm e COD para as diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

	Efluente Bruto			**Efluente Biotratado**			**Efluente após adsorção**		
	DQO mg/L	Abs 254 nm	COD mg/L	DQO mg/L	Abs 254 nm	COD mg/L	DQO mg/L	Abs 254 nm	COD mg/L
In natura	340	0,7700	126	110	0,4300	25	20	0,1440	14
<1000 Da	215	0,5300	87	41	0,2800	20	13	0,0847	8
< 400 Da	205	0,4000	63	39	0,2000	15	10	0,0468	6
<200 Da	99	0,3500	53,	39	0,1900	11	5,5	0,0387	4

Os resultados alcançados durante o fracionamento de moléculas mostrou resultados menores para permeados de membranas de menor tamanho de poro, devido que membranas de menor poro concentraram maiores quantidades de moléculas, como era esperado.

APHA (1998) e Rahl (GE/Ionics 2006) quantificaram os limites de alguns parâmetros do efluente a ser tratado por eletrodiálise reversa. O valor limite para DQO 50 mg/L e para COT 15 mg/L. Comparando os resultados de DQO e COD apresentados na Tabela 14 do efluente após adsorção, pode-se observar que o efluente tratado por carvão ativado Norit está apto para ser posteriormente tratado no processo de eletrodiálise e gerar água para reúso.

4.5 Avaliação da Toxicidade Aguda com Microtox

Foram realizados testes de toxicidade aguda com a bactéria *Aliivibrio fischeri* para os efluentes e afluentes do fracionamento de moléculas por processo de separação por membranas. A Tabela 15 ilustra os resultados de CE 50% no tempo de 30 minutos para os efluentes de entrada e saída do fracionamento.

Tabela 15: Resultados de Toxicidade aguda dos permeados no fracionamento de moléculas do efluente bruto de refinaria, efluente biotratado e efluente após adsorção.

	Efluentes	**CE50%**
In natura	Efluente bruto	26,96
	Biotratado	NÃO TÓXICO
	Após adsorção	NÃO TÓXICO
1000 Da	Efluente bruto	39,27
	Biotratado	NÃO TÓXICO
	Após adsorção	NÃO TÓXICO
400 Da	Efluente bruto	44,79
	Biotratado	NÃO TÓXICO
	Após adsorção	NÃO TÓXICO
200 Da	Efluente bruto	44,88
	Biotratado	84,87
	Após adsorção	NÃO TÓXICO

O ensaio de toxicidade mostrou que o efluente sem tratamento possui toxicidade aguda com CE 50% de 26,96 %. As frações obtidas para o efluente sem tratamento mostram CE 50% na faixa de 39 - 45 % evidenciam sua toxicidade distribuída por todas as faixas de tamanho de moléculas.

Após o tratamento biológico, não há mais toxicidade aguda, exceto na fração < 200 Da. Esse resultado pode ser devido a essa faixa de tamanho de moléculas concentrarem moléculas que podem causar algum efeito tóxico e que não foram causadoras de toxicidade nas faixas maiores que 200 Da por estarem diluídas.

O ensaio de toxicidade aguda com a bactéria *Aliivibrio fischeri* na maioria dos casos mostrou efeitos baixos de toxicidade, talvez, esse tipo de organismo não apresentou sensibilidade para as amostras em que foram analisadas e outros ensaios com outros organismos sejam necessário para corroborar com os resultados de toxicidade aguda obtidos neste estudo.

Machado (2010) chegou à conclusão que as substâncias causadoras de toxicidade aguda são eliminadas com o tratamento biológico de efluente de refinaria, porém as substâncias que causam toxicidade crônica com organismo D*anio rerio* somente são eliminadas com o um tratamento de adsorção com carvão ativado em pó. Em seu estudo, o carvão ativado em pó de origem betuminosa removeu a toxicidade crônica do efluente. O ensaio de toxicidade Crônica foi realizado com o organismo microcrustáceo ***Ceriodaphnia dúbio***.

BRIHAS (2002) utilizou o efluente de refinaria de petróleo da Califórnia, nos Estados Unidos (Chevron) para avaliar a toxicidade aguda. Com um efluente com concentração de 510 mg/L de DQO obteve resultados de CE 50% de 4,9 % no método de toxicidade aguda pelo organismo Aliivibrio fischeri no tempo de 30 minutos com uma toxicidade aguda superior ao efluente de refinaria utilizado neste estudo. Após tratamentos biológicos em seu estudo foram removidos 77% de DQO e foi obtido valor final de CE 50% de 27,8 % para o efluente biotratado, comparado ao resultado obtido neste trabalho onde não foi apresentado toxicidade no efluente biotratado.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho visou avaliar o tratamento terciário com carvão ativado em pó para tratar efluente de refinaria com o intuito de ser condicionado posteriormente para o tratamento por eletrodiálise reversa e gerar água de reúso.

Na primeira etapa, onde o efluente bruto passou pelo processo de lodos ativados nas condições operacionais de tempo de retenção hidráulica de 16 h e idade do lodo de 30 dias, observou-se que essas condições operacionais mantiveram grande eficiência no processo. A eficiência deste processo variou de forma significativa devido às variações no efluente que chegava ao laboratório. Sendo assim os resultados de eficiências de remoções no efluente biotratado variaram na faixa de: 45 – 80 % de DQO Bruta e a média de 56,8 % de remoção de DQO, 15 – 55 % de eficiência de remoção e a média de 41 % de absorbância a 254 nm, valores entre 14 – 92 % e a média de 63 % de remoção de COD e valores na faixa de 65 – 93% e média de 71% de eficiência de remoção de $N\text{-}NH_3$ durante todo o monitoramento. Obteve se um bom funcionamento do biorreator durante todo o tratamento mesmo em situações onde ocorreram problemas operacionais, mas pelo monitoramento de microscopia óptica foi verificado que os flocos ficaram bem aglomerados. Durante todo período de monitoramento do biorreator não foi verificado presença de organismos filamentosos, contribuindo assim, para melhor sedimentação e do lodo ativado no decantador.

Com o efluente biotratado, foram realizados experimentos simulando tratamento terciário de adsorção em CAP. A avaliação do tempo de equilíbrio para os carvões testados mostrou que em 15 minutos a adsorção atingia o equilíbrio, apesar da norma ASTM 3860 sugerir o tempo de 120 minutos. O carvão Norit foi mais eficiente na remoção dos poluentes alcançando valores de 67% de remoção de DQO no tempo de 15 minutos e 70 % em 120 minutos na concentração de 150 mgCAP/L. E ainda, nesta condição, foram obtidos valores de COD<10 mg/L, que é uma recomendação da refinaria para que o efluente seja dessalinizado por meio de EDR. O carvão Carbomafra, mesmo em concentração de 300 mg/L não atingiu as mesmas remoções, ficando aquém do desempenho do Carvão Norit.

O fracionamento com membranas mostrou que o efluente bruto possui maiores contribuições de moléculas nas frações de: >1000 Da e < 400 Da. Ao ser tratado por processo de lodos ativados, o efluente biotratado apresentou menor contribuição na fração > 1000 Da e maior contribuição na fração < 400 Da, mostrando que houve remoção e/ou transformação das substâncias orgânicas com tamanho >1000 Da. O tratamento terciário com carvão adsorveu com maior eficiência as moléculas na fração menor que 400 Da, condicionando-o para o tratamento na eletrodiálise reversa, conforme informação da refinaria, que especifica que o efluente na entrada para o sistema de dessalinização, não deva possuir substâncias orgânicas na faixa 200 – 400 Da.

O ensaio de toxicidade mostrou que o efluente sem tratamento possui toxicidade aguda distribuída por todas as faixas de tamanho de moléculas de CE 50 entre 39 - 45 %. Após o tratamento biológico não há mais toxicidade, exceto na fração molar < 200 Da. Porém o tratamento terciário que removeu com eficiência esta fração não obteve toxicidade aguda em nenhuma fração.

- **Sugestões**

Neste estudo foi possível remover toda toxicidade aguda do efluente bruto. A necessidade de realizar testes de toxicidade aguda com outros níveis tróficos para confirmar essa eficiência do processo é de grande importância para corroborar com os resultados obtidos neste estudo. Ensaios de toxicidade crônica poderão ser realizados em estudos posteriores, pra verificar se o efluente tratado por carvão ativado em pó causa algum efeito na reprodução dos organismos-testes.

6 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 15411-3 – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Aliivibrio fischeri*: Método com utilização de bactérias liofilizadas. 2012.

ACQUA Engenharia e Consultoria S/C Ltda. - Manual de operação de Lodos ativados. São Paulo, 2010.

ALBUQUERQUE, Jackson. Redução da produção de lodo biológico no processo de lodo ativado por ozonização. 2008. 154 f. Tese (doutorado) – COPPE/ Programa de Engenharia Química, Universidade Federal Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2008.

ALMADA, Rafael. Avaliação de Reatores de Leito móvel com biofilme (MBBR) em série para tratamento de diferentes efluentes de refinaria de petróleo visando ao reúso industrial. 2012. 287 f. Tese (doutorado) – COPPE/ Programa de Engenharia Química,Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

APHA, AWWA, WEF, 1998, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. Washington American Public Health Association.

ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR., M. - Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011.

BARBOSA, Fernanda. - Regulamentação do reúso de água em refinarias - analise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional. 2007. 268 f. Dissertação de Mestrado, COPPE/ Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BORBA, Carlos. - Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. 2006. 145 f. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química/Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, São Paulo 2006.

BRIHAS P. SARATHY - PRESTON M. HOY AND SHELDON J.B. DUFF - Removal of Oxygen Demand and Acute Toxicity during Batch Biological Treatment of a Petroleum Refinery Effluent. *Water Qual. Res. J. Canada, 2002.*

CARBALLEIRA, C.; ORTE, M.R. de; VIANA, I.G.; CARBALLEIRA, A. *Implementation of a minimal set of biological tests to assess the ecotoxic effects of effluents from land-based marine fish farms*. Ecotoxicology and Environmental Safety 78, 148–161,2012.

CERQUEIRA Ana Cláudia. – Consultor Sênior Petrobrás. Comunicação pessoal. Rio de Janeiro – 2013.

CLAUDINO, Andréia . Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes. 2003. 101 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina, PR, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução Nº 430. Ministério do Meio Ambiente, 2011.

ECKENFELDER, W. W. J. Industrial Water Pollution Control, Third Edition, *The McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering*, 2000

EIKELBOOM, D.H. *Process control of activated sludge plant by microscopic investigation*. Manual, Asis/IWA, 156 p. Londres, Reino Unido.2000.

ERICKSON, H.P., “Size and shape of protein molecules at the nanometer level determined by sedimentation, gel filtration, and electron microscopy”. Biological Procedures Online, 11 (1), 32-51, 2009.

FERRAZ, E.R.A.; GRANDO, M.D.; OLIVEIRA, D.P. *The azo dye Disperse Orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in Daphnia similis and Vibrio fischeri*. Journal of Hazardous Materials 192, 628–633, 2011

FERREIRA Rômulo – Uso de carvão ativado em pó nos tratamentos secundários e terciário de efluente de refinaria de petróleo. 2012. Trabalho apresentado no Encontro Brasileiro de Adsorção, Simpósio Ibero- Americano sobre adsorção 2012.

FLORIDO, Pricilla. Estado da Arte da Tecnologia de Adsorção em Carvão Ativado. 2005. Relatório (Técnico RT BTA 022/05) - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Rio de Janeiro, 2005.

FLORIDO, Priscilla - Tratamento do Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas. 2011. 173 f. Tese (Doutorado Programa de Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

GOLIN, Dirce. - Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais. 2007. 124 f Dissertação (Mestrado Departamento de Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.
GOLIN, Dirce. Carbono ativado (carvão ativado). Informativo Técnico Carbomafra, 2002.16 p. Curitiba, PR, 2002.

GREGG, S J. & SING, K. S. W, - Adsorption, Surface Area and Porosity. 2 ed. London, Academic Press Inc. 1982.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P. E NÓBREGA, R. Processos de separação com membranas. Escala piloto (Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de janeiro. 2006.

REAHL, Eugene R.. - Half A Century of Desalination With Electrodialysis. General Electric Company Water e process technologies, 2006.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Recommendations for the characterization of porous solids. Pure & Appl. Chern., Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758, 1994.

JORDÃO & PESSÔA, 1995. JORDÃO, E. P.; PESSÔA C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 3º ed., Rio de Janeiro: ABES, 1995. pp. 47-50.

LI LINGBO ET AL - Comprehensive characterization of oil refinery effluent-derived humic substances using various spectroscopic approaches. Environmental Protection Department, Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals SINOPEC, 113001 Fushun, PR China. 2005.

MACHADO, Mara. Avaliação do Processo de Eletrodiálise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2008. 198 f. Dissertação (Mestrado – Escola de Engenharia Programa de pós-graduação Engenharia de Minas) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2008.

MACHADO, Carla. Avaliação do Processo de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2010. 128 f. Dissertação de (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAIA, Letícia. Uso de Carvão Ativado em Pó no Tratamento Biológico de Lixiviados de Aterro de Resíduos. 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MARCO CAMPAGNA ET AL - Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane. University of Catania, Department of Civil and Environmental Engineering, Catania, Italy, 2012.

MARGOT JONAS ET AL - Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or?. Science of the Total Environment. School of Architecture, Civil and Environmental Engineering (ENAC), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Station 2, 1015 Lausanne, Switzerland, 2013.

MARIANO, Jacqueline. IMPACTOS AMBIENTAIS DO REFINO DE PETRÓLEO. 2001. 279 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

METCALF & EDDY, Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse. 3rd edition, McGraw-Hill, USA. 1991.

METHODOLOGY ASTM 3860. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. Designation: D 3860 – 98 (Reapproved 2003).

MORENO-CASTILLA, - "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials", Carbon, v. 42, pp. 83-94. 2003

POMBO, Felipe. - Gestão da demanda de água na indústria de refino de petróleo: desafios e oportunidades de racionalização. 2011. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia, Programa de Planejamento energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PUJOL, R. & CANLER, J.P. - Biosortion and dynamics of bacterial population in activated sludge. Water Research, v. 26(2), p. 209-212. 1992.

RENZUN ZHAO ET AL – Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. Department of civil Environmental Engineering, Virginia Teach. USA 2012.

ROCHA, P.S.; AZAB, E.A.; SCHMIDT, B.; STORCH, V.; HOLLERT, H.; BRAUNBECK, T. *Changes in toxicity and dioxin-like activity of sediments from the Tietê River (São Paulo, Brazil).* Ecotoxicology and Environmental Safety 73, 550–558, 2010.

RUTHVEN, 1984. D.M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York, p. 55-58, 1984.

SANTAELLA et al, Sandra Tédde - Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com Aspergillus Níger. Professora-associada do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2009.

SANTIAGO V.M.J – Consultor Sênior Petrobrás. Comunicação pessoal. Rio de Janeiro - 2013.

SCHNEIDER, Elisângela - Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, MARCOS. - Análise Paramétrica da Carga e Descarga de Gás Natural Adsorvido Utilizando uma Formulação Global. 2009. 194 f. Dissertação (Mestrado, Programa de pós-graduação em Engenharia mecânica). Universidade Federal Fluminense, Niterói - Rio de Janeiro. 2009.

SNOEYINK, V., (1990). “Adsorption of organic compounds”. In: Water Quality and Treatment: A handbook of communy Water Supplies. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, 781-867.

SOUZA, Bianca. Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

VALENCIA, C. A. V., 2007, Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

VAN HAANDEL, Adrianus e Gerrit Marais. O comportamento do sistema de lodo ativado. Campina Grande, Epgraf,1999.

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade e ao tratamento de esgotos. 2 ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal Minas Gerais, 1997.

WANG F., SMITH D.W., EL-DIN M. G., “Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O3 only and O3/H2O2 oxidation, and molecular size distribution analysis”. Water Research, 40, 463-474, 2006.

XING, W., NGO, H.H., KIM, S.H. et al., 2008, “Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater”, Bioresource Technology, v. 99, pp. 8674-8678.