UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo

Dissertação de Mestrado

Carla Rênes de Alencar Machado

Rio de Janeiro

2010

Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo

Carla Rênes de Alencar Machado

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 Ciências.

Orientadoras:

Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Lídia Yokoyama, D Sc

Rio de Janeiro

Setembro de 2010

Machado, Carla Rênes de Alencar.

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS COMBINADO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO / Carla Rênes de Alencar Machado – Rio de Janeiro, 2010. UFRJ/EQ 2010

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos
Lidia Yokoyama

1. PACT®. 2. Carvão Ativado em Pó. 3. Efluente de Refinaria. 4. Remoção de Poluentes – Teses. I. Campos, Juacyara C. e Yokoyama, Lídia (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título

Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo

Carla Rênes de Alencar Machado

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.).

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2010.

_____

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

_____

Profª Drª. Lídia Yokoyama - EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Drª. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira - PETROBRAS

_____

Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho– EQ / UFRJ

_____

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

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus, ao meu filho Guilherme por toda paciência, à minha mãe, à prima Tânia que proporcionaram a educação necessária para obtenção desta conquista, ao meu marido Gustavo, por todo o incentivo e atenção.

AGRADECIMENTOS

Às professoras Juacyara Carbonelli Campos e Lidia Yokoyama pela orientação, atenção, dedicação e por todas as suas contribuições durante este trabalho.

Aos amigos Ysrael Marrero, Fernanda Barbosa, Ivy Lago e Thaíssa Pereira por todos os momentos de amizade e companheirismo desde o início deste trabalho.

Às amigas Luana, Lucinda, Ceylane, Juliana, e Liliane por todo o apoio e amizade.

Aos amigos André Pereira e Layla Freire pelos primeiros ensinamentos sobre o tratamento de efluentes, pela atenção, além da ajuda nos trabalhos de bancada. Às amigas Thaís Delazare e Fabiana pela experiência passada.

Às aluna Bárbara Ferro, Danielle Bordalo, Naiara Moreno, Jarina Couto, Carla Sant'anna e à amiga Natasha pela dedicação, paciência, seriedade e auxílio na realização de todas as análises envolvidas neste trabalho. E aos demais amigos do LabTare.

À todos os funcionários do Setor de Biotecnologia e Tratamento Ambiental do CENPES/ Petrobras pela valiosa contribuição neste estudo.

Ao Laboratório Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE- UFRJ, pelas análises de área superficial dos carvões utilizados.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, à professora Mariana de Mattos, aos amigos Adney e Pablo.

O apoio financeiro obtido pelo convênio UFRJ-Petrobrás.

RESUMO

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

Este trabalho teve como objetivo estudar 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, à redução das toxicidades crônica e aguda residuais, à remoção de nitrogênio amoniacal, além de avaliar a estabilidade do processo diante de situações operacionais adversas, tais como alteração no afluente de alimentação ou choque de carga contendo elevados níveis de poluentes tóxicos. O trabalho foi constituído de quatro etapas, dentre elas estão: a escolha do carvão por meio do ensaio de isotermas de adsorção, avaliação da dosagem de carvão ativado eficiente na redução da toxicidade crônica, ensaios em batelada e ensaios em sistema contínuo. Nesta última etapa, foram testadas quatro diferentes condições operacionais, para avaliar TRH, reposição de carvão e idade do lodo. Dentre os carvões avaliados, foram escolhidos inicialmente dois carvões ativados em pó (A e B) produzidos a partir de diferentes matérias-primas e fabricações, que apresentaram maior remoção de compostos recalcitrantes. Nos ensaios de avaliação da dosagem de carvão, os efluentes tratados com os dois carvões na concentração de 300mg/L não apresentaram efeito crônico. Os mesmos carvões foram utilizados nos ensaios em batelada, nas concentrações de 1, 2 e 5 g/L, e foram encontrados elevados níveis de remoção de matéria orgânica (95%) para ambos os carvões, porém, apenas o carvão A obteve os melhores resultados para menores concentrações de carvão. Nos ensaios em sistema contínuo, utilizando lodo ativado e CAP A, as condições que apresentaram melhores resultados (TRH=24h, idade do lodo= 30d, reposição de carvão de 150 mgcarvão/L de efluente e teor de carvão acumulado no reator de 4,5 g/L) mostraram 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). A remoção de nitrogênio amoniacal não foi verificada na etapa do sistema contínuo, fato este investigado por testes de avaliação da inibição, que mostraram a presença de inibição por parte do lodo utilizado e pela presença de compostos inibidores na alimentação.

ABSTRACT

This work aimed to study the addition of powdered activated carbon to the activated sludge process (PACT ®) in the treatment of wastewater from oil refinery, for removing of substances resistant to biological treatment, the reduction of acute and chronic residual toxicities, the removal of ammonia nitrogen, and to evaluate the stability of the process in adverse operating conditions, such as changes in the affluent wastewater or shock loads containing high levels of toxic pollutants. This work was composed of four steps: the choice of carbon in adsorption isotherm assays, evaluation of effective dosage of activated carbon for reducing the chronic toxicity, biological batch tests and continuous system tests. In this last step, four different operating conditions for evaluating HRT, replacement of carbon and sludge age. Among the carbons studied, two powdered activated carbons (A and B) produced from different raw materials and fabrications showed higher removal of recalcitrant compounds. In tests to evaluate the dosage of replacement of carbon, both of carbons reached no chronic effect on 300 mg/L dosage. The same materials were used in the batch tests, the concentrations of carbon in the reactor of 1, 2 and 5 g/L, and found high levels of organic matter removal (95%) for both carbons, however, only the carbon A obtained the best results for lower concentrations. In tests in a continuous system using activated sludge and PAC A, the conditions that showed better results (HRT = 24h; sludge age = 30d, replacement of 150 mg carbon/L of wastewater and concentration of carbon accumulated in the reactor =4,5 g/L) showed an efficiency of 98% removal of total and soluble COD, 99% removal of phenolic compounds, reaching required standard for discharge. In addition, the system with sludge and carbon was more stable operation compared to control reactor (activated sludge without carbon). The removal of ammonia nitrogen was not observed in the continuous experiments and tests of nitrifying tests showed the presence of inhibition by the sludge used and the presence of inhibitory compounds in affluent wastewater.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 17

1.1 INTRODUÇÃO 17

1.2 OBJETIVOS GERAIS 18

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20

2.1 EFLUENTES DE REFINARIA 20

2.2 – PROCESSOS DE LODOS ATIVADOS 22

2.2.1. Degradação de poluentes e nutrição microbiana 24

2.2.2. Parâmetros Operacionais 26

2.2.3. Flocos microbianos 28

2.2.4. Aeração 29

2.2.5. Nitrificação 29

2.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO 33

2.3.1 Fenômeno de Adsorção 34

2.3.2. Propriedades do Carvão Ativado 36

2.3.3. Capacidade de Adsorção: As Isotermas 37

2.3.4. Aplicações do Carvão Ativado 41

2.4. PROCESSO PACT® (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT) 43

2.4.1. Alguns trabalhos utilizando o processo PACT® 45

3. MATERIAIS E MÉTODOS 48

3.1. Efluente Industrial Utilizado 48

3.2 Etapas do Estudo 48

3.2.1 Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado 48

3.2.2. Ensaios de biotratabilidade em batelada com carvão ativado em pó (CAP) adicionado ao lodo ativado 50

3.2.3. Avaliação da dosagem de reposição de carvão ativado 52

3.2.4 Ensaios em Sistema Contínuo 52

3.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS 56
3.3.1 Caracterização dos Carvões utilizados 56
3.3.2 Monitoramento e controle dos sistemas 57
3.3.3 Ensaios de Toxicidade Crônica 59
3.3.4 Ensaios de Toxicidade Aguda 60
3.3.5 Determinação de Metais Pesados 60
3.3.6 Teste de Inibição da Nitrificação 60
3.3.7 Quantificação de Carvão ativado nos biorreatores 61
3.3.8 Microscopia Óptica da Biomassa 61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 62
4.1. Avaliação preliminar: Seleção do Carvão Ativado 62
4.1.1 Caracterização do efluente utilizado nesta etapa 62
4.1.2 Ensaios de adsorção com os diferentes carvões ativados 62
4.1.3 Caracterização dos CAP's com melhor desempenho 64
4.1.3.a Área Superficial BET 65
4.1.3.b Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 68
4.1.3.c Difração de Raios X 71
4.1.3.d Teor de umidade e de voláteis 72
4.2 Ensaios de biotratabilidade em batelada com carvão ativado em pó (CAP) adicionado ao lodo ativado 72
4.2.1 Caracterização do efluente utilizado nesta etapa (Correntes L e U) 72
4.2.2 Resultados do monitoramento dos reatores 73
4.3. Avaliação da dosagem de reposição de carvão ativado - Ensaios de Toxicidade Crônica 76
4.4 Ensaios em sistema contínuo 77
4.4.1 Caracterização do efluente utilizado 77
4.4.2 Etapas I e II 78
4.4.2.a Resultados de Remoção de Poluentes (DQO, COT, DBO e Nitrogênio) 79
4.4.2.b Resultados de Sólidos nos Reatores 84

4.5.3 Etapa III 88

a) Resultados de Remoção de Poluentes (DQO, DBO, Absorvância 254nm e Nitrogênio) 88

b) Resultados de Toxicidade Crônica 101

4.4.4 Etapa IV 102

a) Resultados de Remoção de Poluentes (DQO, Absorvância, Nitrogênio amoniacal) 103

b) Resultados de Sólidos nos Reatores 110

c) Análise de Metais Pesados 114

d) Ensaios de Toxicidade Aguda 115

4.5 Testes de Inibição do Processo de Nitrificação 116

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 120

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS 122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do Processo de Lodos Ativados e variáveis 23
Figura 2. Esquema de um floco microbiano 29
Figura 3. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de carvão ativado 33
Figura 4. Isotermas de Adsorção classificadas de acordo com Brunauer, Emmet e Teller 39
Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção segundo Weber e Chakravorti..... 40
Figura 6: Tipos de histerese nas curvas de adsorção 41
Figura 7. Ensaio de capacidade adsortiva dos carvões ativados em mesa microprocessada.. 49
Figura 8. Biorreatores operando em sistema de batelada alimentada 51
Figura 9. Esquema do biorreator montado em laboratório 55
Figura 10. Fotos dos biorreatores..... 56
Figura 11. Isotermas de Freundlich ajustadas para os experimentos com os carvões 63
Figura 12. Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a pressão constante de 77K para o carvão A..... 66
Figura 13. Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a pressão constante de 77K para o carvão B..... 66
Figura 14: Micrografias das partículas de Carvão A (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 500 vezes; (c) aumento de 1000 vezes; (d) aumento de 2000 vezes; (e) aumento de 5000 vezes. 69
Figura 15. Micrografias das partículas de Carvão B (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 200 vezes 70
Figura 16. Micrografias das partículas de Carvão B (a) aumento de 1000 vezes; (b) aumento de 2000 vezes; (c) aumento de 5000 vezes; (d) aumento de 7000 vezes 70
Figura 17. Difratograma obtido para os Carvões A e B 71
Figura 18. Resultados de DQO solúvel dos ensaios de biotratabilidade em batelada 73
Figura 19. Resultados de remoção de DQO solúvel dos ensaios de biotratabilidade em batelada..... 73
Figura 20. Resultados de absorbância em 254 nm dos ensaios de biotratabilidade em batelada. 74
Figura 21. Resultados de nitrogênio amoniacal dos ensaios de biotratabilidade em batelada . 75
Figura 22. Monitoramento de DQOtotal durante as etapas I e II 79
Figura 23. Monitoramento da eficiência de remoção da DQOtotal durante as etapas I e II 80
Figura 24. Monitoramento de DQO solúvel durante as etapas I e II..... 81
Figura 25. Monitoramento da eficiência de remoção da DQO solúvel durante as etapas I e II. 81
Figura 26. Monitoramento de COT durante a etapa I. 82
Figura 28. Resultados de Nitrogênio Amoniacal dos efluentes tratados em sistema contínuo. 83

Figura 29. Teor de Sólidos Suspensos para o reator controle em sistema contínuo. 85
Figura 30. Teor de Sólidos (carvão e Biomassa) nos reatores em sistema contínuo nas etapas I e II. 85
Figura 31. Microscopia do interior do reator com Carvão ativado adicionado ao lodo utilizando aumento de 100 vezes na etapa I. 86
Figura 32. Microscopia do interior do reator contendo apenas lodo ativado utilizando aumento de 100 vezes, na etapa I. 86
Figura 33. Microscopia do interior do reator com carvão ativado adicionado ao lodo ativado utilizando aumento de 200 vezes, na etapa II em sistema contínuo. 87
Figura 34. Microscopia do interior do reator contendo lodo ativado utilizando aumento de 200 vezes, na etapa II em sistema contínuo. 88
Figura 35. Resultados de monitoramento da DQO total nos experimentos da Etapa III. 89
Figura 36. Resultados para o Detalhamento da DQO total nos efluentes tratados em sistema contínuo da Etapa III..... 89
Figura 37. Resultados de Eficiência de Remoção de DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo..... 90
Figura 38. Resultados de monitoramento da DQO solúvel nos experimentos da Etapa III..... 91
Figura 39. Resultados para o detalhamento da DQO solúvel nos efluentes tratados em sistema contínuo da Etapa III..... 91
Figura 40. Resultados de Eficiência de Remoção de DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo..... 92
Figura 41. Reatores biológicos (a) Reator Controle (b) Reator com carvão ativado A (c) Reator com carvão ativado B. 92
Figura 42. Resultados de monitoramento da absorvância a 254 nm nos experimentos da Etapa III. 93
Figura 43. Resultados de monitoramento de COT nos experimentos da Etapa III. 94
Figura 44. Resultados de Eficiência de Remoção de COT para os efluentes tratados em sistema contínuo na Etapa III. 94
Figura 45. Valores de Nitrogênio Amoniacal para os efluentes tratados nos bioreatores em sistema contínuo..... 95
Figura 46. Monitoramento dos Sólidos Suspensos no reator controle. 97
Figura 47. Monitoramento de carvão ativado e biomassa no reator com CAP A. 98
Figura 48. Monitoramento de carvão ativado e biomassa no reator com CAP B. 98
Figura 49. Microscopias com aumento de 100 vezes para o reator Controle da Etapa III indicando presença de filamentosos. 99

Figura 50. Microscopia para o Reator com Carvão Ativado B da Etapa III, com aumento de 100 vezes 100
Figura 51. Microscopia para o Reator com Carvão Ativado A da Etapa III, com aumento de 100 vezes 100
Figura 52. Monitoramento da DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV. 103
Figura 53. Detalhamento da DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.Destaque representando mudança na alimentação e reestabilização dos reatores.. 104
Figura 54. Eficiência de remoção da DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV. 104
Figura 55. Monitoramento da DQO solúvel para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV. 104
Figura 56. Detalhamento da DQO solúvel para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV. 105
Figura 57. Eficiência de remoção da DQO solúvel para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV..... 105
Figura 58. Monitoramento da absorvância 254 nm para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV..... 106
Figura 59. Detalhamento da absorvância 254 nm para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV..... 107
Figura 60. Monitoramento de Nitrogênio amoniacal para os efluentes tratados nos biorreatores em sistema contínuo, na etapa IV. 107
Figura 61. Valores de Fenol para os efluentes tratados pelos biorreatores em sistema contínuo, na etapa IV. 108
Figura 62. Detalhamento do teor de fenol para os efluentes tratados nos biorreatores em sistema contínuo, na etapa IV. 109
Figura 63. (a)Reator Controle e (b) Reator com CAP A, sob aeração. 110
Figura 64. Reatores após 5 minutos sem aeração. 111
Figura 65. Reatores após 10 minutos sem aeração. 111
Figura 66. Monitoramento de Sólidos suspensos no reator controle na etapa IV 112
Figura 67. Relação SSV/SST no reator Controle na etapa IV. 112
Figura 68. Monitoramento de biomassa e carvão acumulado no reator na etapa IV. 113
Figura 69. Comportamento do lodo dos reatores durante ensaio de determinação de IVL (no tempo de 30 minutos) 113
Figura 70. Microscopia óptica do reator controle na etapa IV, com o aumento de 100 vezes. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de Sedimentabilidade 24
Tabela 2. Características operacionais do processo de lodos ativados. 28
Tabela 3. Limite de Concentração inibitória para alguns compostos inorgânicos. 31
Tabela 4. Limite de concentração inibitória para alguns compostos orgânicos. 32
Tabela 5. Compostos orgânicos responsáveis pela inibição da nitrificação 32
Tabela 6. Diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção 35
Tabela 7. Classificação da porosidade, segundo a IUPAC 36
Tabela 8. Resultado do Desempenho do sistema PACT® para efluentes contendo compostos orgânicos, assim como os valores recomendados de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA). 45
Tabela 9. Resultados do desempenho do processo PACT® aplicado a efluentes de refinaria. 46
Tabela 10. Origem e utilização dos efluentes utilizados neste estudo. 48
Tabela 11. Origem, Fabricação dos Carvões utilizados no ensaio de isotermas de adsorção.. 49
Tabela 12. Identificação dos Biorreatores que operaram em sistema de batelada 51
Tabela 13. Etapas do Ensaio de Biotratabilidade em Sistema Contínuo**Erro! Indicador não definido.**
Tabela 14. Análises de Caracterização Textural realizadas para os Carvões A e B utilizados nos ensaios em sistema contínuo. 57
Tabela 15. Parâmetros analisados no monitoramento dos biorreatores em sistema contínuo . 58
Tabela 16. Parâmetros de Caracterização da Corrente L biotrada utilizada para o ensaio de adsorção. 61
Tabela 17. Resultados das isotermas de adsorção utilizando a corrente L, em termos de absorbância em 254 nm no equilíbrio 61
Tabela 18. Valores de capacidade de adsorção ajustados da Isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão 62
Tabela 19. Resultados de Área Superficial e Porosidade. 65
Tabela 20. Resultados do teor de umidade e voláteis para os Carvões A e B. 72
Tabela 21. Faixa de valores da DQO total das correntes da refinaria utilizadas como alimentação dos biorreatores do ensaio em batelada. 72
Tabela 22. Resultados dos ensaios de toxicidade crônica utilizando o organismo *Ceriodaphnia dubia*. 76
Tabela 23. Resultados (faixa de valores) dos parâmetros de caracterização das correntes vindas da refinaria e mistura resultante para alimentação. 78
Tabela 24. Condições operacionais das etapas I e II dos reatores em sistema contínuo 78

Tabela 25. Resultados de DBO em diferentes dias nas Etapas I e II. 83
Tabela 26. Resultados de DBO em diferentes dias, para os reatores da etapa III em sistema contínuo. 95
Tabela 27. Valores de Nitrogênio Kjeldhal investigado para alimentação e efluentes tratados dos biorreatores da etapa III. 96
Tabela 28. Resultados de toxicidade crônica realizado para os três reatores da etapa III. 101
Tabela 29. Resultados da análise de metais pesados para a corrente D da refinaria. 115
Tabela 30. Análise de Toxicidade Aguda para a alimentação e efluentes dos reatores. 115
Tabela 31. Resultados do teste de inibição com os efluentes tratados nos biorreatores. 117
Tabela 32. Resultados dos Testes de Inibição com Licor Misto e Alimentação Biorreatores .. 118
Tabela 33. Resultados do teste de inibição com o lodo ativado utilizado como inoculo nos biorreatores. 119

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A poluição da água indica que um ou mais de seus usos foram prejudicados, podendo atingir o homem de forma direta, pois ela é usada, para ser bebida, para alimentação e higiene, bem como para outros fins. Nas últimas décadas houve um crescimento populacional, além do consumo perdulário de água para a agricultura, indústria e uso doméstico, que acarretou no aumento direto da demanda de água doce. Desde 1986, a Legislação Federal vêm considerando a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas, em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento, de forma a facilitar a fixação e controle de metas visando atingir gradativamente os objetivos permanentes (CONAMA 357/05). Atualmente, o reúso de efluentes desponta como uma promissora alternativa para minimizar a demanda dos recursos hídricos e a agressividade ao meio ambiente causada pela poluição.

Os principais usos da água na indústria estão relacionados à utilização como matéria prima, onde a água pode ser incorporada ao produto final; uso como fluido auxiliar, na preparação de soluções, reagentes e compostos químicos; uso para geração de energia, havendo transformação da energia acumulada na água em energia mecânica e/ou elétrica, em geral; uso como fluido para sistemas de refrigeração e aquecimento, onde a demanda é bastante alta e ainda, em instalações sanitárias, lavagem de equipamentos, entre outros.

A poluição dos corpos hídricos que recebem rejeitos industriais tem aumentado significativamente, o que pode causar além de impactos ambientais, problemas patológicos para a saúde humana com reflexo na qualidade de vida da população, tornado o recurso da água mais escasso (STACHIW, 2005).

Diversos tipos de processos industriais se concentram numa refinaria, os quais demandam grande quantidade de água, gerando proporcionalmente rejeitos que necessitam de tratamento para serem descartados num corpo hídrico.

Geralmente, os processos utilizados para o tratamento de efluente de refinaria englobam desde os processos mais simples, como gradeamento para remoça de sólidos grosseiros, até os mais modernos como a utilização de membranas de filtração e processos oxidativos avançados.

O sucesso do processo de tratamento e reúso do efluente baseiam-se no conhecimento de suas características, especificação e variações. No campo da indústria de petróleo, o reúso de efluente requer investigação intensa e planejamento detalhado, envolvendo caracterização, estudos de tratabilidade, controle da fonte e segregação, minimização de geração de resíduos, tratamento de rejeitos sólidos, além de do objetivo do uso final da água (FLORIDO, 2001).

O setor petroquímico apresenta grande volume gerado de rejeitos, e também costumam apresentar grande variabilidade na composição de substância orgânica, devido à multiplicidade de processos, com substâncias de difícil tratamento e separação, com contaminantes em baixa concentração, hidrocarbonetos específicos e fenóis, o que faz com que este resíduo apresente uma parcela de compostos orgânicos recalcitrantes. Sendo assim, é necessário utilizar etapas mais específicas para alcançar grande remoção de poluentes (STACHIW, 2005).

A recalcitrância dificulta o tratamento do efluente pelos processos convencionais utilizados, tais como lodos ativados, havendo assim a necessidade de um tratamento terciário para polimento do efluente.

Dentro da perspectiva de se obter efluente tratado com maior qualidade, o sistema operando com maior estabilidade e possivelmente gerando água para reúso, e que se insere o processo de lodos ativados adicionado de carvão ativado em pó (PACT®). Neste sistema, há um efeito sinérgico de adsorção em carvão ativado e de biodegradação pelo lodo biológico. Como resultado, há uma significativa redução dos níveis de DQO, COT, cor, turbidez (pela melhora da sedimentação do lodo), além da toxicidade crônica do efluente tratado.

Internacionalmente, diversas indústrias como refinarias de petróleo, energia, tecnologia ambiental e entre outras têm adotado a adição de carvão ao tratamento biológico como alternativa para tratar efluentes de alta complexidade.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo avaliar a adição de carvão ativado em pó no processo de lodos ativados tendo como metas:

- a remoção de substâncias refratárias,
- a redução da toxicidade
- o polimento final do efluente para reúso.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o carvão ativado que apresenta o melhor desempenho na adsorção de compostos mais resistentes ao tratamento biológico;

- Avaliar a remoção de poluentes orgânicos e nitrogênio amoniacal, com a adição de carvão ativado em pó ao sistema de lodos ativados

- Avaliar a capacidade do processo utilizado para o tratamento do efluente quanto à redução da toxicidade crônica e aguda residual.

- Estudar as condições operacionais que resultam na maior eficiência do sistema, resultando num efluente tratado com alta qualidade.

- Avaliar as características do lodo biológico em ambos os sistemas, através do comportamento dos flocos microbianos por microscopia óptica,

- Comparar o desempenho de ambos os sistemas, no que concerne à eficiência de remoção de poluentes e estabilidade do sistema;

- Relacionar a qualidade do efluente tratado obtido pelos sistemas com carvão e sem carvão com a possibilidade do reúso em processos industriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EFLUENTES DE REFINARIA

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem.

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. “Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis” (MARIANO, 2001).

Os processos utilizados para o refino do petróleo dependem do tipo e qualidade do petróleo processado. No Brasil, por exemplo, o petróleo extraído tem sido classificado em pesado e ultrapesado, de acordo com grau API e índice de acidez (presença de sulfeto). Assim, para cada tipo de petróleo, a separação de suas frações de interesse econômico se faz por meios diferentes. Portanto, os sistemas de refino variam de uma refinaria para outra, além de se utilizar de petróleos diferentes, as refinarias também produzem de acordo a atender a demanda do mercado.

Os efluentes gerados na indústria petrolífera são provenientes das etapas de exploração, produção e refino do petróleo. As etapas do refino do petróleo dependem do objetivo requerido com as frações que compõem o petróleo.

Durante o refino, ocorrem os processos de separação que tem por finalidade segregar os compostos mais básicos ou ainda, processar frações do óleo com vista à remoção de grupos específicos de compostos.

Como os processos de refino utilizados estão relacionados diretamente com o tipo de petróleo processado e com o mercado que se quer atender, numa refinaria são gerados vários tipos de efluentes, com características bastante diversificadas, que são chamados comumente de correntes.

Os processos de separação utilizados durante o refino do petróleo possuem natureza física. Modificações de temperatura e/ou pressão ou o uso de diferentes solventes efetuam a separação desejada (MARIANO, 2001).

As principais operações de separação que são encontradas em uma refinaria são a dessalinização, a destilação (atmosférica e a vácuo), desasfaltação, desparafinação, desaromatização, desoleificação, entre outros (MARIANO, 2001).

Todas estas etapas geram efluentes com grande variabilidade de compostos orgânicos e inorgânicos, como por exemplos na dessalinização, onde a corrente possui alto teor de sais (cloreto, sulfetos, fosfatos, sulfatos, etc.) que podem provocar danos em equipamentos ou diminuir o rendimento dos processos seguintes. Sendo assim, essa corrente geralmente é diluída em outras correntes da refinaria, para que possa ser mais bem tratada (MARIANO, 2001).

Enquanto na destilação, a separação ocorre por diferença de ponto de ebulição, que permite a separação dos hidrocarbonetos constituintes, tais como nafta, gás liquefeito de petróleo (GLP), óleo diesel, querosene, entre outros. O efluente gerado é rico em matéria orgânica, em sólidos em suspensão, possuindo altos teores de acidez , além das emissões atmosféricas contendo metano e etano (MARIANO, 2001).

No processo de destilação a vácuo, o efluente gerado é constituído de substâncias orgânicas de alta massa molar, como os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), além de impurezas vindas com a exploração do petróleo, tais como os asfaltenos, que dificultam a produção de petróleo explorado. Também são gerados nesses durantes esses processos correntes com elevada concentração de óleos e graxas (MARIANO, 2001).

O Quadro 1 mostra os processos que ocorrem nas refinarias com suas respectivas emissões atmosféricas, efluentes e resíduos sólidos gerados pelos processos.

Quadro 1. Etapas do processo de refino do petróleo e os efluentes, resíduos e emissões gerados. (Fonte: Adaptado de MARIANO, 2001)

Processo	**Efluentes do processo**
Hidrotratamento/Hidro processamento	NH_3, H_2S, sólidos em suspensão, fenóis, alto pH, DBO, DQO.
Destilação Atmosférica	Óleo, H_2S, NH_3, sólidos em suspensão, cloretos, mercaptans, fenol, pH elevado.
Coqueamento	Óleo, H_2S, NH_3, sólidos em suspensão, fenol, alto pH e fenol.

Craqueamento catalítico	Altos níveis de óleo, H_2S,NH_3, sólidos em suspensão, fenóis, cianetos, alto pH, DBO, DQO.
Hidrocraqueamento catalítico	Alto nível de DQO, H_2S, NH_3, sólidos em suspensão, níveis relativamente baixos de DBO.

Alguns estudos mostram que o processo de destilação ocorridas nas refinarias é o fator determinante para o alto consumo de água. Segundo Van Der Leeden, Troise e Too (1990), 95% do consumo de água nas refinarias são utilizadas em processos de refriamento sem contato (como nas torres de destilação). As águas reutilizadas para sistemas de resfriamento precisam ter qualidade superior às águas utilizadas em outros processos, pois se deve evitar a presença de incrustações e formação de biofilmes nas paredes das colunas de destilação. Embora, a qualidade tenha que ser alta, não necessita ter o mesmo padrão de água potável.

Adicionalmente aos processos de separação, também ocorrem nas refinarias etapas de conversão de produtos, visando à redução ou desaparecimento de determinados grupos químicos e transformação do óleo bruto em frações com maior interesse econômico. Dentre estes processos, podem ser citados o coqueamento (redução de produção de óleos residuais) e o craqueamento catalítico (quebra ou reestruturação molecular de compostos). Estes processos geram efluentes com grande quantidade de matéria orgânica (inclusive carbono sólido) e impurezas que são previamente tratados por destilação, e em seguida levados à estação de tratamento de despejos industriais (MARIANO, 2001).

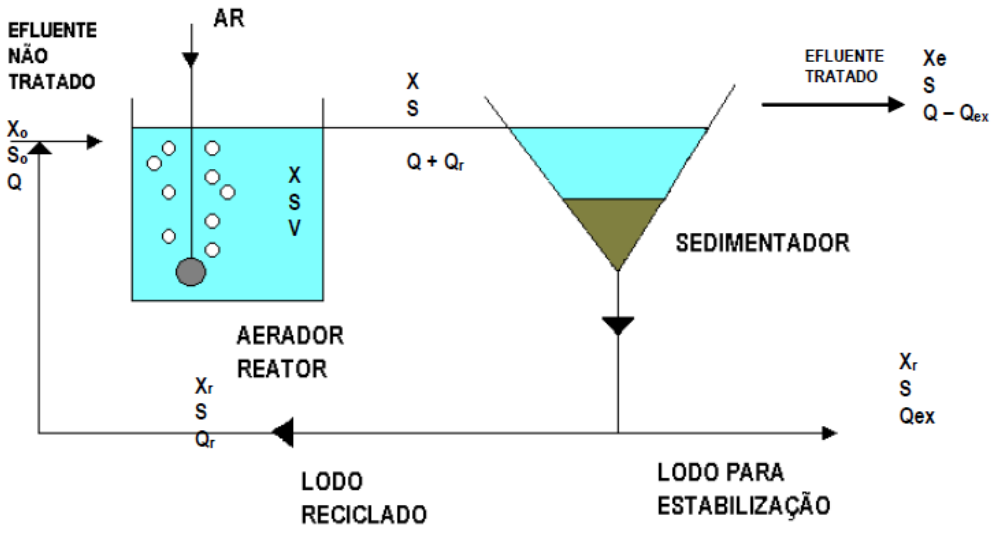
2.2 – PROCESSOS DE LODOS ATIVADOS

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). O objetivo do processo de lodos ativados é remover a matéria orgânica solúvel e em suspensão presente 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).

No processo de lodos ativados convencional, a matéria orgânica proveniente do efluente sanitário ou industrial (afluente ao processo) e o lodo ativado são introduzidos, misturados e aerados em unidades chamadas tanques de aeração (reator biológico), onde uma cultura de bactérias aeróbias e facultativas é mantida em suspensão (Jordão & Pessoa, 1995). Posterior ao tanque de aeração encontra-se um sedimentador em série, permitindo separar os flocos microbianos, provocando parcial adensamento do material sedimentado. O

sobrenadante clarificado pode ser descartado ou seguir para o chamado tratamento terciário, visando polimento do efluente tratado. Enquanto que parte do lodo sedimentado é recirculado para o tanque de aeração promovendo maior concentração de microrganismos (SANT'ANNA, JR., 2010).

A Figura 1 ilustra um esquema do processo de lodos ativados com as suas variáveis.



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_{ex}=vazão de lodo excedente (m^3/d)

Figura 1. Esquema do Processo de Lodos Ativados e variáveis. (Fonte: CAMPOS, 2000)

O fator fundamental para o bom desempenho do processo de lodo ativado é a chamada sedimentabilidade do lodo, que necessita ocorrer de maneira adequada para atingir a concentração microbiana necessária no tanque de aeração, diminuindo assim, a qualidade do efluente tratado. (SANT'ANNA JR., 2010).

A avaliação da sedimentabilidade do lodo é realizada comumente pelo ensaio de Índice Volumétrico de Lodo (IVL). Este parâmetros é o volume em mililitros, ocupado por 1 grama de lodo ativado após sedimentação de 30 minutos. Assim, quanto mais baixo for o Índice de Lodo ativado, melhores serão as condições de decantação do liquido em aeração (JORDÃO & Pessoa, 1995).

A Tabela 1 apresenta alguns valores de condições de sedimentabilidade do lodo em esgoto doméstico. Cabe ressaltar que para efluente industrial, os valores podem ser diferentes do que o esperado para esgoto doméstico.

Tabela 1 – Condições de Sedimentabilidade (Fonte: JORDÃO & PESSÔA, 1995)

IVL, mL/g	Sedimentabilidade	Características
Menos 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
Mais de 400	Praticamente impossível	Perda total de lodo

Os microrganismos presentes no sistema de lodos ativados convencional é um consórcio formado por bactérias, arqueas, algas, fungos, protozoários, rotíferos e nematódeos. A presença de cada uma destas espécies varia de acordo com as condições operacionais do sistema biológico.

Sob oxigenação, as bactérias degradam a matéria orgânica de acordo com a estequiometria das reações apresentadas nas equações 1 e 2 (ECKENFELDER,1999).

Oxidação e síntese:

$$COHNS + O_2 + nutrientes \xrightarrow{bactéria} CO_2 + NH_3 + C_5H_7NO_2 + subproduto\ s \quad \textbf{(1)}$$

(matéria orgânica) (novas células)

Respiração endógena:

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 \xrightarrow{bactéria} 5CO_2 + 2H_2O + NH_3 + energia \quad \textbf{(2)}$$

A remoção de matéria orgânica em processos aeróbios, procura produzir de modo intensivo, o processo de degradação dos poluentes que ocorre nos sistemas aquáticos naturais, não inteiramente comprometidos ou saturados (SANT'ANNA JR., 2010).

No reator biológico aeróbio e contínuo, o lodo ou biomassa mantida em suspensão promove a oxidação da matéria orgânica solúvel em presença de oxigênio.

Geralmente, na elaboração de projetos para o sistema de lodos ativados, a literatura tem reportado que é seguido como padrão nível de oxigênio dissolvido entre 0,5 – 2,0mg/L (SANT'ANNA JR., 2010).

2.2.1. Degradação de poluentes e nutrição microbiana

A população microbiana presente no lodo ativado é constituída de um consórcio de bactérias de várias espécies, que se aglomeram formando flocos microbianos mantidos em suspensão, promovendo a degradação dos poluentes orgânicos. Estes microrganismos

coexistem no sistema numa relação de simbiose, podendo ser benéficas para ambas ou para uma das partes.

O consórcio de bactérias presente nos sistemas de lodos ativados se constitui de bactérias heterotróficas, aquelas cuja fonte de energia é o carbono de origem orgânica, além de bactérias autotróficas, que necessitam de carbono inorgânico, na forma CO_2.

As bactérias heterotróficas são responsáveis por degradar a matéria orgânica presente no efluente, transformando-a em CO_2, novas células e subprodutos. Enquanto que as bactérias autotróficas necessitam da disponibilidade de dióxido de carbono no meio, para que possa iniciar suas transformações, como por exemplo, as bactérias nitrificantes (SANT'ANNA JR., 2010).

As células microbianas se constituem predominantemente de água, cuja percentagem na massa celular pode atingir até 90%. As substâncias encontradas nas células microbianas são formadas majoritariamente por quatro elementos químicos: C, O, H e N (SANT'ANNA JR., 2010).

Para a nutrição microbiana, os nutrientes podem ser classificados como macro e micro nutrientes, na primeira categoria estão C, O, H, N, P, S, K, Mg, Na, Ca, Fe. Na segunda categoria estão os chamados elementos traços, muito deles necessários à atuação de diversas enzimas e outras macromoléculas, tais como: Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, W, V, Zn (SANT'ANNA JR.,2010).

Em alguns processos de tratamento de efluentes pode ocorrer a necessidade de nutrientes importantes ao metabolismo bacteriano, como nitrogênio e fósforo, que deverão ser adicionados para promover a degradação eficiente da matéria orgânica.

Segundo Jordão & Pessôa (1995), tem sido usada a relação 100 DBO/5N/1P como necessária para manter um balanço adequado de matéria orgânica e nutrientes para o tratamento biológico.

A remoção dos poluentes ocorre primeiramente, pela adsorção nas superfícies dos flocos microbianos. De acordo com as características do poluente, ele poderá sofrer determinadas transformações (hidrólise e outras envolvendo enzimas catalíticas), e em seguida, poderão ser absorvidas pela população microbiana, e então metabolizadas (SANT'ANNA JR., 2010).

No interior das células, as moléculas absorvidas podem se inserir nas rotas de catabolismo, que geram energia para as atividades celulares ou nas rotas de anabolismo, responsáveis pela biossíntese das moléculas essenciais ao funcionamento da célula (SANT'ANNA JR., 2010).

A energia e as estruturas moleculares aproveitadas permitem a produção de novas células (biomassa), de CO_2 (CO_2 e metano no caso dos processos anaeróbios) e a ocorrência

de pequeno acúmulo de produtos de metabolismo na fase aquosa. No caso dos processos aeróbios é necessário o consumo de oxigênio para suprir as necessidades do consórcio microbiano (SANT'ANNA JR., 2010).

Portanto, a degradação aeróbia pode ser conceituada como um processo de respiração aeróbia, na qual as moléculas de substrato são oxidadas a CO_2 utilizando-se o oxigênio molecular como receptor ou aceptor final de elétrons.

2.2.2. Parâmetros Operacionais

No estudo do modelo dos sistemas de lodos ativados, alguns parâmetros operacionais são constantemente investigados para se obter a máxima eficiência na remoção de poluentes. Segundo Van Haandel (1999), estes parâmetros de projetos 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. Alguns destes parâmetros foram descritos a seguir:

- Idade do lodo (θ_c): é considerado um parâmetro operacional de grande importância, uma variável fundamental para o processo, representando o tempo de retenção celular no reator. Este parâmetro indica o tempo médio de permanência de lodo no sistema e é definido como a razão entre a massa de lodo presente no sistema e a massa descarregada diariamente.

De acordo com SANT'ANNA JR (2010), a idade do lodo pode ser definida segundo a equação 3:

$$\theta_c = \frac{m_v}{w'} \qquad (3)$$

Onde: mr é a massa de lodo presente no reator e w' é a massa de lodo biológico retirada do reator por unidade de tempo. Num sistema no estado estacionário, a idade do lodo se mantém constante: a quantidade de sólidos retirados do sistema é igual à quantidade produzida (VON SPERLING, 1996).

- Relação Alimento/Microrganismos: A relação A/M é expressa pela equação e é a relação entre o alimento (substrato) presente no esgoto afluente, e os microrganismos no tanque de aeração (SSVTA). Segundo VON SPERLING (1997), recomenda-se que

esta relação, seja mantida para lodos ativados, no intervalo de 0,07 a 1,1 kg DBO5. kg $SSV^{-1}.d^{-1}$.

$$\frac{A}{M} = \frac{Q\left(m^3 \cdot d^{-1}\right) \times S_O\left(mgDBO_5 \cdot L^{-1}\right)}{Volume\,\mathrm{Re}ator\left(m^3\right) \times X\left(mgSSV \cdot L^{-1}\right)} = \frac{kgDBO_5}{kgSSV \cdot d} \qquad (4)$$

- Tempo de Retenção Hidráulica (TRH): o tempo de retenção hidráulica (TRH) é definido 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, tendo-se segundo VON SPERLING (1997):

Tempo de retenção hidráulica (TRH) do efluente=

$$= \frac{volume\ de\ líquido\ no\ reator}{volume\ de\ líquido\ retirado\ do\ reator\ \ por\ unidade\ de\ tempo} \quad \textbf{(dia)} \qquad (5)$$

Ou seja:

$$TRH = \frac{V}{Q} \qquad (6)$$

- Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos em suspensão são divididos em duas categorias: sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos fixos. Os sólidos voláteis (SSV) estão associados ao material particulado de origem orgânica, pois volatilizam entre 500-550°C. Os sólidos fixos (SSF) estão associados ao material particulado inorgânico

A razão SSV/SST fornece indicação a respeito a respeito do conteúdo orgânico do material sólido e, para o caso dos lodos biológicos, é muito usado como indicativo do grau de mineralização desse material (SANT'ANNA JR., 2010).

O tratamento biológico para remoção da matéria orgânica se constitui também de algumas variantes do processo de lodos ativados, relacionadas às condições operacionais utilizadas no processo, tais como aeração prolongada, convencional, forte carga. A Tabela 2 mostra as características operacionais de algumas variantes do processo de lodos ativados.

Tabela 2- Características operacionais do processo de lodos ativados (Fonte: Adaptado de JORDÃO & PESSÔA, 1995).

Parâmetro/Processo	Aeração prolongada	Convencional	Forte Carga
A/M ($kgDBO_5/kgSSV.d$)	0,05-0,15	0,2-0,5	1-5
TRH(h)	18-24	3-8	1-2
Xe (mgSSV/L)	3000-6000	2000-4000	1500-3000
Consumo específico de oxigênio ($kgO_2/kgDBO_5$ rem.)	1,3-2	0,8-1,2	0,4-0,8
Idade do Lodo (θ_c) (dias)	20-30	5-15	5-10
Remoção de DBO_5(%)	>90	80-95	50-70
Nitrificação	Avançada	Iniciada	Nula
Razão de recirculação	0,1-1,5	0,2-0,8	0,5-3

2.2.3. Flocos microbianos

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.

Segundo EIKELBOOM (2000), 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. Como conseqüência, tem-se a fragmentação dos flocos, a uma ruptura da rede filamentosa e a diminuição do tamanho médio dos flocos (WISNIEWSKI, 1996). 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 2 ilustra um desenho esquemático de um floco microbiano.

Figura 2: Esquema de um floco microbiano. Fonte: Von Sperling (1996).

2.2.4. Aeração

Em tratamentos biológicos de efluentes, parte dos compostos orgânicos contidos no efluente bruto a ser tratado é convertida em novas células, enquanto, parte destes compostos é convertida a dióxido de carbono com o consumo de oxigênio.

A promoção da aeração no biorreator deverá garantir que o oxigênio dissolvido encontre-se em concentração suficiente para a oxidação da matéria orgânica carbonácea, para permitir a respiração endógena e fornecer energia para a síntese bacteriana. No caso do sistema apresentar condições adequadas para a remoção de amônia presente no meio líquido a ser tratado, a aeração também deverá garantir a condução de processos de nitrificação. Além destes, a aeração promovida no interior do tanque (biorreator), também deverá gerar a turbulência necessária para manter os sólidos em suspensão.

2.2.5. Nitrificação

O material nitrogenado em águas residuárias se compõe principalmente de nitrogênio amoniacal (gasoso, NH_3/ NH_4^+) e nitrogênio orgânico (uréia, aminoácidos e outras substâncias orgânicas com o grupo amino). Podem ocorrer traços de formas oxidadas de nitrito e nitrato. O nitrogênio orgânico pode ser convertido quimicamente para amônia por um dos processos que ocorrem no sistema de lodo ativado, conhecido como amonificação, como mostrada na

equação 7 (Van Haandel, 1999). A soma das concentrações de nitrogênio orgânico e o amoniacal é chamada Nitrogênio Total de Kjeldahl.

$$R\text{-}NH_2 + H_2O + H^+ \rightarrow ROH + NH_4^+ \quad (7)$$

Outros processos envolvendo o nitrogênio que ocorrem num sistema biológico podem ser a nitrificação e desnitrificação. Na nitrificação ocorre a oxidação biológica da amônia em duas etapas, pela ação bioquímica de bactérias aeróbias. Na primeira etapa, a amônia é convertida em nitrito pelas bactérias do gênero *Nitrossomonas*, e na etapa posterior, o nitrito é convertido em nitrato, por bactérias do gênero *Nitrobacter.* Na desnitrificação ocorre a conversão de nitrato para nitrogênio molecular, pela redução biológica (VAN HAANDEL, 1999). As Equações (8) a (10) mostram as etapas de nitrificação.

$$NH_4^+ + 3/2\ O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ + \text{novas células (}\textit{Nitrossomonas sp.}\text{)} \quad (8)$$

$$NO_2^- + ½\ O_2 \rightarrow NO_3^- + \text{novas células (}\textit{Nitrobacter sp.}\text{)} \quad (9)$$

$$NH_4^+ + 2\ O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$$

$$6\ NO_3^- + 5CH_3OH \rightarrow 3\ N_2\uparrow + 5\ CO_2 + 7\ H_2O + 6OH^- \quad (10)$$

Nas reações de conversão de nitrogênio orgânico até a produção de nitrogênio molecular há consumo e produção de alcalinidade, parâmetro expresso em mg/L de $CaCO_3$. Na amonificação, há produção de 50g por mol de amônia, na nitrificação há um consumo de alcalinidade de 100g de $CaCO_3$ por mol de nitrogênio e na desnitrificação, produz-se 50 g de $CaCO_3$ por mol de N (Van Haandel,1999). Sendo assim, a falta de alcalinidade no meio pode prejudicar as etapas do processo que necessitam do consumo deste teor alcalino, como a nitrificação.

De acordo com a estequiometria das equações (8) e (9), verifica-se que há uma demanda de oxigênio para que as oxidações possam realizar-se, assim, a Agência Americana de Proteção Ambiental (1975) propôs o consumo de 4,2g O_2/g de nitrogênio oxidado, baseando-se na equação estequiométrica global de oxidação do nitrogênio amoniacal, como mostrado na equação 11 (Furlan, 1997).

$$NH_4^+ + 1{,}83\ O_2 + 1{,}98\ HCO_3^- \rightarrow 0{,}21\ C_5H_7O_2 + 0{,}98\ NO_3^- + 0{,}041H_2 + 1{,}88H_2CO_3 \quad (11)$$

A equação 11 mostra a formação de CO_2 derivada do consumo de alcalinidade, o que provoca a diminuição do pH do meio. Segundo Van Haandel (1999), para valores de pH menores ou igual a 6, os microrganismos presentes na nitrificação *Nitrossomonas* e *Nitrobacter*

têm suas atividade metabólicas afetadas. Então, para assegurar o desenvolvimento estável e eficiente da nitrificação é preciso que se mantenha em pH próximo da neutralidade.

Portanto, é necessário controlar o pH utilizando substância que forneçam fornecendo alcalinidade necessária ao meio. A utilização de carbonato de cálcio como alcalinizante pode também servir de fonte de carbono inorgânico para as bactérias autotróficas nitrificantes (FURLAN, 1997). Segundo Eckenfelder (1999), pela estequiometria da reação, cada grama de nitrogênio oxidado, 4,5g de O_2 são consumidos e 7,14 gramas de alcalinidade (como $CaCO_3$) são consumidos. Teores baixos de oxigênio dissolvido afetam a taxa de nitrificação, assim, são recomendados níveis acima de 2,0mg/L para obter a taxa máxima de nitrificação (Furlan,1997).

A temperatura é um fator bastante discutido no processo de nitrificação, pois influencia diretamente no crescimento das bactérias nitrificantes, afetando consequentemente a taxa de nitrificação. Gerardi (2002) cita que a faixa ótima de temperatura está compreendida entre 28°C e 32°C, e em temperaturas abaixo de 5°C e acima de 45°C, a nitrificação é cessada.

Tabela 3. Limite de Concentração inibitória para alguns compostos inorgânicos. (Fonte: Adaptado de Gerardi, 2002)

Compostos Inorgânicos	**Concentração mg/L**
Cromo (Hexavalente)	0,25
Cromo (Trivalente)	0,05
Cobre	0,35
Cianeto	0,50
Mercúrio	0,25
Níquel	0,25
Prata	0,25
Sulfato	500
Zinco	0,30

O processo de nitrificação pode ser dificultado também pela inibição das atividades das bactérias *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* na presença de vários compostos orgânicos e inorgânicos. Primeiramente, as bactérias nitrificantes podem ser inibidas por concentração relativamente baixas de amônia livre produzida a partir de íons amônio num pH elevado no interior do tanque de aeração, e também pela presença de ácido nitroso livre, vindo de íons nitrito em baixo valor de pH (VAN HAANDEL, 1999). Além disso, outros inibidores também são citados por Gerardi (2002), como mostrados nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 4. Limite de concentração inibitória para alguns compostos orgânicos. (Fonte: Adaptado de Gerardi, 2002)

Compostos Orgânicos	Concentração mg/L
Álcool Alil	20,0
Anilina	8,0
Clorofórmio	18,0
Mercaptobenzenotiazol	3,0
Fenol	6,0
Escatol	7,0
Tioacetamida	0,5
Tioréia	0,1

Tabela 5. Compostos orgânicos responsáveis pela inibição da nitrificação. (Fonte: Santiago et al, 1997).

Compostos Orgânicos	Concentração* (mg/L)
Acetona	2.000
Sulfeto de Carbono	38
Clorofórmio	18
Etanol	2.400
Fenol	5,6
Etilenodiamina	17
Hexaetilenodiamina	85
Anilina	<1
Monoetilenodiamina (MEA)	<200

*concentração do composto que resulta no mínimo em 50% de inibição

Além de todos os fatores que implicam na nitrificação alguns estudos mostram que o aumento da idade do lodo (tempo de retenção celular), pode ser uma alternativa de melhorar o processo de nitrificação. Van Handeel e Marais (1999) indicam que a etapa fundamental do processo de nitrificação baseia-se na taxa de crescimento de bactérias *Nitrosomonas*. Assim, acompanharam a taxa de crescimento destas bactérias em unidades de lodos ativados, verificando que a diminuição da taxa de crescimento era proporcional à redução idade do lodo, até certo momento em que o crescimento foi nulo, cessando todo o processo de conversão do nitrogênio.

2.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Desde a antiguidade já se conhece o uso do carvão ativado, pela sua propriedade adsortiva. No antigo Egito, 1600 a.C., o carvão ativado era utilizado na purificação de óleos e para aplicações medicinais. No Japão, foi encontrado num velho santuário, construído no século XIII, um poço para a água subterrânea equipado com um filtro de carvão vegetal no fundo (SUZUKI, 1990).

Apesar da capacidade de purificação do carvão ativado ser conhecida a milhares de anos atrás, a primeira aplicação comercial é registrada no final do século XVIII na indústria da cana-de-açúcar. A descoberta da propriedade descolorante do carvão levou à intensificação do uso do carvão nas refinarias de açúcar e deu início à industrialização e comercialização do carvão ativado (MASSCHELEIN, 1992).

O primeiro registro do uso de carvão ativado para fins de tratamento de água é datado de 1910, com a instalação de um filtro de carvão ativado (à base de lignita) para remoção de subprodutos do cloro na água do município de Reading na Inglaterra. E mais tarde, a Alemanha, Holanda, Dinamarca e Estado Unidos também passaram a utilizar a filtração em carvão ativado granular em suas instalações de tratamento de águas (MASSCHELEIN, 1992).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades (CLAUDINO, 2000), como mostrado na Figura 3.

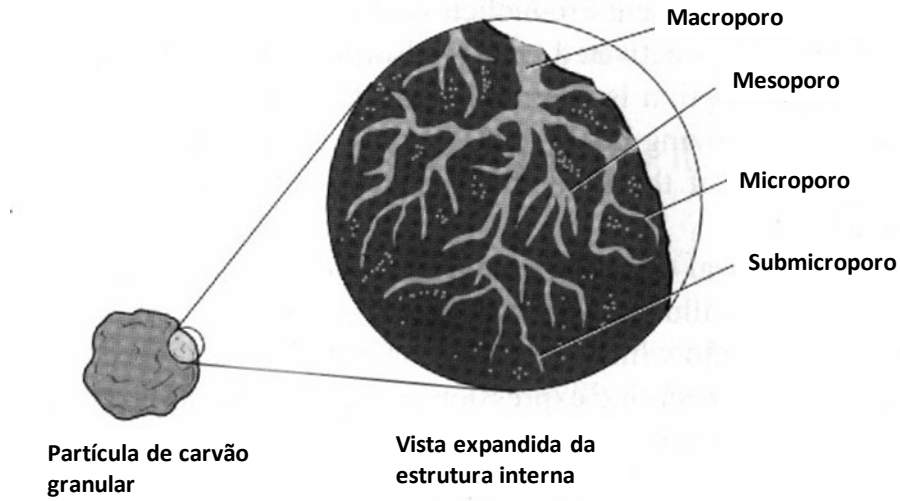


Figura 3. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de carvão ativado.
Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003).

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).

No Brasil, predominantemente, empregam-se carvão de origem vegetal, madeira, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

2.3.1 Fenômeno de Adsorção

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, há a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra, a qual é chamada de adsorção. 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 (CIOLA, 1981).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo com redução da energia livre superficial ($\Delta G°$), redução da desordem do sistema, já que as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade, havendo portanto, diminuição da entropia ($\Delta S°$) (CIOLA, 1981).

De acordo com Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:

$$A + B \Leftrightarrow A.B \qquad (12)$$

onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas, tais como: ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de London ou Van Der Waals.

Segundo Homem (2001), quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Walls que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas.

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisiosorção e a adsorção química ou quimiosorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

Segundo Vizcarra (2003), a adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiosorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (DROGUETT, 1983 apud VIZCARRA, 2003).

Entretanto, a quimiosorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT,1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física.

Tabela 6 mostra algumas diferenças entre as adsorções química e física.

Tabela 6. Diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção. Fonte: Mc Cash (2001) e Ruthven (1984).

	Adsorção Química	**Adsorção Física**
Tipo de Forças atuantes	Forças de Van der Waals	Forças Comparáveis às ligações químicas
Calor de Adsorção (ΔH_{ads})	~ 40 – 1000 kJ/mol	~ 40 – 10 kJ/mol
Cinética de Ativação	Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato.
Número de Camadas	Monocamada	Multicamada
Reatividade Química	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato	Pequenas mudanças

2.3.2. Propriedades do Carvão Ativado

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (VIZCARRA, 2003).

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2007).

De acordo com a adsorção, a IUPAC estabelece classificação em relação à dimensão de poros para um adsorvente, como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Classificação da porosidade, segundo a IUPAC. Fonte: Gregg (1982)

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	< 2 nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	2 - 50nm	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	> 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Segundo Claudino (2007), o desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são

determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor

A caracterização textural do carvão tem importante função na aplicação deste como material adsorvente em sistemas de tratamento de águas, efluentes industriais, corantes e entre outros. Para melhor desempenho de um processo utilizando carvão ativado é necessário conhecer as características morfológicas, tais como volume e diâmetro de poros, área superficial disponível para o adsorvato, grupos funcionais alojados na superfície, teor de impurezas minerais, entre outros.

Alguns parâmetros de caracterização também são avaliados nos carvões ativados:

- Número de Iodo – A molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido a seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27nm) permitindo a penetração em microporos, os quais possuem diâmetros menores que 2 nm (BAÇAOUI et al.,2001). Dessa forma, o número de iodo é muitas vezes usado como um índice representativo da adsorção de compostos de baixa massa molar.
- Azul de Metileno – Avalia a mesoporosidade do carvão ativado, já que as moléculas de azul de metileno são facilmente adsorvidas em mesoporos (MASSCHELEIN, 1992).
- O número de fenol é usado como um índice da habilidade do carvão em remover compostos que conferem sabor e odor (MASSCHELEIN, 1992).
- O número de melaço está relacionado à habilidade do carvão em adsorver substâncias de alta massa molar (ECKENFELDER, 1999).

2.3.3. Capacidade de Adsorção: As Isotermas

A capacidade teórica de adsorção do carvão para um contaminante específico pode ser determinada pelo cálculo da sua isoterma de adsorção nos testes em batelada.

A isoterma de adsorção é a relação entre a razão da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (qe) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (Ce), sob temperatura constante.

Normalmente, a isoterma de adsorção é determinada pra um único composto, mas também pode ser determinada para misturas heterogêneas de compostos usando um grupo de parâmetros tais como: carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), halogênios orgânicos dissolvidos (HOD), absorvância em UV e fluorescência como uma medida da concentração total de substâncias que estão presentes. A mistura é tratada com um único composto na equação da isoterma (SNOEYINK,1990).

As equações de Freundlich e de Langmuir são os dois modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio da adsorção.

O modelo da Isoterma de Freundlich é representada pela equação 13 e sua forma linearizada pela equação 14.

$$q_e = K_f C_e^{\,1/n} \quad (13)$$

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_f \quad (14)$$

Onde qe é expressa em unidade de massa de adsorvato/massa de adsorvente ou moles de adsorvato/massa de adsorvente, Ce é expresso em unidade de massa/volume e, Kf e n são constantes experimentais. A constante Kf está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e 1/n é função da força de ligação da adsorção (ECKENFELDER, 1999).

Para a maioria dos carvões, o valor de 1/n está entre 0,3 e 0,7. A adsorção de substâncias é considerada menos eficiente se n for menor que 1,0 ou 1/n maior do que 1,0 (MASSCHELEIN, 1992).

A isoterma de Freundlich é usualmente utilizada para descrever o fenômeno de adsorção envolvendo aplicações de efluentes industriais (ECKENFELDER, 1999). Normalmente, existe uma diminuição na capacidade de adsorção dos compostos individuais numa solução de vários componentes, mas a capacidade de adsorção total do adsorvente pode ser maior do que a capacidade de adsorção com apenas um composto. A magnitude da inibição devido à competição dos adsorvatos está relacionada com o tamanho das moléculas sendo adsorvidas, sua afinidade de adsorção, e sua concentração relativa (ECKENFELDER, 1999 e METCALF & EDDY, 2003).

Outro modelo de isoterma de adsorção é o de Langmuir. Esse modelo foi deduzido com base na cinética de adsorção, e considera que as moléculas adsorvidas se aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, e em cada sítio é possível acomodar apenas uma molécula adsorvida. Considera ainda que, a energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras espécies adsorvidas nos sítios vizinhos. (ECKENFELDER, 1999 e METCALF & EDDY, 2003).

O modelo proposto por Langmuir leva em conta o equilíbrio dinâmico entre as moléculas, e cita que a velocidade de adsorção (recobrimento da camada superficial) é igual à velocidade de dessorção (número de moléculas que deixam a superfície por unidade de tempo) quando é atingido o equilíbrio de concentração entre o adsorvente e adsorvato (CIOLA, 1981).

As equações do modelo de Langmuir são expressas pelas equações 15 e 16.

$$q_e = \frac{q_{máx} b C_e}{1 + b C_e} \quad (15)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} b C_e} + \frac{1}{q_{máx}} \quad (16)$$

A constante $q_{máx}$ corresponde à concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de q_e, enquanto b é a constante relacionada à energia de adsorção (MASSCHELEIN, 1992).

A equação de Langmuir muitas vezes não descreve os dados de adsorção tão precisamente quanto à equação de Freundlich. Os valores de qmáx e b determinados experimentalmente muitas vezes não são constantes, possivelmente por causa da natureza heterogênea da superfície do adsorvente (o modelo assume que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea (SNOEYINK, 1990).

A equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) também é utilizada no estudo do equilíbrio de adsorção. Esta equação detalha o fenômeno da adsorção física e ela é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisadores (CIOLA, 1981).

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção agrupadas em 5 tipos, representando a classificação proposta por Brunauer, Emmet e Teller (classificação BET). Esta classificação foi proposta considerando as isotermas resultantes da adsorção entre um sólido como adsorvente e um gás como adsorvato.

A classificação de acordo com as isotermas apresentadas está relacionada diretamente às características do adsorvato. Assim, o comportamento obtido na isoterma de adsorção é específico para as fases envolvidas.

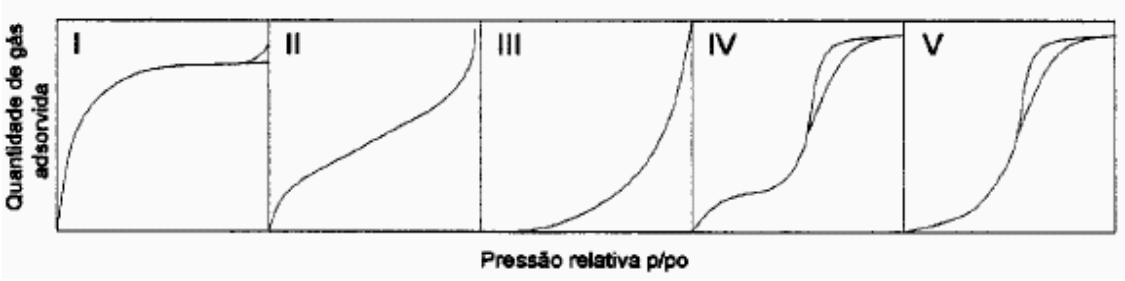


Figura 4. Isotermas de Adsorção classificadas de acordo com Brunauer, Emmet e Teller. (Fonte: Ciola, 1981)

A seguir serão discutidas as características das isotermas classificados por BET e encontradas na prática.

- ***Isotermas do tipo I*** – Segundo Ruthven (1984), este comportamento aplica-se tipicamente a sólidos microporosos, ou seja, estão associadas à adsorção em microporos, nos quais o

tamanho do poro não *é* muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato. Portanto, este tipo de adsorção é limitada pela rápida saturação dos microporos.

- ***Isotermas do tipo II*** - São geralmente observadas em adsorventes que apresentam tamanho de poros maiores que o volume médio das moléculas a serem adsorvidas. Nestes sistemas, com predominância da adsorção física, ocorre uma adsorção continua com aumento progressivo das camadas adsorvidas, denominado como adsorção de multicamadas, o que também leva à condensação capilar. O ponto de inflexão ou joelho da ocorre quando a primeira camada de cobertura (monocamada) ficar coberta (RUTHVEN,1984).

- **Isotermas do *Tipo III* –** Segundo Ciola (1981), conforme a adsorção procede, a adsorção tradicional é facilitada porque a interação do adsorvato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

- ***Isotermas do tipo IV*** - Sugerem a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, a primeira corresponde à cobertura de uma monocamada e a segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar. O diâmetro do poro neste caso *é* maior que o diâmetro das moléculas do adsorvato (RUTHVEN, 1984).

- ***Isotermas do tipo V*** – Resultam quando existe pouca interação entre o adsorvato e o adsorvente (CIOLA, 1981). Enquanto que Ruthven (1984) cita que este perfil é observado quando os efeitos de atração intermolecular são grandes. Depois da primeira camada adsorvida, ocorre a adsorção rápida de outras camadas.

Uma outra forma de classificar as isotermas de adsorção é proposta por Weber e Chakravorti (1974), que, a uma dada temperatura, também relaciona o equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e sua concentração nas partículas do adsorvente. Entretanto, nesta classificação a adsorção é considerada em meio líquido. A adsorção pode ter tanto caráter físico quanto químico e a sua classificação é indicada pela forma gráfica da isoterma, conforme representado na Figura 5.

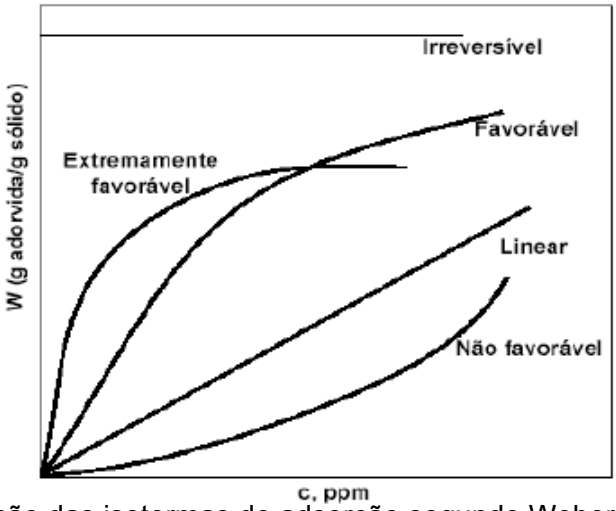


Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção segundo Weber e Chakravorti (1974).

A isoterma do tipo linear apresentada na Figura 5 representa uma proporcionalidade direta da massa do adsorvato retida no adsorvente (W) e a concentração (c) deste na solução. Desta maneira, quanto maior for a concentração do adsorvato, maior será a adsorção. As isotermas convexas são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvato em solução. As isotermas côncavas não são favoráveis, pois indicam a situação oposta. As isotermas do tipo irreversível indicam a formação de uma ligação estável entre adsorvente-adsorvato, mesmo a baixas concentrações de adsorvato em solução, impedindo a adsorção posterior ou dessorção do adsorvato.

Há uma classificação para o fenômeno da histerese, característica resultante da curva de adsorção-dessorção obtida no ensaio de isotermas. Cada tipo de histerese está relacionado à forma do mesoporo envolvido: Histerese do tipo A representa mesoporos da forma cilíndrica. Histerese do tipo B está relacionada com mesoporos tipo fenda. Histerese do tipo C ou D representam mesoporos em forma cônica e ou de cunha. Finalmente, histerese do tipo E está relacionada com mesoporos em formato de garrafa.

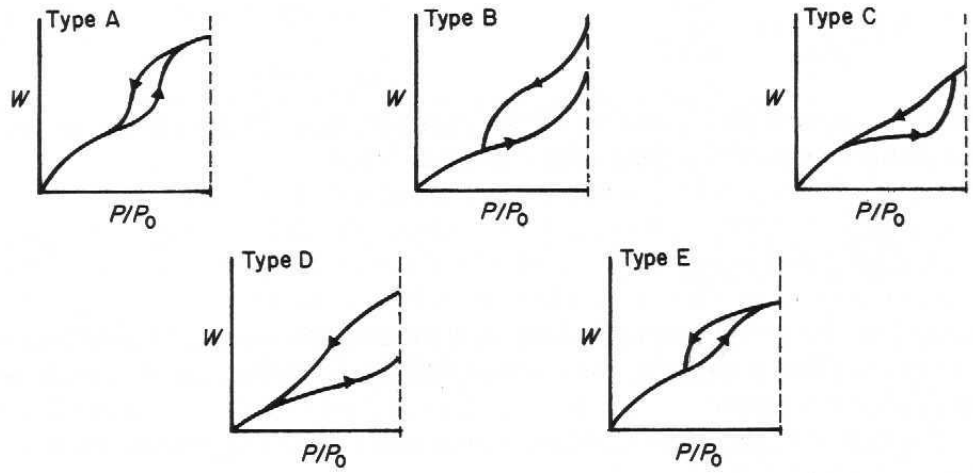


Figura 6: Tipos de histerese nas curvas de adsorção. Fonte: Juhola & Wiig (1949) *apud* Claudino (2007).

A classificação do tipo da isoterma, juntamente com outras informações relacionadas às características do adsorvente e do adsorvato, podem auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos e na melhoria da eficiência do processo.

2.3.4. Aplicações do Carvão Ativado

O carvão ativado pode ser aplicado sob a forma pulverizada (carvão ativado em pó - CAP) ou carvão ativado granular (CAG).

O carvão ativado Granular (CAG) é geralmente usado sob a forma de meios filtrantes em tanques ou filtros através dos quais a água passa. Quando o CAG é utilizado no tratamento, a superfície dentro dos poros vai gradualmente sendo coberta com moléculas químicas, até que o carvão não seja capaz de adsorver novas moléculas. Nesse ponto, o carvão deve ser retirado, reativado ou substituído por um novo, virgem ou fresco (BRADY, 1997).

Existem três opções básicas de localização do CAG no tratamento convencional de água, são elas: o pré-tratamento, onde o CAG é colocado antes da filtração do tratamento convencional; a pós-filtração, em que o CAG é implantado depois da filtração convencional; e a filtração/adsorção, que é um processo combinado de filtração convencional com CAG (BRADY, 1997).

A opção mais usual é a pós-filtração, em que a água já tratada passa pelo CAG apenas para remover os compostos orgânicos dissolvidos (SILVA, 2005).

A regeneração do CAG envolve dois processos consecutivos: a dessorção da matéria aderida no carvão e a reativação, restaurando, ao máximo possível, a superfície interna e a estrutura dos poros do carvão. A regeneração do carvão pode ser biológica, química ou térmica (MASSCHELEIN, 1992).

A regeneração biológica ocorre sob condições aeróbias, nas quais as bactérias são capazes de mineralizar a matéria orgânica adsorvida no carvão. A regeneração química se dá por várias lavagens do carvão com soluções efluentes específicas para cada tipo de adsorvato. No método de regeneração térmica, a água e os orgânicos voláteis são evaporados e a matéria orgânica remanescente é carbonizada (MASSCHELEIN, 1992).

Solisio (2000) estudou a remoção de micropoluentes organoclorados, altamente tóxicos, persistentes e bioacumulativos, utilizando adsorção em colunas de carvão ativado granular. Na primeira etapa, o carvão utilizado foi o Filtrasorb-400, de origem americana (EUA), testado em testes de jarros com o efluente vindo da planta industrial devidamente conservado. Neste estudo, foi verificado que o CAG foi eficiente na remoção dos organoclorados alifáticos e aromáticos utilizando baixo tempo de contato no ensaio. Estes testes preliminares permitiram o desenvolvimento de um projeto para o tratamento de efluente industrial de uma planta para cargas de 60 a 90m^3/h.

A principal diferença do carvão ativado em pó para o carvão ativado granular é o tamanho da partícula do material. O CAP possui partículas com no máximo 100 μm de tamanho (SNOEYINK, 1990).

O CAP é adicionado à água, misturado por um período de tempo e depois removido. A adsorção de moléculas ocorre enquanto está em contato com a água. O CAP é em geral facilmente adicionado ao processo de tratamento convencional e pode ser removido com o

floco na descarga de lodo do decantador ou durante a lavagem do meio filtrante (BRADY, 1997).

Müller et al (2009) utilizaram o carvão ativado em pó para remoção de microcistina, toxina liberada pela cianobactéria Microcystis aeruginosa, em águas de abastecimento público. Neste estudo foram utilizados 5 tipos de carvão ativado em pó, sendo 2 de madeira (MAD 1 e MAD 2), 1 de casca de coco, 1 de osso e 1 de antracito. Os carvões foram caracterizados de acordo com sua granulometria, índico de iodo e área superficial. Foram levantadas isotermas de adsorção para cada carvão em contato com uma solução contendo concentração conhecida da toxina bacteriana. O carvão que apresentou maior capacidade adsortiva à microcistina foi um dos carvões produzido a partir de madeira, MAD1, apresentando em solução mínimo residual de microcistina.

Attia *et al (*2004) estudaram a remoção de corantes ácidos utilizando carvão ativado em pó comercial após tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 600ºC por duas horas. Foram realizadas isotermas de adsorção com os carvões sem tratamento e com tratamento térmico, através do contato de 0,1g do carvão ativado com soluções em diferentes concentrações de corantes por 48 horas em temperatura constante, sob agitação. A concentração final foi verificada pela medida da absorvância. Neste estudo, foi encontrado que o tratamento térmico provocou pequenas mudanças na porosidade do carvão e na área superficial e redução dos sítios ácidos na superfície do carvão. Diante destes resultados, verificou-se que a capacidade de adsorção dos corantes ácidos diminuiu após o tratamento, devido principalmente à modificação dos grupos ácidos de superfície.

2.4. PROCESSO PACT® (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT)

O processo “PACT” (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT) foi desenvolvido pela DuPont no princípio dos anos 70. Esse processo combina o uso do CAP com o processo de lodos ativados, onde o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. Uma vantagem desse processo é que o mesmo pode ser integrado ao sistema de lodos ativado já existente, com um custo relativamente baixo (ECKENFELDER, 1999).

A adição de CAP confere várias vantagens ao processo, tais como (ECKENFELDER, 1999, METCALF, & EDDY, 2003, SHER et al, 2000).

- estabilidade do sistema durante choques de carga;
- redução dos poluentes refratários prioritários;
- remoção de cor, odor e amônia;
- melhora a sedimentabilidade do lodo;
- reduzir ou eliminar essa inibição biológica

Em experimentos em escala de bancada, utilizando efluente da DuPont Chambers Works como alimentação, Flynn & Barry (1976) concluíram que o processo PACT mostrou-se superior ao processo convencional de lodos ativados precedido por adsorção em colunas de carvão ativado granular como pré-tratamento em termos de DBO, carbono orgânico total (COT) e remoção de cor. Os autores também observaram que este efluente obtido com processo PACT possuía maior qualidade quando comparado com o convencional sistema de lodos ativados seguido por tratamento terciário em colunas de CAG.

DeWalle e Chian (1977) reportaram que o processo PACT mostrou maior estabilidade para choques de carga de substâncias tóxicas, melhor separação sólido-líquido, baixa concentração de sólidos suspensos no efluente tratado.

O estudo de Nayar e Sylvester (1978) mostrou a estabilidade do processo PACT para choques de carga de fenol e melhor controle do sistema.

Algumas razões citadas para essas vantagens apresentadas pelo processo PACT incluem a biodegradação adicional de orgânicos devido à diminuição da toxicidade ou da inibição devido à adsorção pelo carvão; a degradação de substâncias normalmente não biodegradáveis devido ao aumento do tempo de exposição à biomassa pela adsorção no carvão. O carvão com a substância adsorvida permanece no sistema o tempo relativo à idade do lodo, enquanto na ausência do CAP, a substância permanece no sistema por apenas o TRH. Desse modo, a idade do lodo afeta a eficiência do CAP, sendo que para lodos de maior idade, a remoção de orgânicos por unidade de carvão é aumentada (ECKENFELDER, 1999, METCALF & EDDY, 1991).

Meidl (1997) cita como uma das vantagens do processo PACT é o controle da remoção de matéria orgânica pelo ajuste da dose de carvão adicionada no reator. Segundo ele, a biomassa contendo carvão e a idade do lodo são diretamente proporcionais, pois o descarte diário para manter a idade do lodo é constituído de partículas de carvão aglomeradas aos flocos microbianos, o que diminui a concentração acumulada no reator. Assim, de acordo com um balanço de massas realizado para o biorreator contendo carvão ativado, a relação entre a idade do lodo e a biomassa com carvão se dá pela equação 17.

$$Xca = \frac{Xci \times IL}{TRH} \qquad (17)$$

Onde Xca= concentração de carvão no interior do reator; Xci = reposição de carvão (por volume de efluente); IL= idade do lodo e TRH= tempo de retenção hidráulica.

Existem diferentes argumentos sobre o mecanismo do CAP intensificar o processo de lodos ativados. Pesquisas relatam que existe um efeito sinérgico aparente. Foi especulado que o sinergismo pode estimular a atividade biológica e/ou a bioregeneração da capacidade de

adsorção do carvão ativado. Por outro lado, algumas pesquisas defendem que o incremento observado resulta basicamente da combinação da degradação biológica causada pelo lodo ativado e a adsorção física pelo carvão ativado (ÇEÇEN, 1994, BORNHARDT et al.,1997 apud COSTA et al, 2003). A bioregeneração pode ser definida como a renovação da capacidade de adsorção do carvão ativado pela ação de microrganismos. O mecanismo para explicar o incremento na atividade biológica inclui a alteração da população microbiana e/ou a proteção dos microrganismos pela adsorção de compostos tóxicos (SHER et al, 2000 apud COSTA et al, 2003).

2.4.1. Alguns trabalhos utilizando o processo PACT®

Stenstrom (1984) utilizou o processo de adição de carvão ativado em pó ao sistema de lodos ativados, para avaliar a melhora no processo de nitrificação no tratamento do efluente de refinaria e concluiu que o CAP aumenta a nitrificação devido à adsorção de compostos tóxicos. Os resultados obtidos experimentalmente pelo autor excluem quaisquer melhorias significativas a partir de outras teorias, como a ocorrência de superfícies preferenciais ou maior bioatividade.

O processo PACT® também apresentou bom desempenho quando utilizado para tratar o efluente de uma indústria química que se caracteriza pela composição química complexa, alta salinidade, elevada temperatura e toxicidade (COSTA et al, 2003) . O processo PACT foi investigado (TRH de 20h a 35°C), alcançando elevadas remoções de COD e DQO (85%) e de $N\text{-}NH_4$+(90%), além de permitir uma maior estabilidade à operação do sistema.

O processo PACT vem sendo utilizado internacionalmente por diversas empresas: DuPont, General Electric, Nalco, BPOil, entre outras (ZIMPRO SYSTEMS). A Tabela 8 apresenta resultados referentes aos efluentes de algumas destas empresas.

Tabela 8. Resultado do Desempenho do sistema PACT® para efluentes contendo compostos orgânicos, assim como os valores recomendados de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA). (Fonte: Adaptado de Siemens Water Technologies).

Compostos (todos os valores em microgramas/litro)	**Desempenho com PACT®**		**EPA**
	Afluente	**Efluente**	
Acrilonitrila	11700	-	96
Benzeno	290	1	37

Tetracloreto de Carbono	860	1	18
Clorobenzeno	31	5	15
1,2,4Ttriclorobenzeno	210	0,21	68
2-clororofenol	31,9	0,05	31
2,4diclorofenol	19	1,33	39

Para todos os compostos citados na tabela, foi verificado que o processo PACT® mostrou-se eficiente na remoção dos poluentes oriundos dos processos industriais, pois os valores pós-tratamento foram reduzidos alcançando valores menores do que os recomendados pela EPA.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de remoção de poluentes para efluentes de refinaria utilizando o processo PACT®, assim como os valores recomendados de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA).

Tabela 9. Resultados do desempenho do processo PACT® aplicado a efluentes de refinaria. (Fonte: Adaptado de Siemens Water Technologies)

Desempenho do Tratamento PACT®	**Afluente**	**Efluente**
DQO (mg/L)	616	129
DBO_5 (mg/L)	149	<6
Sólidos Suspensos (mg/L)	31	7
N-NH3 (mg/L)	16,1	<1
Cianeto (mg/L)	4,78	0,154
Fenol (mg/L)	9,55	0,053
Óleos e Graxas (mg/L)	14,8	0,7

Para os efluentes de refinaria, foi possível também observar um bom desempenho do processo PACT®, visto que os parâmetros mostrados na tabela 8 apresentaram valores bastante reduzidos após o tratamento.

Diante destas informações sobre desempenho do processo PACT® para rejeitos industriais quanto à remoção de poluentes, e os resultados mostrados anteriormente relacionados à estabilidade do sistema, melhora da nitrificação e baixo custo, verifica-se que o processo em questão possui eficácia em enquadrar efluentes para descarte ou ainda, para reúso em processos industriais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Efluente Industrial Utilizado

Este estudo foi realizado com os efluentes provenientes de processos de refino de petróleo, também denominados comumente de correntes, oriundos de uma refinaria localizada no Estado do Rio de Janeiro. Ao longo do trabalho, foram utilizados três tipos de efluentes, como descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Origem e utilização dos efluentes utilizados neste estudo.

Efluente (Correntes)	Processo Industrial de Origem	Etapa do Estudo onde foi utilizado
Corrente U	Processo de Coqueamento(Hidrotratamento - nafta de coque)	Ensaio em batelada
Corrente D	Unidade de Craqueamento Catalítico em leito fluidizado (FCC) e Torre de Destilação de Lubrificantes	Ensaio em regime contínuo
Corrente L	Entrada do Tratamento Biológico	Toxicidade crônica, Isotermas de adsorção e
Corrente L	Após Tratamento Biológico	Composição da Alimentação

As amostras foram coletadas de pontos estabelecidos na refinaria e entregues ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes - LabTare (EQ/UFRJ), semanalmente, em bombonas de 20 litros para cada tipo de efluente. As amostras foram preservadas a 4°C até sua utilização.

3.2 Etapas do Estudo

Todos os experimentos descritos a seguir foram realizados no LabTare/EQ/UFRJ.

3.2.1 Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado

Para seleção do carvão ativado a ser utilizado como adsorvente nos ensaios em sistema de batelada e contínuo, foram realizados experimentos para obtenção de isotermas de

adsorção conforme a metodologia ASTM 3860-98. Para isso, foi utilizado o efluente tratado proveniente das unidades de tratamento biológico da refinaria (Corrente L). O objetivo deste ensaio foi avaliar a remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico em contato com o carvão ativado em pó (CAP).

A Tabela 11 mostra os carvões selecionados para este ensaio e suas respectivas origens e fabricação.

Tabela 11 - Origem e Fabricação dos Carvões utilizados no ensaio de isotermas de adsorção.

CARVÃO	ORIGEM	Fabricação
Carvão A	Betuminoso	Importada
Carvão B	Vegetal (madeira)	Nacional
Carvão C	Vegetal (nó de pinho)	Nacional
Carvão D	Betuminoso	Importado

Nos experimentos foram utilizadas as seguintes concentrações de carvão ativado: 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 3,0 e 5,0 g/L e um volume de amostra de 100mL. Os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora microprocessada, sob agitação de 300 rpm e com tempo de contato de duas horas,como mostrado na Figura 7.

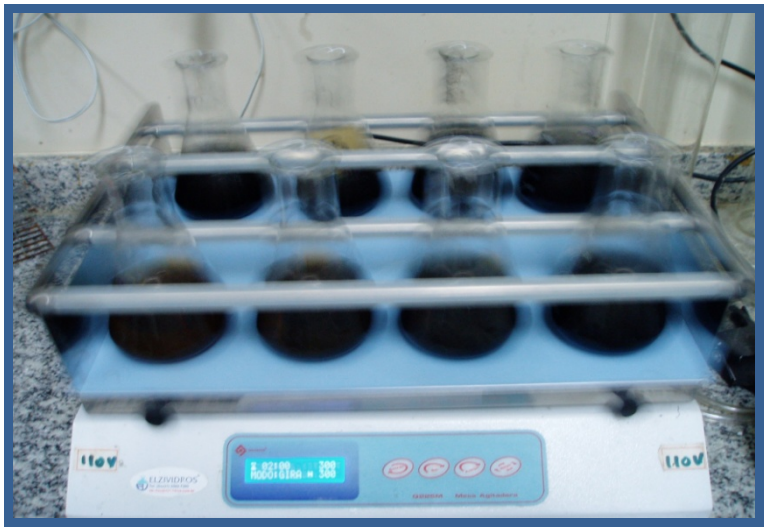


Figura 7. Ensaio de capacidade adsortiva dos carvões ativados em mesa microprocessada.

A variável de resposta escolhida para avaliação das isotermas de adsorção foi a absorvância no comprimento de onda de 254nm, pois a DQO não apresentou sensibilidade suficiente, visto que a amostra utilizada foi um efluente biotratado.

Os dois carvões que apresentaram melhor desempenho nestes ensaios tiveram suas propriedades avaliadas, conforme descrito no item 3.3.1.

3.2.2. Ensaios de biotratabilidade em batelada com carvão ativado em pó (CAP) adicionado ao lodo ativado

Os ensaios de biotratabilidade, em batelada, foram realizados com os dois carvões que apresentaram a melhor remoção de substâncias recalcitrantes no ensaio de adsorção realizado na etapa anterior. O objetivo destes ensaios foi avaliar as diferentes dosagens de carvão ativado em pó quando adicionado a um reator de lodo ativado e avaliar a eficiência do processo.

Neste ensaio, foram monitorados, simultaneamente, sete diferentes reatores, cujas identificações estão mostradas na Tabela 11.

Um dos reatores foi denominado de “controle”, pois continha apenas lodo ativado. Para cada tipo de carvão, foram avaliadas três diferentes concentrações de carvão (1, 2 e 5 g/L). Durante todo o período operacional, não houve reposição de carvão nos sistemas.

Todos continham lodo ativado proveniente de um sistema de lodos ativados de uma refinaria de petróleo, numa proporção volumétrica de 25% do reator. O volume útil dos reatores era de 1 litro. Os reatores eram munidos de aeração por meio de compressores de aquário, tendo o fluxo controlado pela realização de medidas diárias de oxigênio dissolvido . A Figura 8 ilustra os biorreatores monitorados neste estudo e a Tabela 12 mostra a identificação dos reatores.

O lodo biológico foi previamente lavado, pois segundo um trabalho anterior (ORNELLAS, 2008), ele desprendia compostos que aumentava a concentração de matéria orgânica do reator. Neste trabalho prévio, o autor levantou a hipótese que alguns produtos químicos utilizados no deságüe e concentração do lodo poderiam estar ocasionando esse tipo de problema.

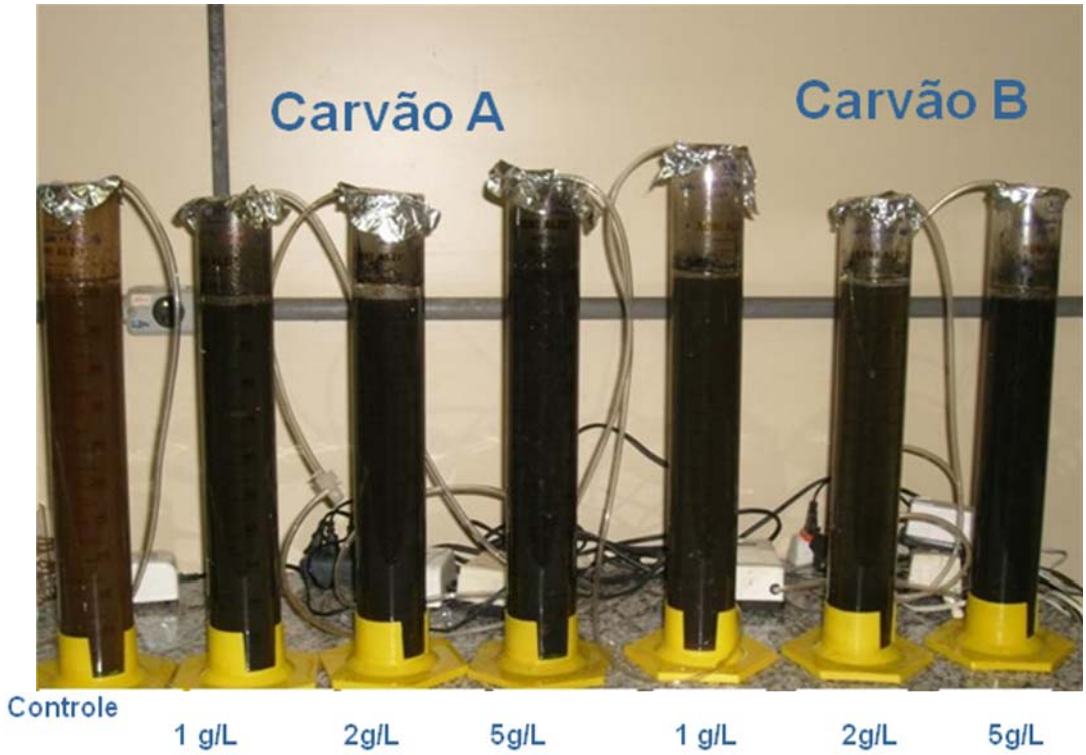


Figura 8 – Biorreatores operando em sistema de batelada alimentada.

Tabela 12: Identificação dos Biorreatores que operaram em sistema de batelada.

Reator	**Carvão**	**Concentração**
Controle	Apenas Lodo Ativado (L.A.)	-
CA 1	Carvão A	1g/L
CA 2	Carvão A	2g/L
CA 5	Carvão A	5g/L
CB 1	Carvão B	1g/L
CB 2	Carvão B	2g/L
CB 5	Carvão B	5g/L

O tempo de residência de cada batelada foi de 24 horas. Ou seja, após um período de 24 horas de ensaio, a aeração era interrompida, todo sobrenadante era recolhido, sendo uma parte deste destinada para análise. Então, o volume do reator era completado (para 1 litro) com o efluente bruto ajustado com nutrientes (nitrogênio e fósforo) na relação DBO: N: P de 100:5: 1.

A amostra utilizada para avaliar a biotratabilidade com adição de CAP foi a obtida pela mistura da Corrente U e Corrente L da refinaria de petróleo, de forma que resultasse uma amostra com DQO média de 1500mg/L. A composição do efluente de alimentação foi realizada

para que durante os ensaios a DQO de entrada se mantivesse constante, pois os efluentes gerados em refinarias apresentam grande variação em sua composição. O valor de 1500 mg/L foi fixado por simular um efluente típico de refinaria.

O tempo de operação dos reatores em regime de batelada foi de aproximadamente 15 dias, sendo a aclimatação do lodo ativado ocorrida nos três primeiros dias.

A eficiência dos sistemas foi verificada pela remoção percentual de matéria orgânica, através da análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e análise de absorvância no comprimento de onda de 254nm, além da concentração de nitrogênio amoniacal.

3.2.3. Avaliação da dosagem de reposição de carvão ativado

Foram realizadas avaliações de toxicidade crônica com o organismo *Ceriodaphnia dubia* para avaliar a dosagem de reposição do carvão ativado.

Foram avaliados efluentes biotratados oriundo de sistema de tratamento biológico de uma refinaria. Essa amostra foi posta em contato com os carvões A e B durante 2 horas. As dosagens de carvão avaliadas foram 100 e 300 mg/L. Esses ensaios objetivaram avaliar qual dosagem de carvão permitiria melhores remoções de matéria orgânica recalcitrante, que estariam causando toxicidade crônica.

Além da toxicidade, foram avaliados a DQO e a absorvância a 254 nm.

3.2.4 Ensaios em Sistema Contínuo

De posse dos resultados das etapas anteriores, foram iniciados os estudos de tratabilidade do efluente de refinaria através do monitoramento da adição de carvão ativado em pó adicionado ao tratamento biológico (PACT®), em regime contínuo.

Estes estudos foram divididos em quatro etapas, de acordo com a avaliação de diferentes condições operacionais. Para todas as etapas, o efluente utilizado como alimentação foi oriundo de uma mistura das correntes L e D na proporção que gerasse um efluente com determinada DQO de alimentação. Na Tabela 13 estão apresentadas as diferentes etapas do sistema contínuo, suas respectivas condições e tempos operacionais.

Os experimentos em sistema contínuo iniciaram-se com a montagem de dois biorreatores, controle, contendo apenas lodo ativado e Reator CB contendo lodo ativado e carvão ativado em pó do tipo B. A amostra do carvão A, por ser importado, demorou chegar ao laboratório. Por esse motivo, apenas o carvão B foi utilizado nos ensaios das etapas I e II. O valor de DQO da alimentação (mistura das correntes L e D) foi reduzida a partir da etapa II, devido a ajustes na carga que alimentava os reatores.

Tabela 13.Etapas dos Ensaios em Sistema Contínuo.

Etapas do Sistema Contínuo	Sistemas Estudados	Condições	Tempo de Operação
Etapa I	Biorreatores: Controle Carvão B (CB)	TRH = 12h IL=15dias Xci = 100mg/L* Xca = 3g/L** $DQO_{inicial}$ = 1500mg/L	44dias
Etapa II	Biorreatores: Controle Carvão B (CB)	TRH = 24h IL = 15 dias Xci = 300 mg/L Xca = 4,5g/L $DQO_{inicial}$ = 1500mg/L	37dias
Etapa III	Biorreatores: Controle Carvão A (CA) Carvão B (CB)	TRH = 24h IL = 15 dias Xci = 300 mg/L Xca = 4,5g/L $DQO_{inicial}$ = 1000mg/L	75 dias
Etapa IV	Biorreatores: Controle Carvão A (CA)	TRH = 24h IL = 30 dias Xci = 150 mg/L Xca = 4,5 g/L $DQO_{inicial}$ = 1000mg/L	70 dias

* mg de carvão por litro de efluente alimentado

**g de carvão por litro de volume útil do reator

TRH: Tempo de retenção hidráulica

IL: Idade do lodo

Xci: reposição de carvão diária

Xca : Concentração de Carvão acumulado no reator

Na última etapa, apenas o carvão A foi utilizado, por este ter apresentado ao longo dos experimentos melhores resultados.

No início da operação dos reatores, a dosagem diária de carvão ativado foi sugerida pela fabricante do Carvão A (Technical Bulletin,2005), onde durante 70% da idade do lodo, a reposição de CAP no reator seria o dobro da quantidade estipulada e, após este período, a reposição seria com a quantidade o original. Segundo o fabricante, este método garantiria um acúmulo de carvão no reator da quantidade teórica calculada (Xca), de acordo com a equação (18):

$$\mathrm{Xca} = \frac{\mathrm{Xci} \times \mathrm{IL}}{\mathrm{TRH}} \qquad (18)$$

Como pode ser observado na Tabela 12, no decorrer das 4 etapas de experimentos, em regime contínuo, foram alterados as seguintes condições operacionais: idade do lodo, TRH e

concentração de carvão no reator e na reposição. Essas alterações foram realizadas com o intuito de melhorar as condições operacionais dos sistemas. No item “4. Resultados e Discussão”, essas alterações serão mais bem compreendidas.

Para o estudo em sistema contínuo, o modelo do biorreator, fabricado em acrílico, seguiu o modelo de Eckenfelder (1999), conforme é ilustrado na Figura 9, que segundo o autor é adequado para estudos envolvendo efluentes refratários. As Figuras 9 e 10 mostram as fotos dos reatores.

A aeração era feita por meio de compressores de aquário e a alimentação por bombas peristálticas da marca MILAN, modelo 626. O volume da câmara de aeração era de dois litros e o volume do decantador de um litro. A retirada diária de lodo, para manutenção da idade do lodo especificada, era realizada do interior do tanque de aeração. O lodo acumulado no decantador era continuamente retornado ao tanque de aeração, manualmente e diariamente. A reposição de carvão era realizada manualmente, duas a três vezes ao dia, onde o total diário adicionado correspondia ao valor especificado na etapa de operação.

Era realizado ajuste de fósforo, para manutenção da relação DBO:N:P (100:5:1), através da adição de fosfato de sódio dibásico. Carbonato de sódio era adicionado para corrigir a alcalinidade, para fins de suprir condições para nitrificação, na relação de 7,14 mg $CaCO_3$/mg de N oxidado (ECKENFELDER, 1999).

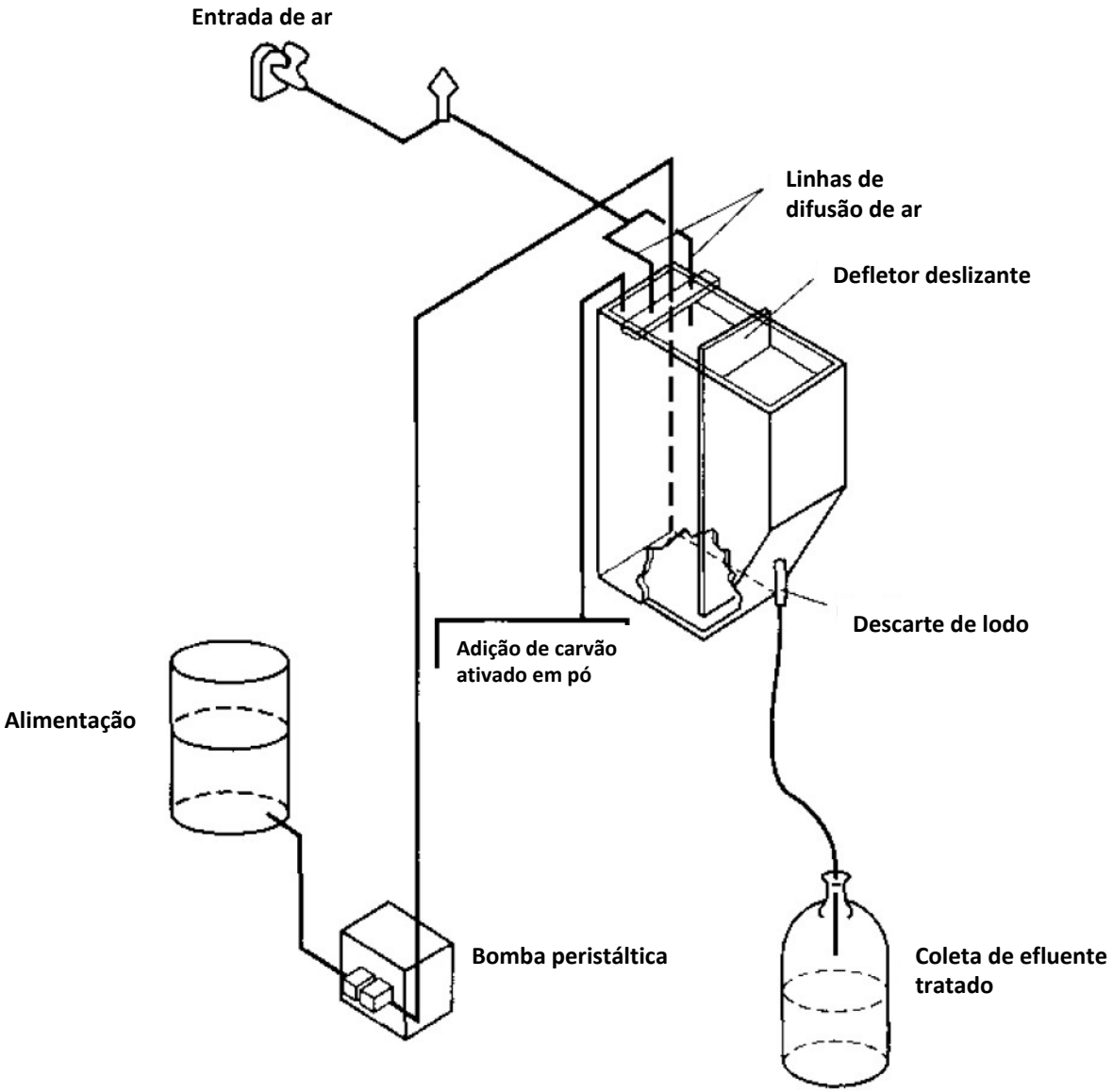
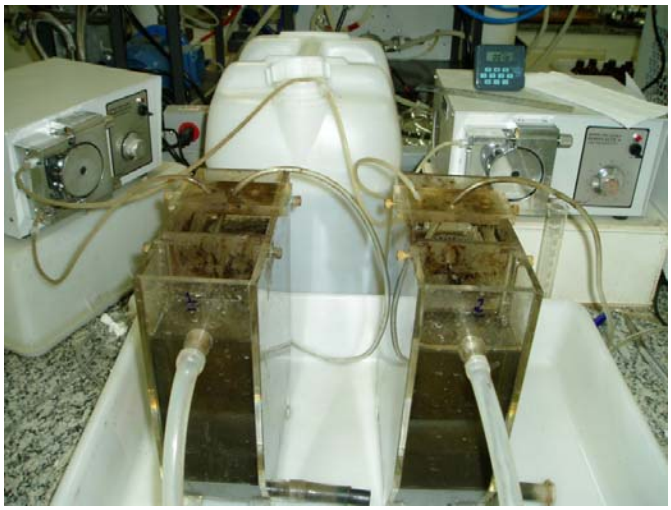
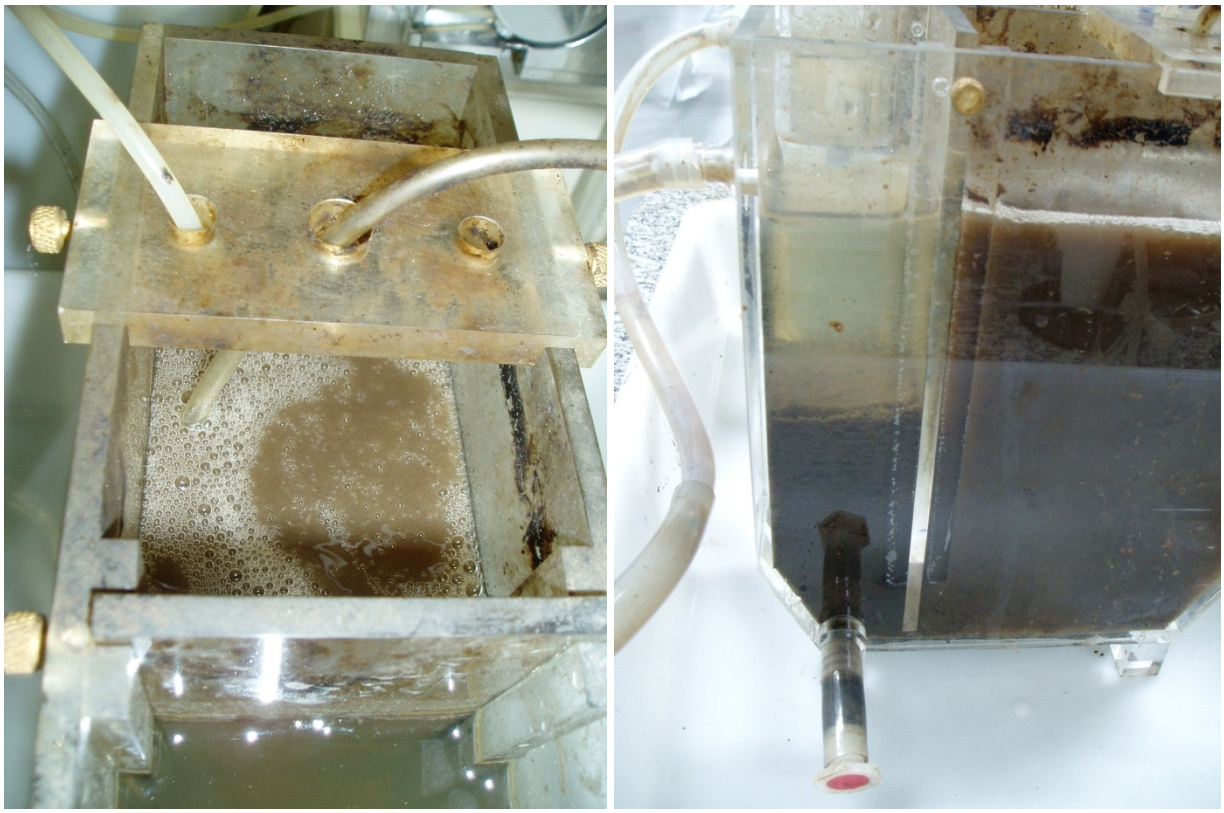


Figura 9. Esquema do biorreator montado em laboratório. Fonte: Adptado de Eckenfelder (1999)



(a)



(b) (c)

Figura 10. Fotos dos biorreatores. (a) visão geral dos reatores e da alimentação; (b) detalhe da aeração; (c) detalhe da decantação

A eficiência dos sistemas foi verificada pela remoção percentual de matéria orgânica, através da análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), análise de absorvância no comprimento de onda de 254nm. Adicionalmente, foram monitorados nitrogênio amoniacal, compostos fenólicos, turbidez e teor de sólidos nos reatores, além de microscopia ótica, oxigênio dissolvido, pH e alcalinidade do interior do reator.

3.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

3.3.1 Caracterização dos Carvões utilizados

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de conhecer e investigar as características texturais e morfológicas dos carvões utilizados, assim como buscar relações que permitam explicar o desempenho resultante na aplicação destes adsorventes no tratamento do efluente.

A Tabela 14 enumera as análises realizadas, assim como o equipamento e o local onde foram realizadas.

Tabela 14 – Análises de Caracterização Textural realizadas para os Carvões A e B utilizados nos ensaios em sistema contínuo.

Análises	**Descrição**	**Equipamento/localização**
Área Superficial BET	Medida da capacidade de adsorção gasosa para formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente.	ASAP 2000,Micrometrics, NUCAT (Núcleo de Catálise)/COPPE/UFRJ
MEV	Caracterização textural que permite avaliar a forma e textura do adsorvente e presença de impurezas minerais.	Microscópio TM1000 Tabletop Microscope, Laboratório de Caracterização de Materiais (EQ/UFRJ)
DR-X	Análise elementar dos constituintes dos adsorventes	Difratômetro Mini Flex II Desktop X-Ray Rigaku, Laboratório de Caracterização de Materiais (EQ/UFRJ)
Teor de Umidade	Absorção de água	Estufa Gehaka G4023D, Labtare (Lab. de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes)/ EQ/UFRJ
Teor de Cinzas	Característica intrínseca da matéria-prima do adsorvente	Forno Mufla Quimis, Labtare/EQ/UFRJ

3.3.2 Monitoramento e controle dos sistemas

O monitoramento dos sistemas foi realizado através das análises dos parâmetros indicadores de poluição, realizadas inicialmente no efluente bruto (proveniente da refinaria) usado como alimentação dos biorreatores e em seguida, no efluente tratado coletado da saída dos biorreatores. Adicionalmente, algumas análises eram realizadas no interior dos biorreatores (mistura), tais como pH, OD e alcalinidade.

Na Tabela 15, são apresentadas as análises de monitoramento e caracterização, as amostras analisadas, a periodicidade da realização das análises e a respectiva metodologia utilizada.

Tabela 15 – Parâmetros analisados no monitoramento dos biorreatores em sistema contínuo.

Parâmetros	**Amostras**	**Periodicidade (semanal)**	**Método (APHA,2005)**
DQO(total e solúvel)	Correntes, Afluente, efluente	3 vezes	5220-D (Espectrofotômetro Hach DR2800 e reactro Hach)
DBO	Afluente, efluente	1 vez	5210-B
COT	Afluente, efluente	2 vezes	5310-C (TOC Analyzer-Hipertoc 1000)
Absorvância UV(254nm)	Afluente, efluente	3 vezes	5910-B (Shimadzu UV mini 1240)
Fenol	Correntes, afluente, efluente	2 vezes	5530-D (espectrofotômetro Hach DR2800)
N-NH_3	Correntes, afluente, efluente	3 vezes	4500-E (Orion 4 star Thermo pH Ise portable)
Alcalinidade	Correntes, afluente	1 vez	2320-B
Cloreto	Correntes, afluente	1 vez	4500-B
Ph	Interior do reator, afluente e efluente	3 vezes	4500-B (pHmetro microprocessador Quimis)
Turbidez	Afluente, efluente	2 vezes	2130-B (turbidímetro AP2000 Policontrol)
Fósforo dissolvido	Correntes, afluente	1 vez	4500-F (Espectrofotômetro Hach DR 2800)
Metais Pesados	Afluente	1 vez durante todo período	Descrito no item 3.3.5

		operacional	
Sólidos Suspensos Totais e Voláteis	Interior dos reatores	1 vez	2540-C (Estufa de esterilização e secagem Gehaka G4023D e forno mufla Quimis) 2540-E
Microscopia Óptica	Interior dos reatores	1 vez	Descrito no item 3.3.8
Toxicidade Aguda e Crônica	Afluente, efluente	1 vez durante a etapa 3.2.3	Descrito no item 3.3.3 e 3.3.4
Teste de Inibição de Nitrificação	Afluente, interior dos reatores, efluentes	3 vezes durante todo o período de experimentos	Descrito no item 3.3.6

Cabe ressaltar que dentre as amostras citadas na Tabela 14, a amostra afluente que alimentava os reatores foi definido como a mistura das correntes L e D (sistema contínuo) ou a mistura das correntes U e L (sistema em batelada).

3.3.3 Ensaios de Toxicidade Crônica

Segundo a Norma Técnica NT-213.R-4 – Sobre critérios e padrões para controle da toxicidade em efluentes líquidos industriais, o teste de toxicidade é um teste padronizado no qual organismos aquáticos vivos são utilizados para detectar a toxicidade de um efluente.

Os ensaios foram realizados no Labtox, utilizando o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia,* onde o resultado se constitui da avaliação do efeito da amostra sobre a reprodução dos organismos-teste.

A seguir são relacionados os significados dos parâmetros utilizados nos ensaios:

CENO (I) – maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito diferente do controle

CEO (I) – menor concentração nominal da amostra no início do ensaio que causa efeito significativamente diferente do controle

VC(I) – valor crônico inicial – média geométrica de CENO (I) e CEO(I)

3.3.4 Ensaios de Toxicidade Aguda

Segundo a Norma Técnica NT-213. R-4, a toxicidade aguda está baseada na toxicidade em que os efeitos observáveis nos organismos-testes são observados em curto período de tempo, ou seja, no período máximo de 96 (noventa e seis) horas. A resposta do ensaio é avaliada em relação ao efeito causado na sobrevivência na espécie, quando em contato com o efluente.

A determinação da toxicidade aguda seguiu a metodologia descrita em ABNT (2004), com adaptações. Estes ensaios foram realizados no Labtox, utilizando o peixe *Danio rerio.*

3.3.5 Determinação de Metais Pesados

Os ensaios de determinação da concentração de metais na corrente D foram realizados utilizando-se duas amostras de dias diferentes (Amostra 1 e Amostra 2).

Os testes foram contratados e realizados pelo laboratório CAF QUÍMICA.

3.3.6 Teste de Inibição da Nitrificação

Este ensaio foi realizado com objetivo de avaliar se havia inibição de nitrificação. Esses experimentos foram realizados na BTA (Biotecnologia e Tratamento Ambiental)/Cenpes/PETROBRAS.

Para isso, foram avaliadas amostras de afluentes e efluentes dos biorreatores. Adicionalmente, os lodos utilizados durante a fase de operação também foram avaliados.

Para avaliar se o processo de lavagem de lodo era causador da ausência de nitrificação, o lodo que chegava ao laboratório também foi avaliado, nas duas diferentes condições: após lavagem e após período de aeração.

Para a realização dos testes, foi necessário a preparação de condições ideais de nitrificação, como citadas a seguir:

- Meio C (controle) – Composto de 0,2g/L de Fosfato de potássio dibásico, 0,06g/L de cloreto de sódio, 0,06g/L de sulfato de magnésio, 0,006g/L de sulfato ferroso heptahidratado,2,5g/L de carbonato de cálcio e sulfato de amônio para preparação de solução padrão de nitrogênio amoniacal.
- O pH do meio encontrava-se em torno de 7,9.
- O inóculo utilizado foi recolhido de um reator biológico de contato (Biodrum), coletado na própria refinaria e composto de bactérias com atividade nitrificante.

A preparação da amostra para o teste consistia em submeter à aeração durante 10 minutos (sistema de ar comprimido com distribuidor em forma de pêra de vidro poroso em cada garrafa)

e então incubada em shaker a 30°C numa rotação de 175rpm. Todos os testes foram realizados em duplicata.

3.3.7 Quantificação de Carvão ativado nos biorreatores

Esta metodologia foi desenvolvida pela empresa Siemens, denominado "Método Zimpro" (Zimpro Systems, 1999). Para validação do método, foram realizados ensaios prévios com uma suspensão de 5 g carvão/L.

Retira-se 25 mL da mistura lodo e carvão e determina-se SST (A) e SSF(B), filtrando a alíquota e lavando-a com 50 mL de água desmineralizada. Em seguida, retira-se outra amostra de 25 mL, coloca-se em um béquer de 100 mL e adiciona-se 20 mL de HNO_3 concentrado. O béquer deve ser colocar em um banho e aquecido a 100^{o} C por 4 horas, sem ferver. Resfria-se e filtra-se, lavando-se o filtrado com 50 mL de água desmineralizada. Determina-se o SST (C) e o SSF (D) da amostra digerida.

O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\text{conteúdo de carvão (g/L)} = \frac{\text{C} - \text{D}}{\text{fator para compensar os voláteis presentes no carbono}} \quad (19)$$

$$\text{Biomassa (g/L)} = \text{A-(B+conteúdo de carvão)} \quad (20)$$

A determinação dos voláteis no carvão foi realizada para que fosse possível obter um fator para compensar as perdas presentes neste processo.

3.3.8 Microscopia Óptica da Biomassa

A fim de monitorar as características microscópicas dos sólidos dos biorreatores estudados, foram realizadas análises de microscopia óptica no lodo ativado e no carvão ativado em pó agregado ao lodo ativado utilizados no sistema de tratamento em regime contínuo. Esta análise também se insere como uma forma de caracterizar e monitorar a eficiência do sistema, através da identificação da presença/ausência de certos microrganismos característicos do processo biológico.

As análises de microscopia foram feitas com a mistura do interior dos reatores, utilizando lâminas a fresco, com aumentos de 100, 200 e 400 vezes com o Microscópico Trinocular Plan Quimis, modelo C7885K.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação preliminar: Seleção do Carvão Ativado

A seguir serão apresentados os resultados obtidos durante a etapa de seleção do carvão ativado para continuidade dos ensaios. Serão apresentados resultados de caracterização do efluente utilizado nesta etapa, assim como os resultados dos ensaios de adsorção.

4.1.1 Caracterização do efluente utilizado nesta etapa

O efluente utilizado neste ensaio foi a corrente L, após tratamento biológico existente na refinaria. A Tabela 16 mostra a análise de caracterização deste efluente. Cabe ressaltar que a corrente L utilizada para realizar o ensaio foi de uma única amostragem.

Tabela 16 – Parâmetros de Caracterização da Corrente L biotrada utilizada para o ensaio de adsorção.

Parâmetros	**Valores**
DQO total (mg/L)	90
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	3,5
Absorbância UV (254nm)	0,3851

4.1.2 Ensaios de adsorção com os diferentes carvões ativados

A Tabela 17 apresenta os resultados dos experimentos de adsorção, em relação as medidas da absorvância em 254 nm. A Figura 11 apresenta os dados experimentais dos quatro carvões testados, assim como as isotermas ajustadas (modelo de Freundlich). A Tabela 18 apresenta os valores do kf (capacidade de adsorção) e 1/n (parâmetro de intensidade) extraídos da isoterma de Freundlich, assim como os coeficientes de regressão. Cabe ressaltar que para melhor ajuste, os pontos 3 e 5 g/L foram retirados.

Tabela 17. Resultados das isotermas de adsorção utilizando a corrente L, em termos de absorbância em 254 nm no equilíbrio.

Dose de Carvão (g/L)	Carvão A	Carvão B	Carvão C	Carvão D
0,1	0,1499	0,2368	0,2454	0,2831
0,3	0,0845	0,1173	0,1921	0,1704
0,5	0,0472	0,0659	0,1374	0,1317
0,8	0,045	0,0374	0,1113	0,093
1,0	0,0444	0,0298	0,1147	0,1061
3,0	0,052	-	0,1187	0,0975
5,0	0,0465	-	0,1148	0,0931

A= marca importada (origem betuminosa)
B = marca nacional (origem vegetal)
C = marca importada (origem betuminosa)
D = marca nacional (origem vegetal)

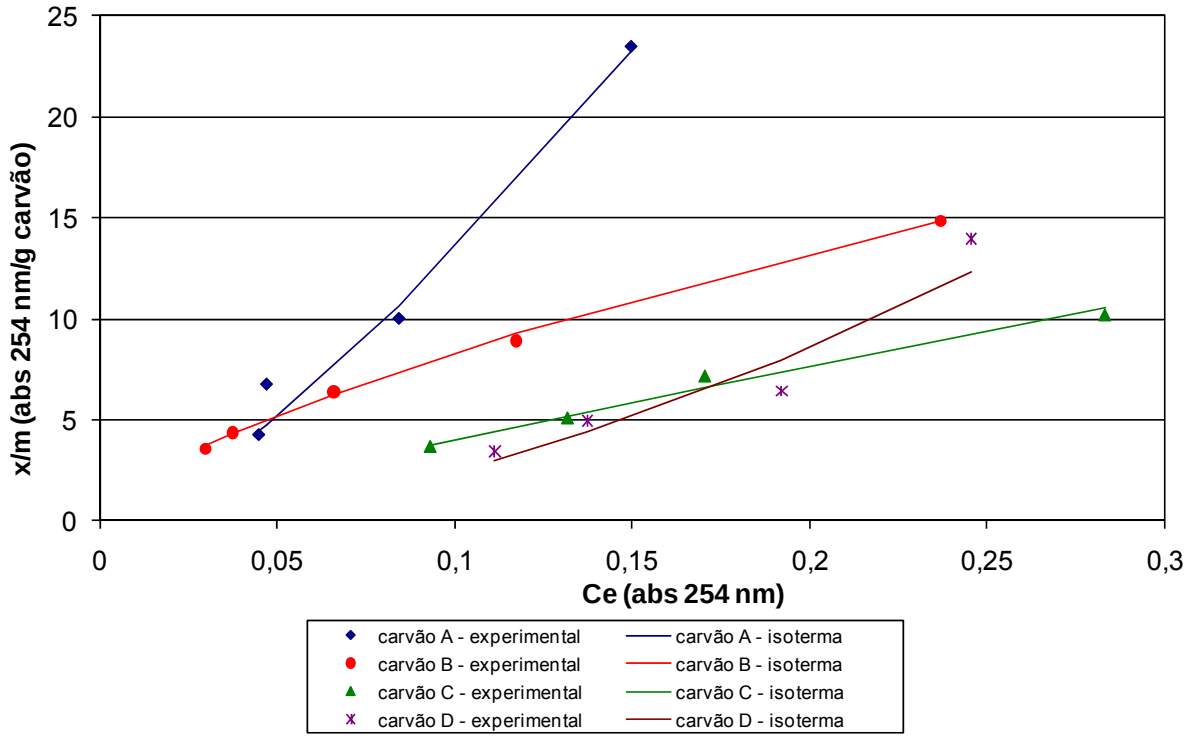


Figura 11. Isotermas de Freundlich ajustadas para os experimentos com os carvões.

Tabela 18: Valores de capacidade de adsorção ajustados da Isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão

Carvão	Kf	1/n	R^2
Carvão A	312	1,37	0,918
Carvão B	153	1,79	0,927
Carvão C	35	0,94	0,984
Carvão D	39	0,67	0,998

Segundo Brasil (2005), o parâmetro Kf é o mais indicado para a comparação da capacidade adsortiva entre os adsorventes experimentados. Adicionalmente, o parâmetro 1/n das isotermas de Freundlich tem relação direta com as características da matéria-prima utilizada para produzir o carvão. O n representa a força de ligação entre os agentes da adsorção, mostrando que quanto maior for o valor do parâmetro, maior será a irreversibilidade do processo de adsorção (MÜLLER *et al*, 2009)

Os resultados das medidas da absorvância em 254 nm no equilíbrio de adsorção apresentados na Tabela 16, revelam que os carvões com melhor afinidade na adsorção de compostos orgânicos recalcitrantes provenientes de efluente de refinaria biotratado (corrente L) foram os carvões A e B. Os resultados das medidas da absorvância para o efluente tratado com estes carvões apresentaram valores mais baixos do que para os carvões C e D.

4.1.3 Caracterização dos CAP's com melhor desempenho

O objetivo desta caracterização foi conhecer a estrutura morfológica de cada adsorvente utilizado, e buscar correlação destas características com o desempenho verificado na sua adição num sistema de lodos ativados como processo de tratamento de efluentes de refinaria.
De acordo com Di Bernardo (1993), os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção são: a área superficial, a distribuição dos poros e as características químicas da superfície do carvão ativado. Sendo assim, se faz necessário uma investigação das características do carvão ativado utilizado.

As análises de caracterização textural dos carvões A e B utilizados nos ensaios em batelada e contínuo foram as seguintes: Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Área superficial BET, Difração de Raios X, Infravermelho, teor de umidade e teor de voláteis. Os resultados destas análises serão apresentados separadamente, a seguir.

4.1.3.a Área Superficial BET

Os resultados de área BET são isotermas do tipo BET (adsorção e dessorção de N_2). Esse tipo de isoterma é bastante utilizado na caracterização de área superficial de carvões. Brunauer, Emmet e Teller (1936) desenvolveram um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão. As seguintes simplificações são consideradas (MEZZARI, 2002):

- a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis;
- o equilíbrio é alcançado para cada camada;
- além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual a condensação.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de caracterização de área superficial e porosidade dos adsorventes utilizados nos biorreatores.

Tabela 19. Resultados de Área Superficial e Porosidade.

Parâmetros de Caracterização		**Carvão A**	**Carvão B**
Área Superficial	Área BET	958,16 m²/g	726,68 m²/g
	Área Microporo	722,23 m²/g	560,59 m²/g
	Área Externa	235,93 m²/g	166,08 m²/g
Volume de poro	Volume microporo	0,347 cm³/g	0,266 cm³/g
Tamanho de poro	Tamanho microporo	28,06 Å	25,6 Å

A partir da Tabela 19, foi verificado que o carvão A, de origem betuminosa, apresenta área superficial BET no valor aproximado de 958m^2/g, e o carvão B apresentou área BET de 726,28m^2/g, valores que Silva (2006) cita ser indicativos de bons adsorventes, pois apresentam áreas superficiais superiores a 600 m²/g.

Ciola (1981), em seus estudos, cita que a área superficial dos materiais brasileiros oscila entre 300-800m^2/g. Assim, o resultado de área BET para o carvão B apresenta-se como o esperado.

Os resultados de áreas (microporo e externa) e volume de microporo para o carvão A são 22 a 29% maiores do que o do carvão B.

Segundo Weber (1963), quanto menor o tamanho das partículas e maior a porosidade de um sólido adsorvente, maior será a área superficial específica e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do mesmo.

Nas Figuras 12 a 13 são ilustrados as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos carvões estudados.

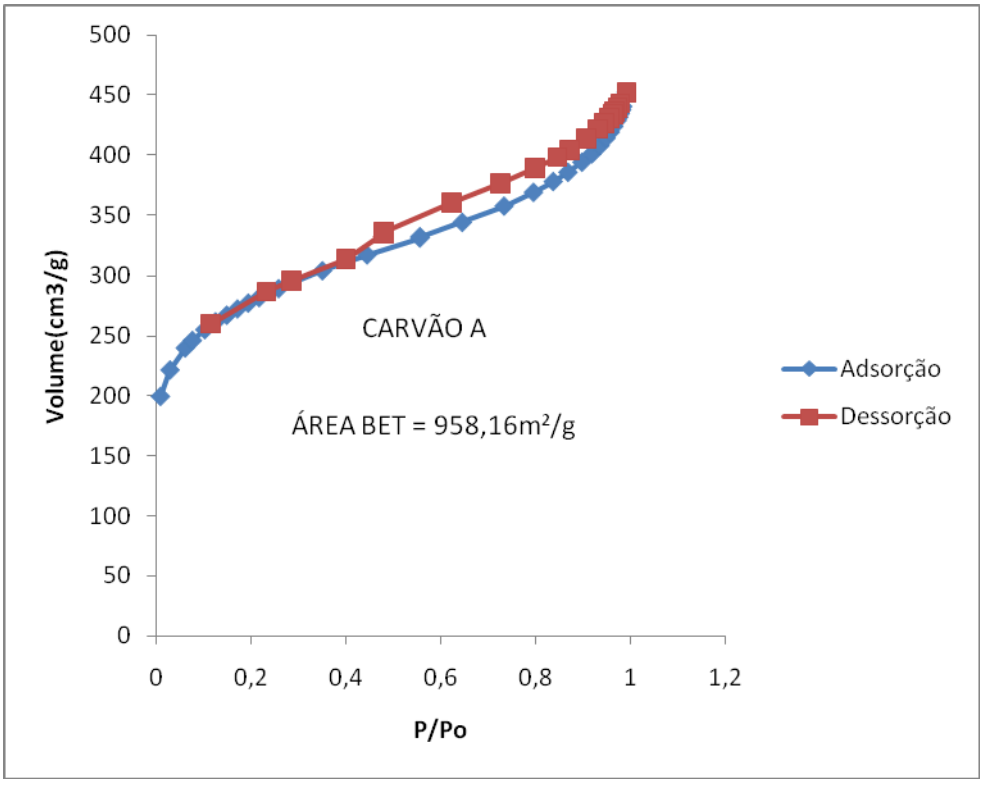


Figura 12 – Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a pressão constante de 77K para o carvão A.

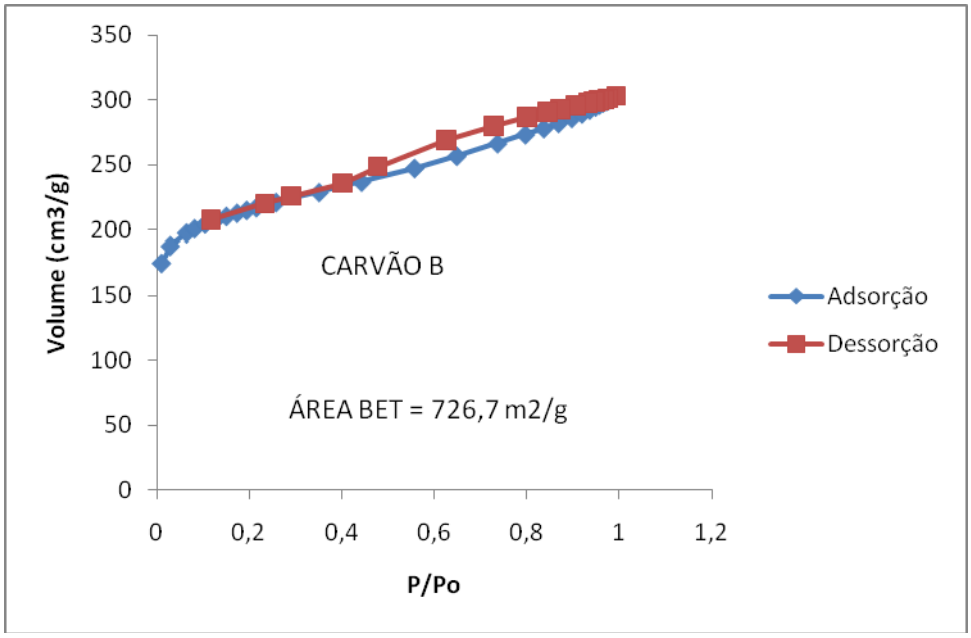


Figura 13 – Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a pressão constante de 77K para o carvão B.

As Figuras 12 e 13 indicam que a taxa de adsorção gasosa é alta em baixas pressões e temperatura constante. Estas isotermas são características das isotermas do tipo I e II, para os carvões B e A, respectivamente. De acordo com a classificação e segundo Brunauer et al (1938), as isotermas do tipo II indicam que o adsorvente apresenta tamanho de poros maiores que o volume médio das moléculas a serem adsorvidas. Nestes sistemas, com predominância da adsorção física, ocorre uma adsorção continua com aumento progressivo das camadas adsorvidas, denominado como adsorção de multicamadas. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa e com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas.

As isotermas do tipo I, geralmente são obtidas por adsorção química e ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caso a adsorção seja física, a isoterma indicará a predominância de micropororos e que a superficie exposta reside somente dentro dos microporos, os quais uma vez saturados com o adsorvato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional (Ciola, 1981).

Adicionalmente, de acordo com a classificação de Weber e Chakravorti (1974), a isoterma obtida para o Carvão B se assemelha mais ao tipo linear, representando que quanto maior for a concentração do adsorvato, maior será a adsorção. Para o carvão A, a isoterma se caracteriza como convexa, e segundo esta classificação, as isotermas deste tipo são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades de substâncias adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvato em solução.

Para os dois CAP's, foi verificado que ocorre elevada adsorção em valores de pressões parciais baixos, o que garante a formação de microporos na estrutura do carvão, de acordo com Ramos (2009). Entretanto, pode-se avaliar que os valores mais altos de adsorção, segundo as isotermas, ocorrem para o Carvão A. Assim, pode-se inferir que ele possui maior densidade de microporos.

Estas diferenças evidenciadas na análise de caracterização podem ter origem, como dito anteriormente, na matéria-prima com a qual é produzido o carvão ou ainda no processo de ativação do mesmo. Alguns estudos comparam a avaliação da adsorção de carvões ativados investigando as características de área e porosidade. Em Eckenfelder (1999), são avaliadas as propriedades de quatro tipos de CAP, sendo um de origem vegetal e os demais de origem betuminosa, e é encontrada maior área superficial BET para os carvões betuminosos, com valores em torno de 950-1050m^2/g (como o carvão A, deste estudo). Enquanto que para o carvão vegetal, cuja matriz foi a lignina, a área encontrada foi na faixa de 600-650m^2/g.

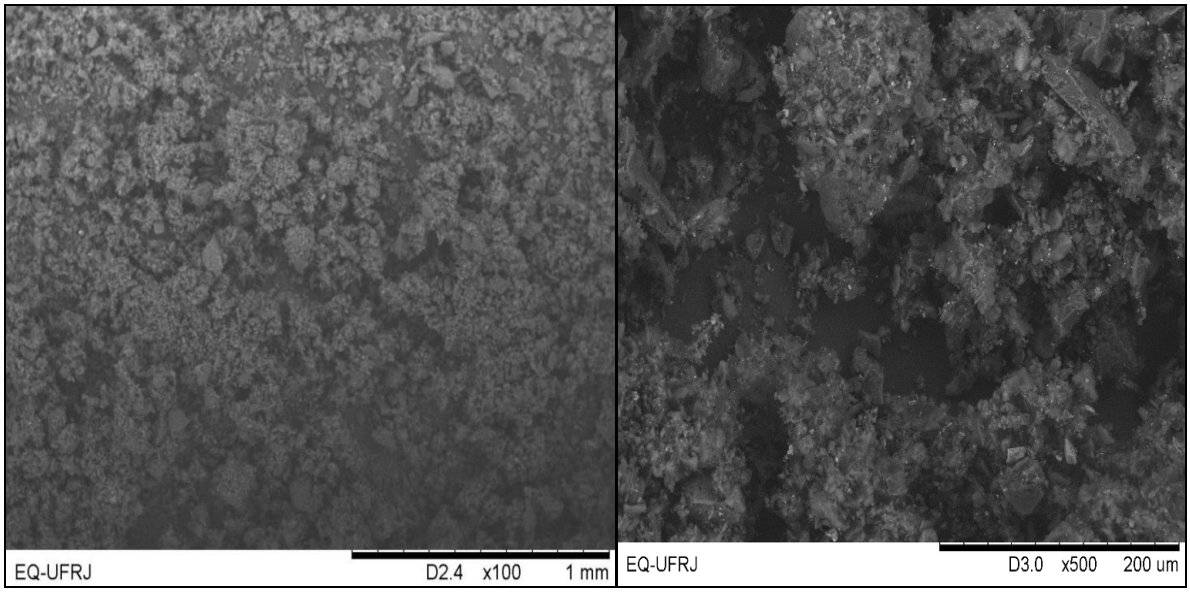
Com os resultados obtidos da análise de área superficial, pode-se inferir que para os ensaios apresentados em 4.2.1, o carvão A conseguiu remover mais eficientemente

substâncias refratárias, fato este que pode estar relacionado com a maior área superficial e segundo a classificação de Weber, isoterma de adsorção mais favorável.

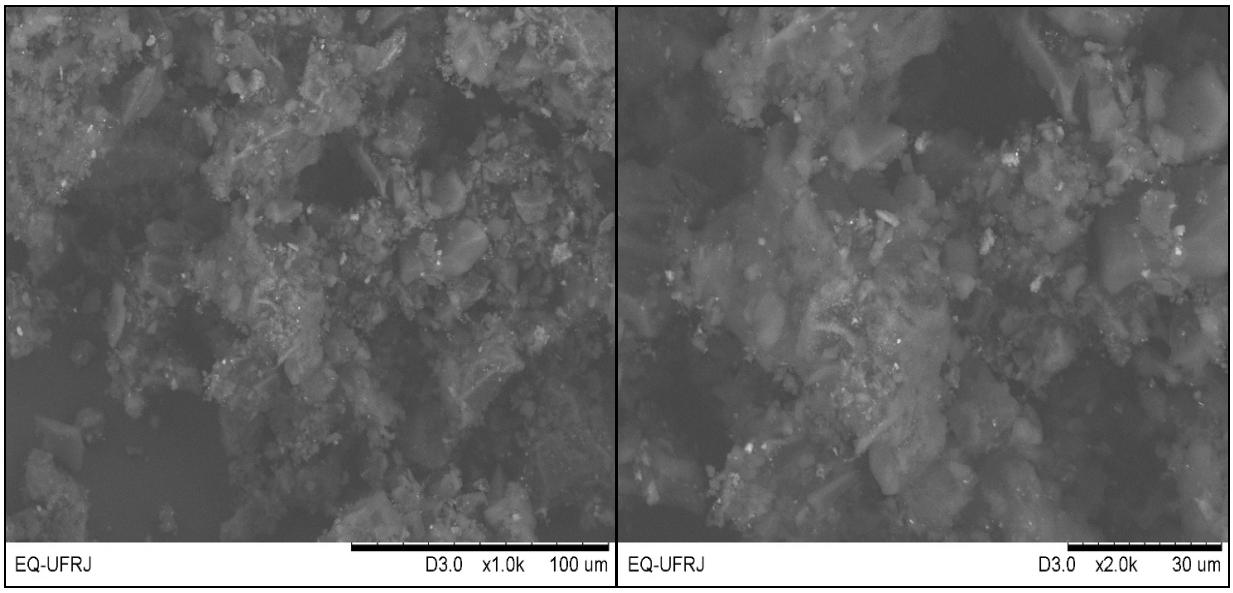
4.1.3.b Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV representa uma ferramenta para conhecer a textura do carvão, forma das partículas, a uniformidade do material e dentre outras características morfológicas. Foram analisados os carvões A e B, utilizando aumentos de 100 a 7000 vezes.

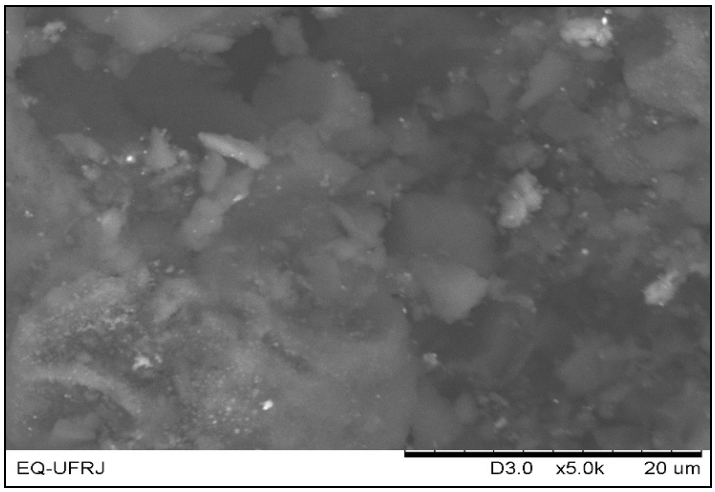
As Figuras de 14 (a) a (e) ilustram as fotografias feitas para o Carvão A, de origem betuminosa e fabricação estrangeira.



(a) (b)



(c) (d)

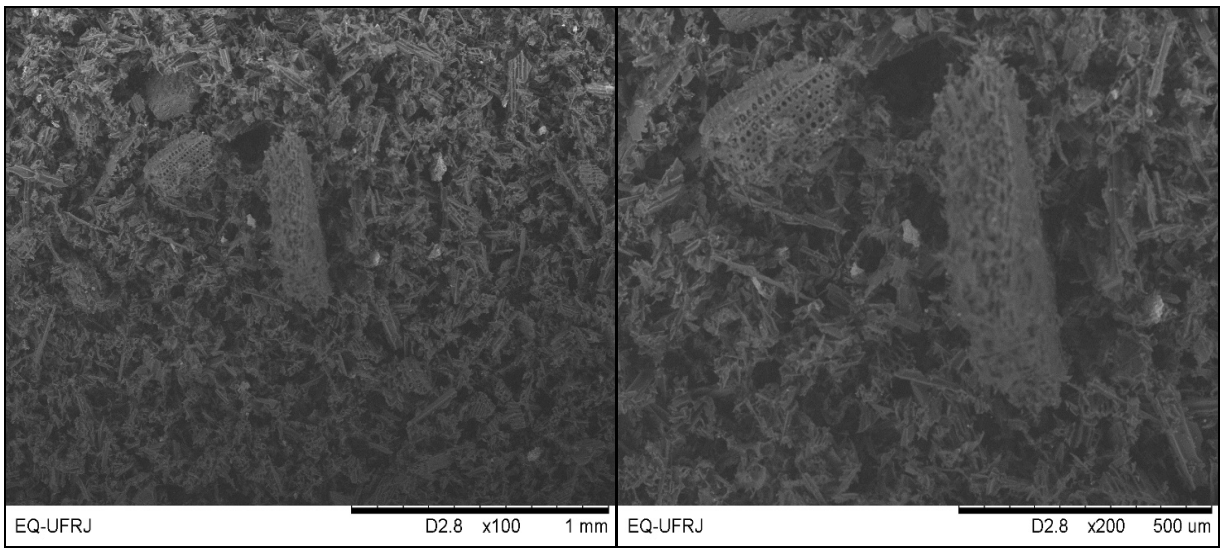


(e)

Figura 14 : Micrografias das partículas de Carvão A (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 500 vezes; (c) aumento de 1000 vezes; (d) aumento de 2000 vezes; (e) aumento de 5000 vezes.

A partir das micrografias realizadas para o carvão A, que as partículas neste material são finamente divididas (Figuras 14 (a) e (b)), possui coloração preta intensa, encontram-se aglomeradas de maneira uniforme, apresentando uniformidade na sua estrutura, possuindo flocos arredondados em toda a sua estrutura. A estrutura interna porosa foi verificada nas Figuras 14 (c) e (d). Não foi verificada a presença de grandes impurezas, visto que não foram encontradas partículas de tamanhos ou estruturas diferentes. Esta especificação estrutural pode estar relacionada à origem da matéria-prima com que o carvão foi produzido, betuminosa.

Nas Figuras 15 (a) a (d) estão ilustradas as micrografias para o carvão B, numa região escolhida por apresentar partículas de tamanhos diversificados.

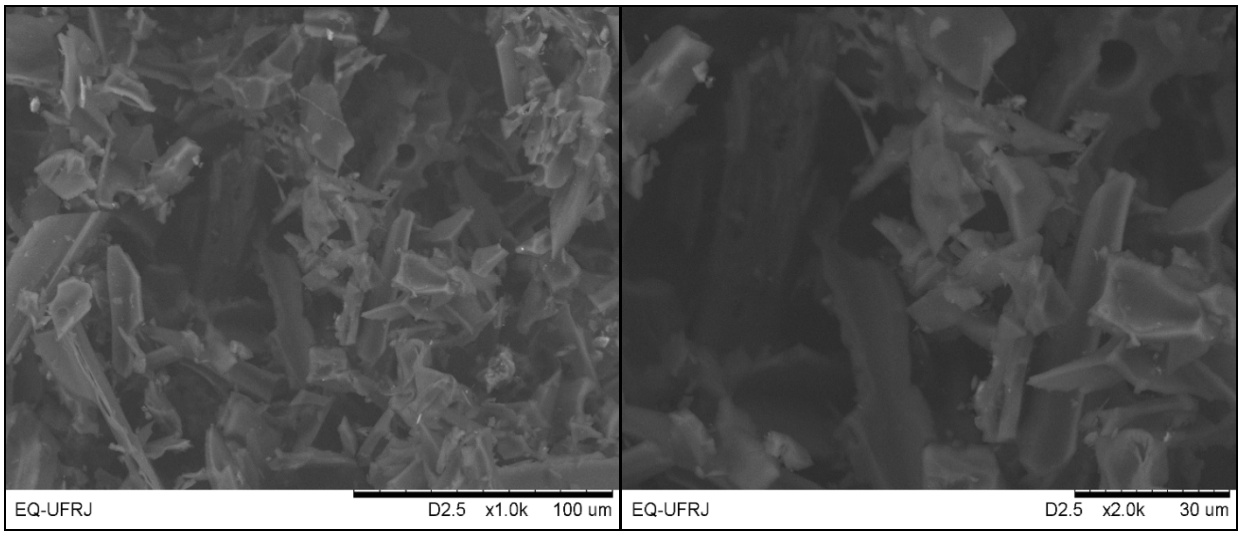


(a) (b)

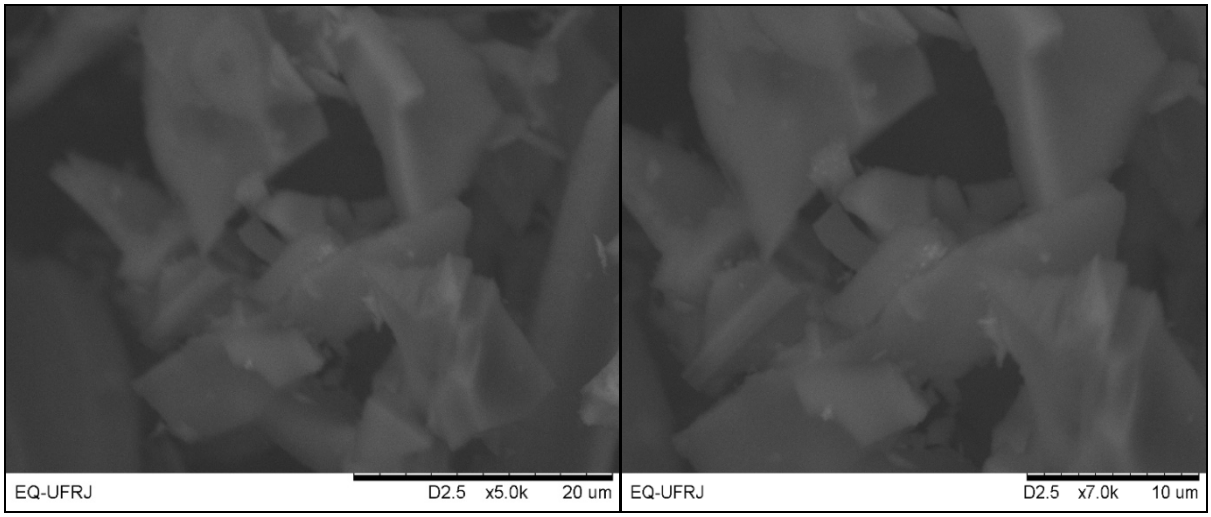
Figura 15. Micrografias das partículas de Carvão B (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 200 vezes.

Estas micrografias mostram a distribuição das partículas do carvão B, onde se pode observar a diversidade em relação ao tamanho das mesmas. Na região selecionada do carvão apresentada na Figura 4, é possível visualizar que o material não apresenta uniformidade na distribuição e tamanho de partículas, diferentemente do observado para o carvão A.

Outras regiões foram varridas a fim de verificar se esta distribuição era constante (Figura 16 (a) a (d)).



(a) (b)



(c) (d)

Figura 16. Micrografias das partículas de Carvão B (a) aumento de 1000 vezes; (b) aumento de 2000 vezes; (c) aumento de 5000 vezes; (d) aumento de 7000 vezes.

Na Figura 16 (a) a (d), a região do carvão B analisada se apresentada mais uniforme. As partículas do carvão B, diferentemente do Carvão A, se apresentam na forma de lâminas, e assim, não apresentam uma distribuição de flocos bem aglomerados. Infere-se, portanto, que

estas características estruturais podem estar relacionadas com o fato do carvão ser produzido a partir de matéria-prima vegetal, madeira mais especificamente.

4.1.3.c Difração de Raios X

Esta análise foi realizada com objetivo de verificar os elementos químicos presentes nos adsorventes utilizados. De acordo com os gráficos resultantes da análise de difração de raios-X (Figura 17), foi verificado para os dois carvões picos em regiões de absorção muito semelhantes, indicando presença de alto teor de óxido silício (quartzo),que pode ser derivado do processo de fabricação de carvão.

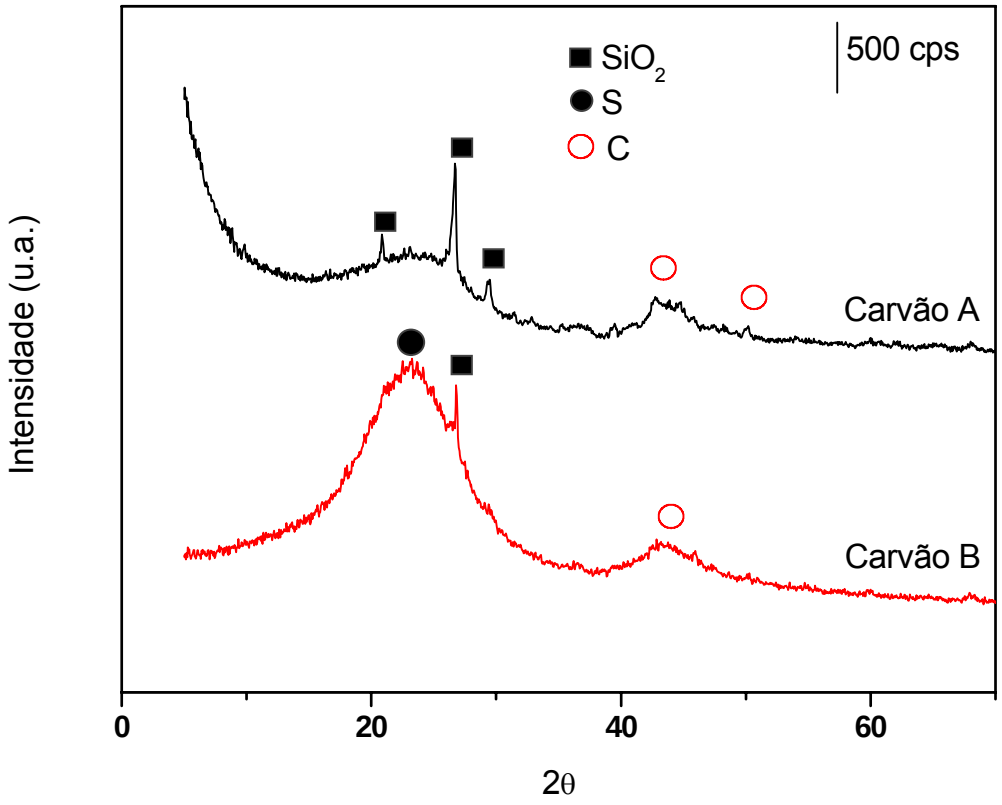


Figura 17 - Difratograma obtido para os Carvões A e B.

A partir dos picos identificados no difratograma, foi verificado para os dois carvões, a presença de SiO_2 (quartzo) e carbono. Não foi verificada a presença de outras impurezas minerais, tais como sódio, potássio, cálcio, entre outros.

Pode-se ainda, observar na Figura 17 que há um pico específico para o carvão B, indicando a presença de enxofre, o qual pode estar presente no material que deu origem ao carvão B ou mesmo no seu processo de ativação.

4.1.3.d Teor de umidade e de voláteis

A Tabela 20 mostra o teor de umidade e de voláteis para os carvões A e B.

Tabela 20 – Resultados do teor de umidade e voláteis para os Carvões A e B.

Carvão	Teor de umidade (%)	Voláteis (%)
Carvão A	7,7	81
Carvão B	13,8	43

A elevação de temperatura provoca expansão dos gases, expulsando-os do interior do carvão, o que vem determinar um menor teor de voláteis e um maior teor de carbono fixo no produto final como ilustrado na Tabela 19, pela comparação das amostras de carvão A e carvão B.

Assim, através da análise foi verificado que o carvão A apresenta maior quantidade de carbono que o carvão B, o que pode aumentar seu desempenho na aplicação como adsorvente de poluentes.

4.2 Ensaios de biotratabilidade em batelada com carvão ativado em pó (CAP) adicionado ao lodo ativado

Neste ensaio foram monitorados sete reatores simultaneamente, como descritos no item 3.2.2. O controle destes sistemas teve como objetivo avaliar o comportamento do efluente sob ação dos microrganismos em relação ao sistema lodo com carvão ativado. Nestes ensaios, em batelada, buscou-se avaliar o desempenho dos carvões adicionado ao reator com lodo ativado quanto à saturação do mesmo e quanto à remoção da matéria orgânica e nutrientes. O tempo de cada batelada foi de 24horas e os carvões utilizados foram do tipo **A** e **B.**

4.2.1 Caracterização do efluente utilizado nesta etapa (Correntes L e U)

A Tabela 21 apresenta os valores de DQO das correntes U e L recebidas durante esta etapa de ensaios em batelada.

Tabela 21 – Faixa de valores da DQO total das correntes da refinaria utilizadas como alimentação dos biorreatores do ensaio em batelada.

Efluentes	Faixa de valores de DQO (mg/L)	Faixa de valores de Nitrogênio Amoniacal (mg/L)
Corrente L	400-1500	4,0-8,5
Corrente U	800-1900	20-45

4.2.2 Resultados do monitoramento dos reatores

As Figuras de 18 a 21 ilustram os resultados de DQO solúvel, remoção de DQO solúvel, absorvância em 254 nm e de nitrogênio amoniacal, respectivamente, obtidos nos experimentos. Cabe relembrar que durante o período dos ensaios, não houve reposição de carvão ativado nos biorreatores.

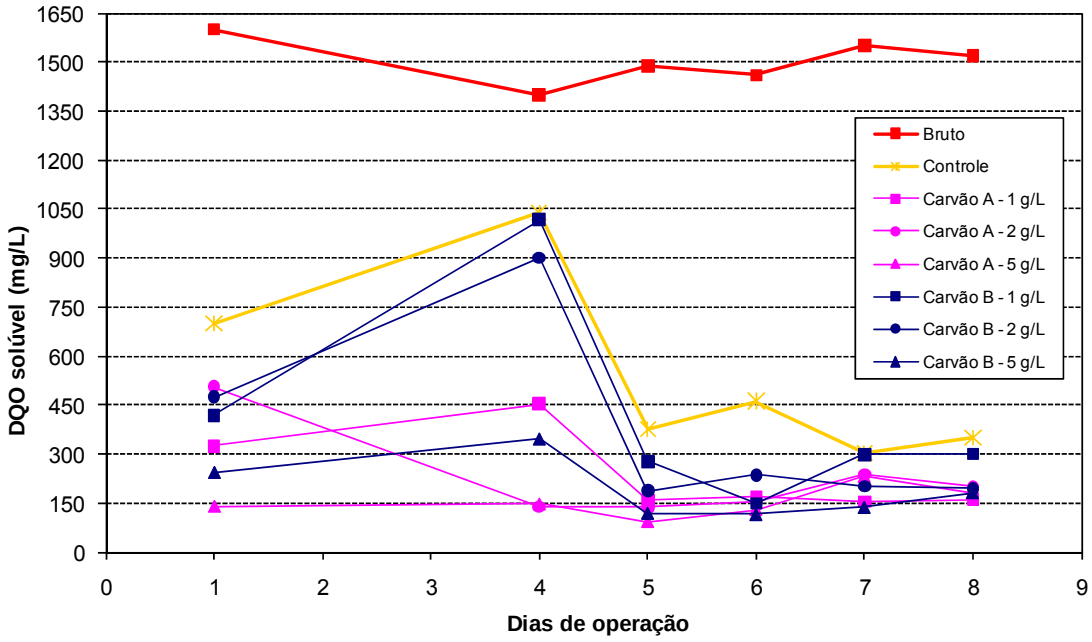


Figura 18. Resultados de DQO solúvel dos ensaios de biotratabilidade em batelada.

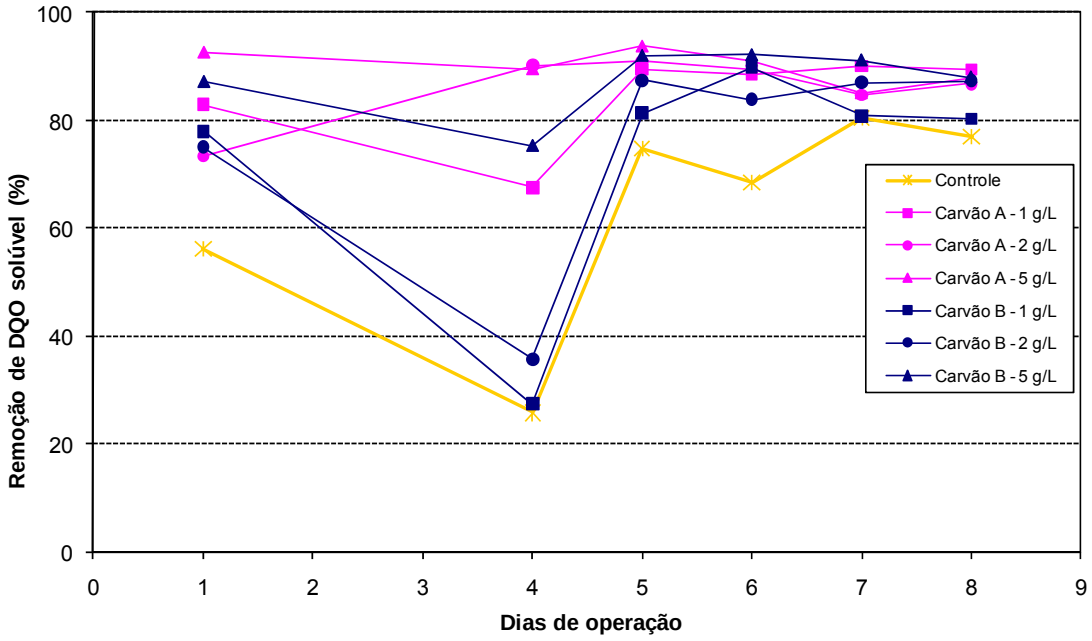


Figura 19. Resultados de remoção de DQO solúvel dos ensaios de biotratabilidade em batelada.

De acordo com os resultados obtidos para DQO solúvel, foi possível verificar que os efluentes tratados com carvão ativado em pó (CAP) adicionado aos biorreatores, apresentaram menores valores em relação ao biorreator “Controle”, contendo apenas lodo ativado. A remoção da DQO solúvel, para o biorretor “Controle” apresentou valores na faixa de 70 a 80%, enquanto que nos biorreatores com carvão A, o percentual de remoção ficou em torno de 85 a 95%.

Adicionalmente, foi verificado que o efluente tratado com Carvão A apresenta valores mais baixos de DQO residual em relação ao Carvão B. Para o efluente tratado com carvão B, a DQO apresentou valores compatíveis com o carvão A, apenas quando utilizada a concentração de 5g/L.

Os resultados do monitoramento de absorvância a 254nm apresentaram o mesmo perfil da DQO, conforme mostrado na Figura 20.

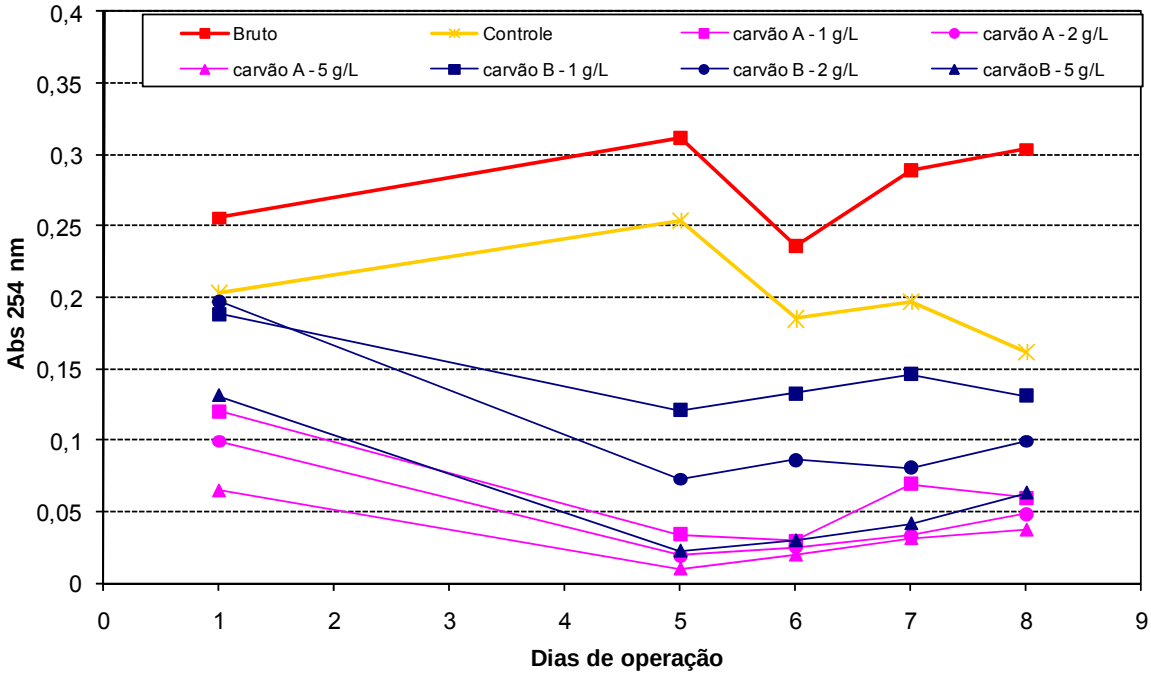


Figura 20. Resultados de absorbância em 254 nm dos ensaios de biotratabilidade em batelada.

Nas medidas de absorvância, ficaram evidentes os resultados obtidos nas análises de DQO, mostrando que o CAP adicionado aos biorreatores exerce a função de adsorver compostos orgânicos mais refratários, aumentando a qualidade do efluente final quando comparado ao efluente tratado apenas biologicamente.

Ao comparar as eficiências dos carvões utilizados nos experimentos, mais uma vez, foi verificado que o Carvão A apresentou maior eficiência na remoção da matéria orgânica, já que

a absorvância no comprimento 254nm mostra-se mais sensível para medidas do teor de compostos orgânicos que possuem dupla ligação conjugada em sua estrutura.

A partir destes resultados, pode-se inferir que o carvão A possui características que mostram a maior afinidade em adsorver as substâncias resistentes neste efluente quando comparado ao carvão B. Esta maior eficiência pode ser justificada devido a natureza do carvão, possuindo maior área superficial para adsorção de compostos orgânicos recalcitrantes.

Na Figura 21, são apresentados os resultados do monitoramento de nitrogênio amoniacal nos biorreatores, operados em regime de batelada.

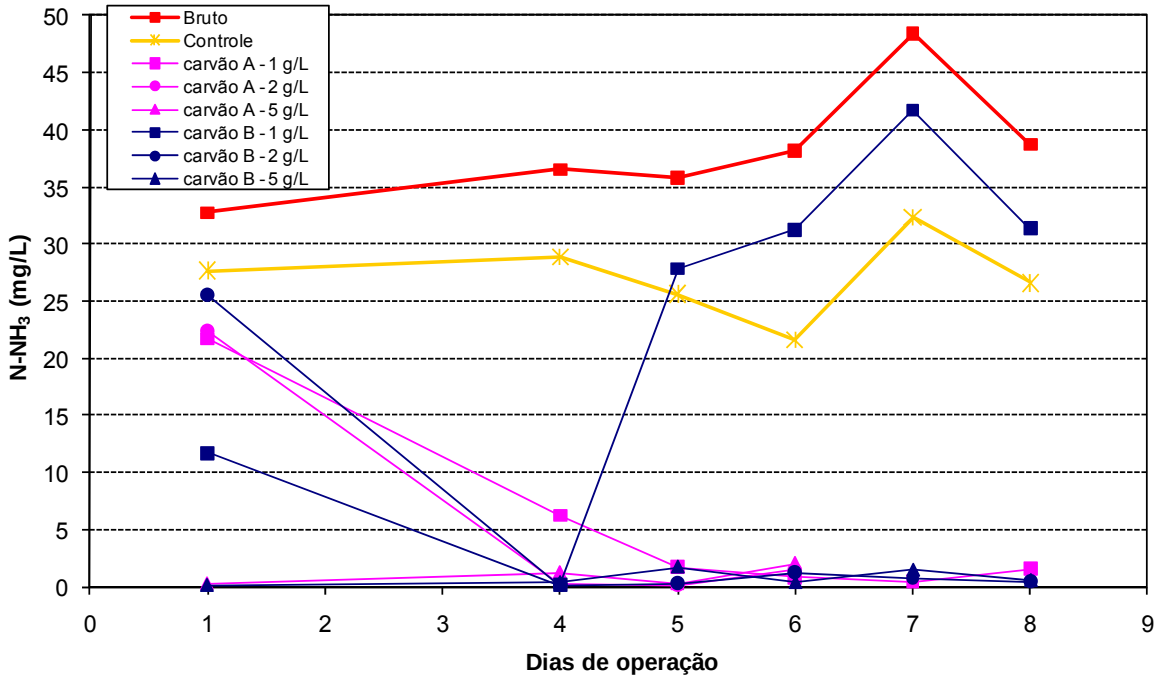


Figura 21. Resultados de nitrogênio amoniacal dos ensaios de biotratabilidade em batelada.

O nitrogênio amoniacal foi removido mais eficientemente nos reatores contendo carvão A (em todas as concentrações) e B (concentrações 2 e 5 g/L). No reator "Controle" e no reator com carvão B, na concentração de 1 g/L, ficaram abaixo de 50% de remoção.

Sendo assim, estes primeiros resultados para o ensaio em batelada mostram que o carvão ativado em pó adicionado na unidade de lodos ativados, gerou uma maior qualidade do efluente, inclusive obtendo-se o seu enquadramento no do limite exigido (DQO<150mg/L e N-NH_3<5mg/L, segundo INEA).

Foi identificada uma maior eficiência no tratamento utilizando o carvão ativado do tipo A, em relação ao efluente tratado com o carvão tipo B. Esta evidência é representada tanto pelos resultados de DQO quanto pelos obtidos na remoção de nitrogênio amoniacal. O carvão do tipo A se mostra eficaz ao ser utilizado mesmo em concentrações menores, enquanto que o mesmo resultado para o carvão B apenas é alcançado utilizando-o em concentração mais elevada.

Apesar dos melhores resultados evidenciados para o carvão A, os ensaios em regime contínuo foram iniciados apenas com carvão B, por não se dispor, na época, de quantidade significativa do carvão A para realização dos experimentos. Esses resultados serão descritos no item 4.4.2.

4.3. Avaliação da dosagem de reposição de carvão ativado - Ensaios de Toxicidade Crônica

Estes ensaios foram realizados para avaliar a concentração de reposição de carvão ativado buscando a eficácia na redução da toxicidade crônica residual do efluente da refinaria.

Os ensaios foram realizados com o organismo *Ceriodaphnia dubia* e utilizou como amostra, o efluente do sistema de tratamento biológico da refinaria (Corrente L biotratado).

A toxicidade crônica utiliza como resposta o efeito causado na reprodução do organismo em comparação ao controle.

Na Tabela 22 estão ilustrados os resultados obtidos com os ensaios de toxicidade crônica, assim como de DQO e das medidas da absorvância em 254nm, das amostras antes e depois do contato com o carvão.

Tabela 22. Resultados dos ensaios de toxicidade crônica utilizando o organismo *Ceriodaphnia dubia*.

Amostra/Parâmetro	**Corrente L biotratada**	**Carvão A 100 mg/L**	**Carvão A 300mg/L**	**Carvão B 100mg/L**	**Carvão B 300mg/L**
CENO(I)	25%	50%	-	50%	-
CEO(I)	50%	100%	100%	100%	100%
VC(I)	35,3%	70,7%	Não apresentou efeito crônico	70,7%	Não apresentou efeito crônico
Abs. 254nm	0,2257	0,0369	0,0300	0,0369	0,0294
DQO (mg/L)	208	66	46	93	52

CENO (I) – maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito diferente do controle

CEO (I) – menor concentração nominal da amostra no início do ensaio que causa efeito significativamente diferente do controle

VC(I) – valor crônico inicial – média geométrica de CENO (I) e CEO(I)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 20, foi verificado que o efluente apenas biotratado na refinaria apresentava um efeito tóxico crônico ainda elevado, já que o resultado para o valor crônico inicial foi de 35,3%, ou seja, esta proporção de efluente num corpo hídrico já se torna suficiente para causar o efeito na reprodução da espécie utilizada.

Após o tratamento com carvão, o efluente tratado tanto com o carvão A quanto com o carvão B, nas concentrações de 300mg/L não apresentou efeito crônico na reprodução dos organismos. Além disso, houve também remoção de matéria orgânica, que é constatada pelos resultados de DQO e absorvância realizados.

O tratamento com carvão na concentração de 100mg/L não removeu totalmente a toxicidade crônica residual do efluente, visto que apresentou valor crônico de 70,7%, porém melhorou muito a qualidade do efluente final.

Apesar da concentração de 300 mg/L de carvão ativado se apresentar mais eficaz para redução de toxicidade, foi decidido que os experimentos em regime contínuo iniciar-se-iam com a reposição de 100mg/L e teor de carvão acumulado de 3 g/L (valor médio dentre os avaliados na etapa anterior) no reator, pois acreditava-se que durante os ensaios em sistema contínuo com reposição contínua do carvão, os resultados poderiam ser melhores.

4.4 Ensaios em sistema contínuo

Os ensaios contínuos foram divididos em quatro etapas (I,II,III e IV), como já descrito no item 3.2.4. A seguir são apresentados resultados da caracterização do efluente de alimentação assim como os resultados das quatro etapas avaliadas. Cabe lembrar que nas duas primeiras etapas, só foi avaliado o carvão B, por não se dispor no laboratório de quantidade suficiente do carvão A, que devido à importação, tardou chegar ao laboratório.

4.4.1 Caracterização do efluente utilizado

A Tabela 23 apresenta os resultados de caracterização dos efluentes recebidos durante os ensaios em escala contínua. Foram recebidas em torno de 20 amostras durante 12 meses.

Como pode ser comprovado nos resultados apresentados, as amostras das correntes provenientes da refinaria apresentaram grande variação nas suas características ao longo dos ensaios. Segundo Mariano (2001), este comportamento é característico de efluentes hídricos gerados nas refinarias que variam muito em quantidade e em qualidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria em questão, e da forma de operação dessas unidades.

Tabela 23: Resultados (faixa de valores) dos parâmetros de caracterização das correntes vindas da refinaria e mistura resultante para alimentação.

Parâmetros	Corrente D	Corrente L	*Mistura – Alimentação
DQO (mg/L)	1100-1800	230-920	950-1590
COT (mg/L)	250-520	75-200	170-480
Abs. 254nm	4,55-10,5	1,20-8,30	3,55-7,05
DBO (mg/L)	-	-	250-600
Fenol(mg/L)	114-400	13-22	126-220
N-NH_3 (mg/L)	15-20	2,0-8,5	12-30
Cloreto(mg/L)	90-155	15-35	70-140
Alcalinidade(mg $CaCO_3$/L)	65-110	80-160	102-145
Turbidez(NTU)	50-95	30-150	80-130
Fósforo dissolvido(mg/L)	0,08-0,2	0,6-1,4	0,2-0,75
Metais Pesados	Só foi realizado para a corrente D	Descrito no 4.5.4.c.	

*Nas etapas I e II, a mistura simulava DQO de 1500 mg/L e nas etapas III e IV, a mistura simulava DQO de 1000 mg/L.

4.4.2 Etapas I e II

A Tabela 24 mostra as condições operacionais das etapas I e II em sistema continuo.

Tabela 24. Condições operacionais das etapas I e II dos reatores em sistema contínuo.

Parâmetros Operacionais	ETAPA I	ETAPA II
$DQO_{inicial}$ (mg/L)	1500	1500
TRH (horas)	12	24
Idade do Lodo (dias)	15	15
X_{ci} (reposição diária) (mg/L)	100*	300*
X_{ca} (Teor acumulado) (g/L)	3**	4,5**

* mg de carvão por litro de efluente alimentado

**g de carvão por litro de volume útil do reator

A meta de eficiência estabelecida pela refinaria no tratamento do efluente era de 150 mg/L (DQO total). A mudança da etapa I para II foi devido à ineficiência do processo. Assim sendo, o TRH foi aumentado (de 12 para 24 h) e a reposição foi triplicada (de 100 para 300 mgcarvão/L de efluente). Como resultado, o teor de carvão acumulado no reator aumentou de 3 para 4,5 mg/L.

O carvão utilizado nas etapas I e II foi o carvão do tipo B, de fabricação nacional e origem vegetal.

4.4.2.a Resultados de Remoção de Poluentes (DQO, COT, DBO e Nitrogênio)

As Figuras 22 e 23 ilustram os valores de DQO total do monitoramento durante as Etapas I e II. Os dados apresentados nos gráficos referem-se às medidas realizadas a partir do acúmulo da quantidade de carvão desejada no reator.

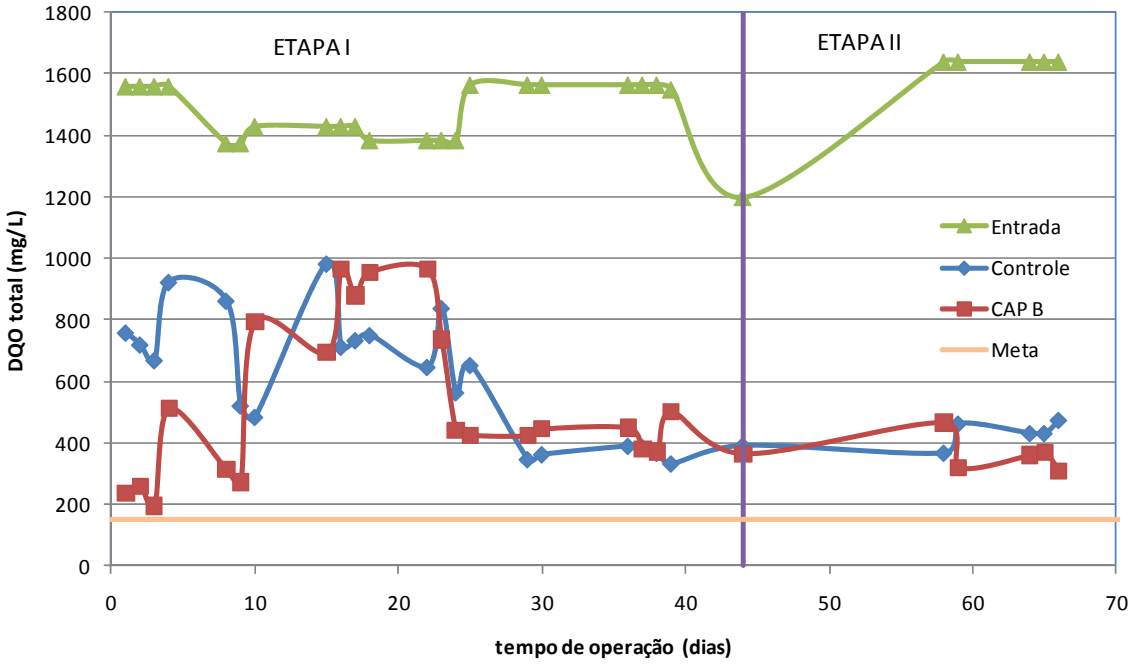


Figura 22: Monitoramento de DQOtotal durante as etapas I e II.

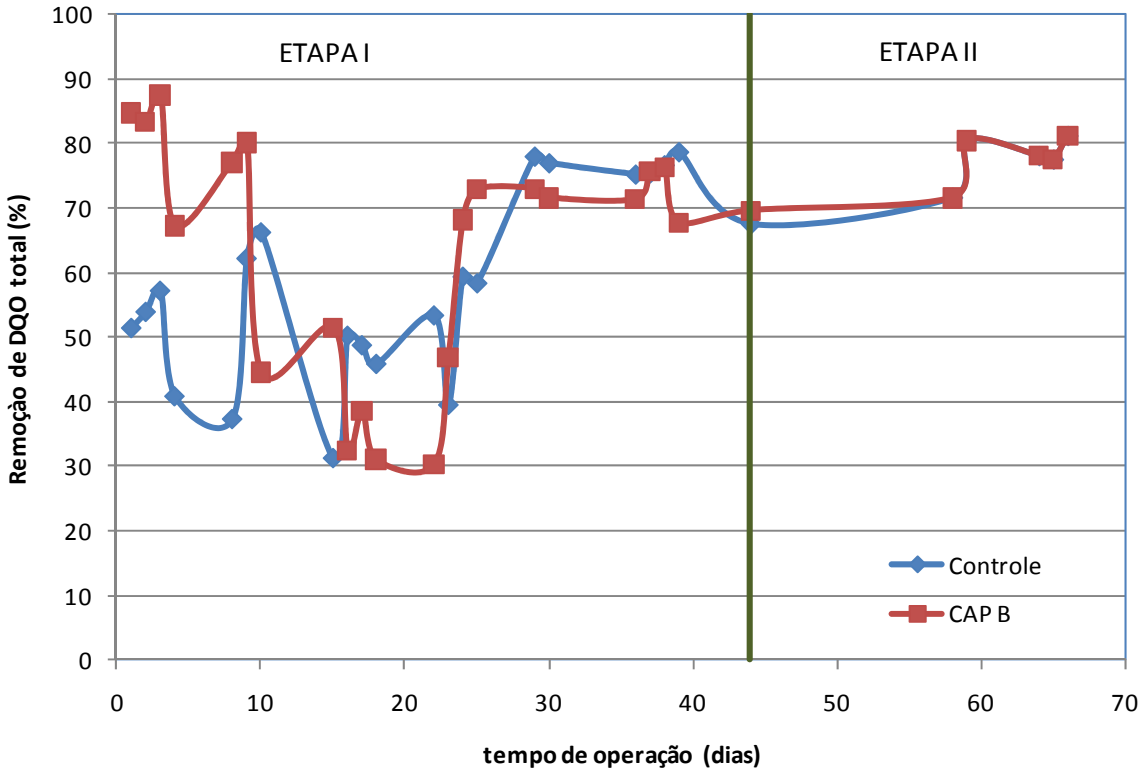


Figura 23: Monitoramento da eficiência de remoção da DQOtotal durante as etapas I e II.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que nos primeiros 10 dias, há uma diferença significativa nas eficiências dos reatores, sendo o reator com carvão ativado o que apresentou melhor desempenho em relação ao reator controle. A partir do 10ºdia, ambos os sistemas não mostram eficiência em remover a matéria orgânica, devido a provavelmente alguma substância tóxica presente na alimentação nesse período. A partir do 25º. dia, a DQO total estabiliza-se em torno de 400 mg/L, não havendo diferença no desempenho de ambos reatores. As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados do monitoramento em relação a DQO solúvel e eficiência de remoção de DQO solúvel. Observam-se as mesmas tendências apresentadas para os resultados de DQO total.

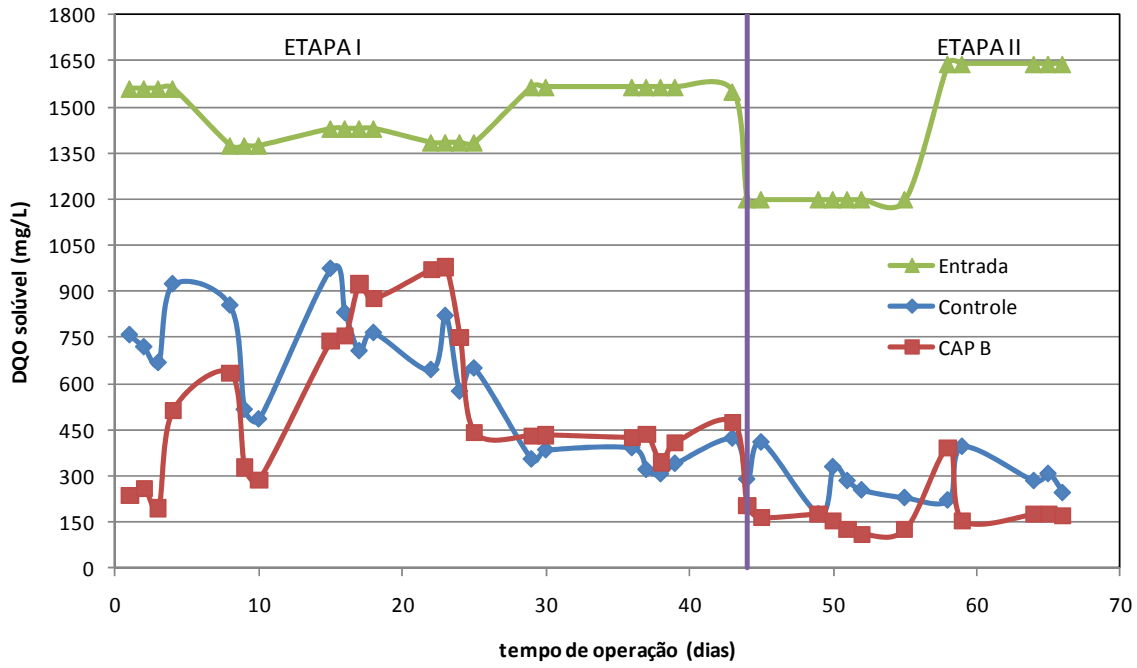


Figura 24: Monitoramento de DQO solúvel durante as etapas I e II.

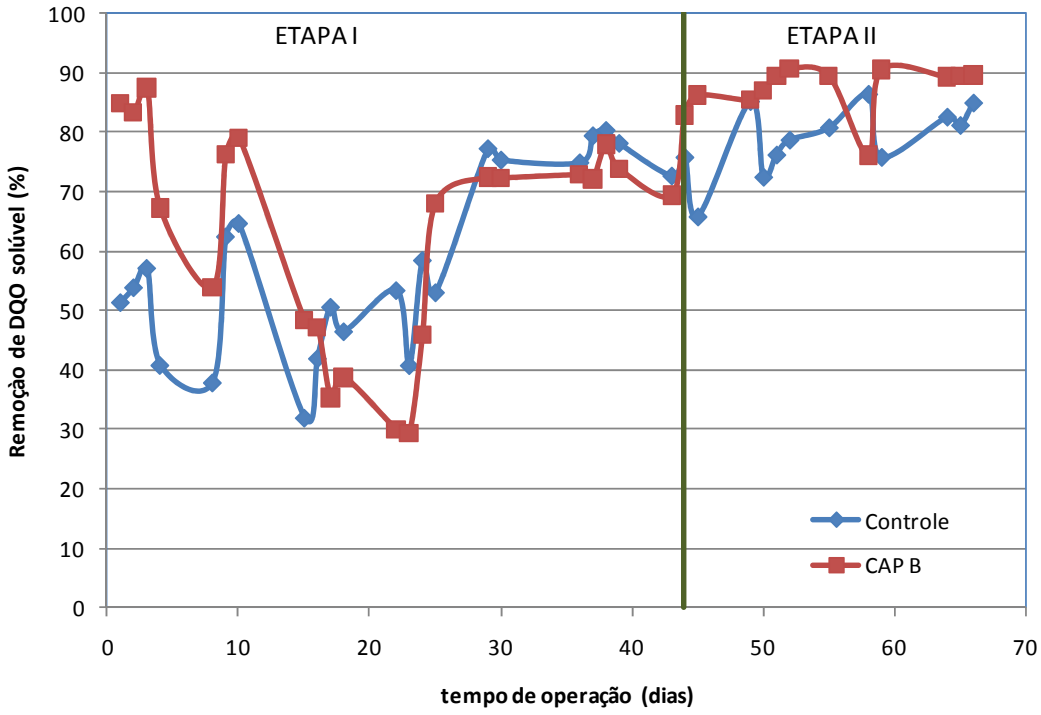


Figura 25: Monitoramento da eficiência de remoção da DQO solúvel durante as etapas I e II.

As Figuras 26 e 27 apresentam os resultados de monitoramento do COT e de sua eficiência de remoção, respectivamente, durante a Etapa I. Durante a Etapa II, não houve esse monitoramento devido a problemas no equipamento. Percebem-se também baixas eficiências de remoção de COT, que melhora um pouco no fim do período.

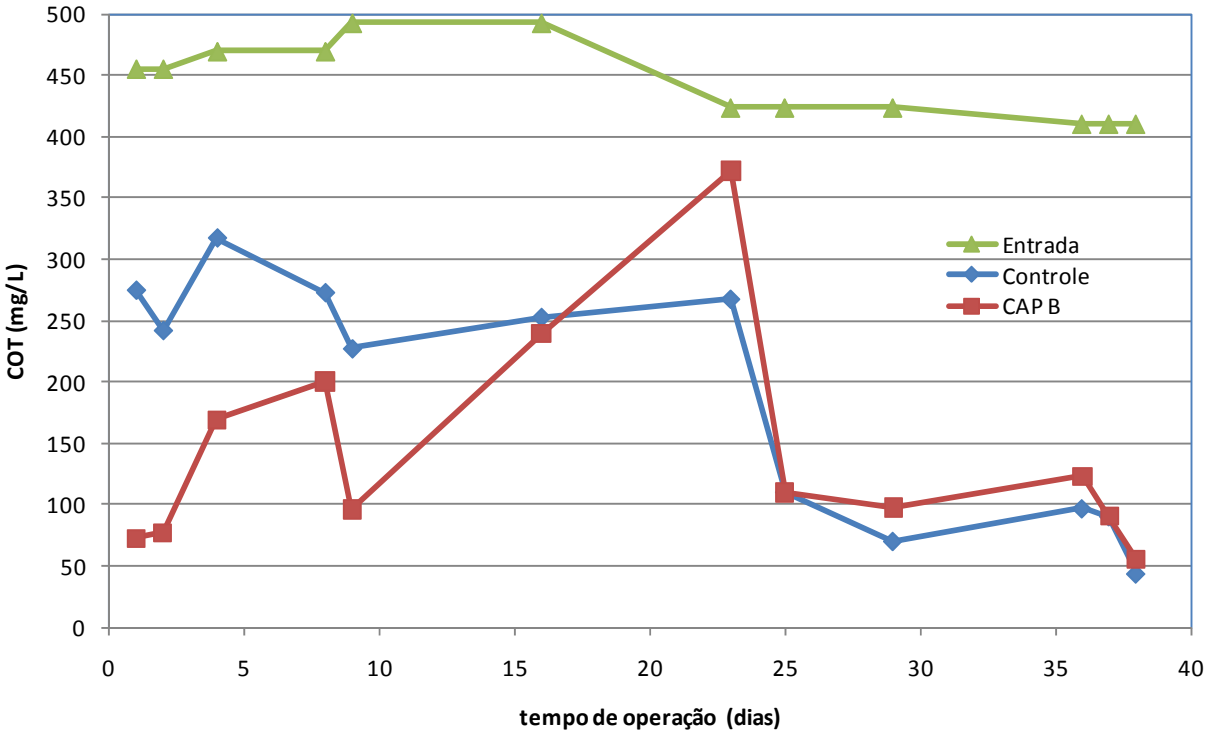


Figura 26: Monitoramento de COT durante a etapa I.

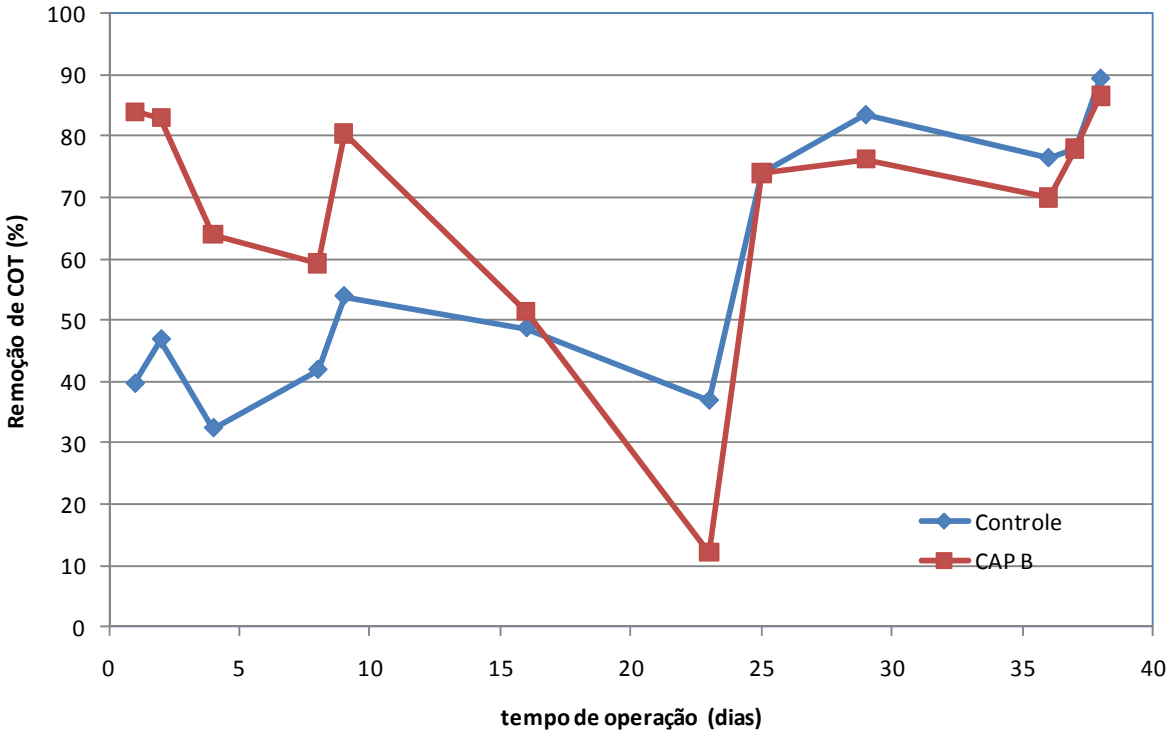


Figura 27: Monitoramento da eficiência de remoção do COT durante a etapa I

A Tabela 25 mostra resultados das análises de DBO realizadas no período de operação dos reatores. Pode-se observar nos resultados que ainda permaneceu residual significativo de matéria orgânica biodegradável. Sendo assim, supõe-se que as condições operacionais

utilizadas não foram adequadas para remover todo o material biodegradável, nem mesmo quando se aumentou o TRH.

Tabela 25. Resultados de DBO em diferentes dias nas Etapas I e II.

Tempo de Operação (dias) e Etapa	DBO da Alimentação (mg/L)	Relação DBO/DQO da alimentação	DBO Reator com CAP B (mg/L) e Remoção (%)	DBO Reator Controle (mg/L) e Remoção (%)
24º - Etapa I	650	0,47	121 (81%)	131 (80%)
30º- Etapa I	705	0,45	104 (85%)	83 (88%)
6º.- Etapa II	593	0,49	67 (89%)	105 (82%)
20º. – Etapa II	646	0,34	125 (81%)	104 (84%)

A Figura 28 ilustra os resultados obtidos no monitoramento de nitrogênio amoniacal.

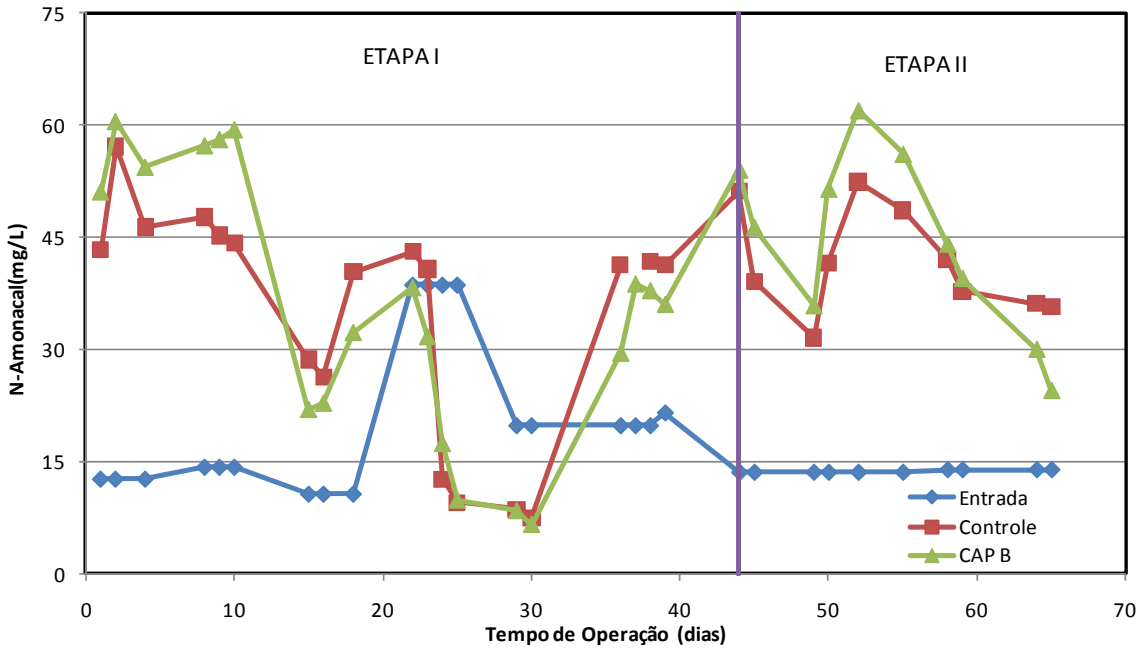


Figura 28. Resultados de Nitrogênio Amoniacal dos efluentes tratados em sistema contínuo.

Primeiramente, pode-se observar que do início do monitoramento até o 20ºdia, o efluente tratado tanto com CAP quanto apenas com lodo ativado, apresentaram valores de nitrogênio amoniacal maiores do que o efluente de alimentação. Percebe-se que os sistemas foram eficientes em remover o N-NH_3, apenas do 25° ao 30° dia. Para avaliar melhor o que

ocorria foram realizadas análises de NTK (Nitrogênio Total de Kjeldahl) que mostraram que o efluente da alimentação apresentava alto teor de nitrogênio orgânico (na faixa de 50-67 mg/L).

A saída dos reatores apresentou conteúdos significativos de nitrogênio orgânico, na faixa de 20 – 40 mg/L, mas menores do que na alimentação, podendo ser um indicativo da transformação de nitrogênio sob a forma orgânica para nitrogênio amoniacal.

Diferentemente dos ensaios em batelada (onde foram utilizadas as correntes U, provenientes do processo de coque e L, entrada do sistema biológico), o efluente utilizado nos reatores é a corrente proveniente do processo de destilação e FCC – corrente D, que possui características diferentes da corrente usada anteriormente, além da corrente L.

Outro fato importante a comentar é que os sistemas mostraram-se muito vulneráveis a mudanças, tal como troca de alimentação. Embora as amostras chegassem semanalmente e apesar da DQO das mesmas estarem em torno de 1500 mg/L, devido à composição realizada entre as correntes L e D, o aspecto visual das amostras era bastante diferente, indicando variedade na qualidade das amostras. Infere-se, portanto, que os sistemas foram sensíveis a essas variações. Assim, nesta etapa, as condições operacionais utilizadas não foram suficientes para obter uma eficiência de tratamento que atingisse a meta para descarte. E ainda, nas condições operacionais utilizadas, não foi verificada vantagem em relação à utilização deste tipo (B) de carvão ativado em pó. Sendo assim, a próxima etapa (III) foi diminuída a DQO de alimentação (para 1000 mg/L), para diminuir a carga de matéria orgânica aplicada aos sistemas. As demais condições permaneceram as mesmas da Etapa II.

4.4.2.b Resultados de Sólidos nos Reatores

As Figuras 29 e 30 ilustram o monitoramento do teor de sólidos para o reator controle e com carvão, respectivamente.

Para o reator controle, o teor de sólidos foi bem variável para a Etapa I, variando-se na faixa de 1500 a 3400 mg/L, enquanto que na etapa II, ficou em torno de 2000 mg/L, mais estável. Em ambos os períodos, a relação SSV/SST foi, em média, de 0,9, indicando um lodo jovem, característico de sistema de idade do lodo baixa (VON SPERLING, 1996).

Para o reator com CAP, o teor de carvão ficou de acordo com o esperado teoricamente. Na etapa I, onde o esperado era uma concentração de 3000 mg/L, os valores experimentais oscilaram na faixa de 2300 a 3500 mg/L, tendo como média o valor de 2900 mg/L. O valor referente à biomassa (SSV biomassa) variou de 2500 a 3000 mg/L, similar ao reator controle. Na etapa II, onde o valor esperado de carvão acumulado era 4500 mg/L, obteve-se valor médio de 4200 mg/L. Por outro lado, a biomassa diminuíu, variando na faixa de 1200 a 2200 mg/L de SSV.

Embora sejam sistemas diferentes, os valores de concentração de lodo foram semelhantes.

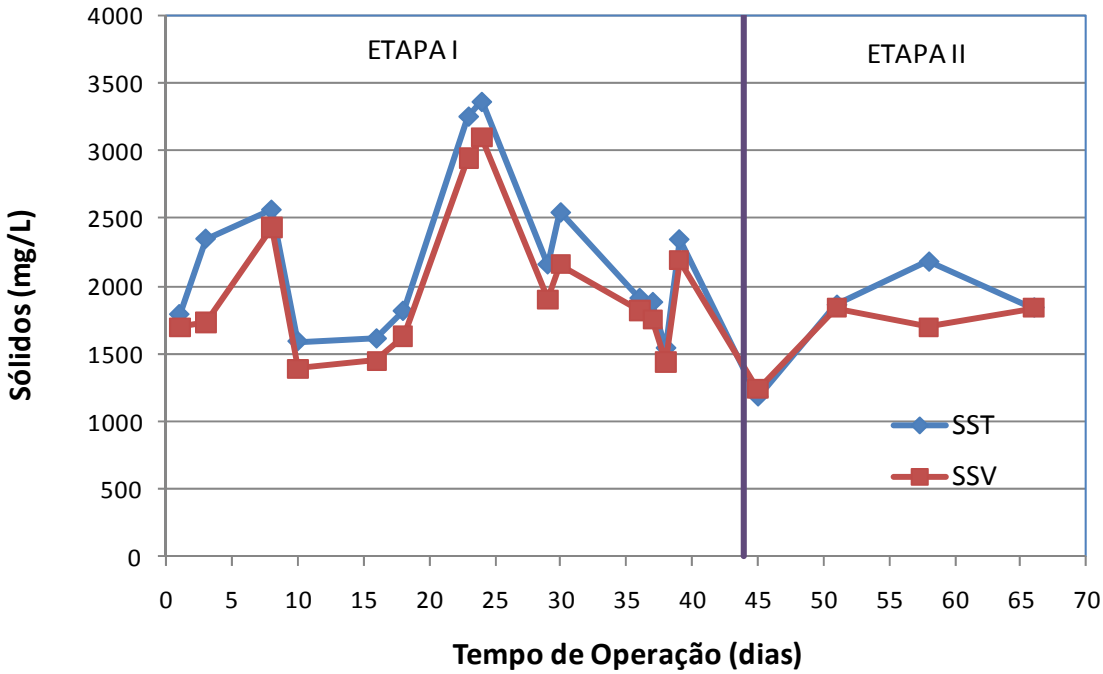


Figura 29.Teor de Sólidos Suspensos para o reator controle em sistema contínuo.

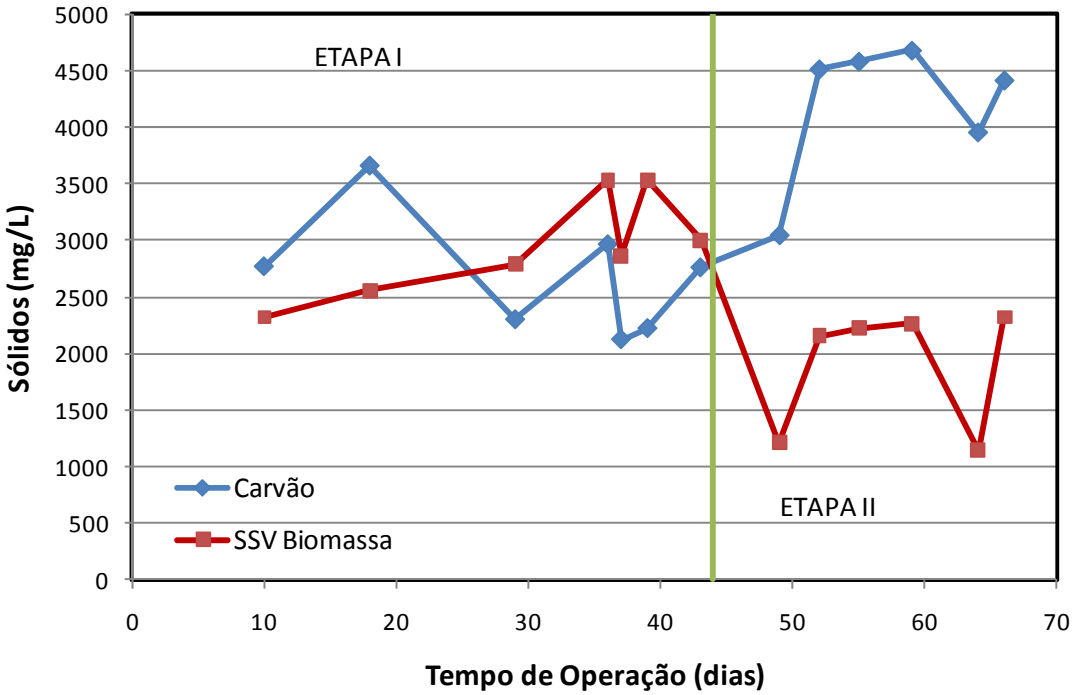


Figura 30. Teor de Sólidos (carvão e Biomassa) nos reatores em sistema contínuo nas etapas I e II.

As Figuras 31 e 32, a seguir, ilustram o monitoramento microscópico dos sólidos no interior dos reatores na etapa I. Na figura 31 está apresentado a mistura de carvão adicionado ao lodo, utilizando o aumento óptico de 100 vezes. E na figura 32, mostra a mistura do reator contendo apenas lodo ativado, com aumento 100 vezes.

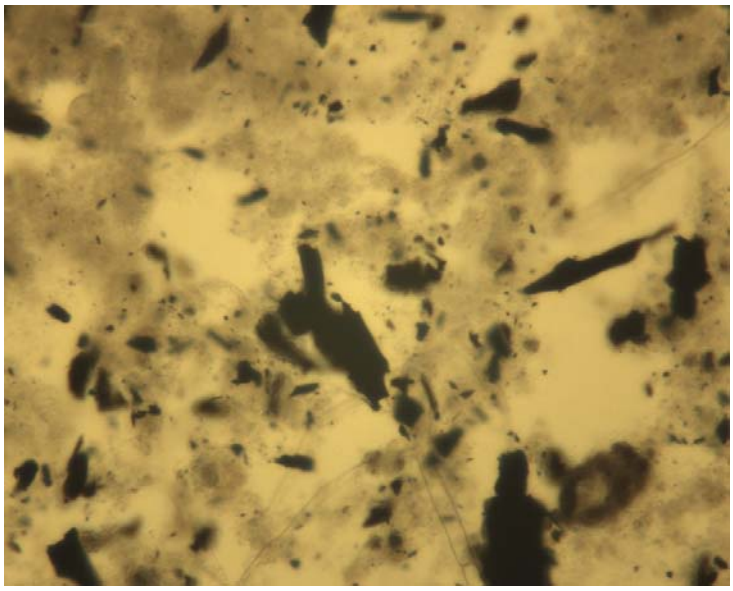


Figura 31. Microscopia do interior do reator com Carvão ativado adicionado ao lodo utilizando aumento de 100 vezes na etapa I.

Da Figura 31, observa-se o carvão agregado ao lodo. Entretanto, o carvão B apresentou diversidade no tamanho de suas partículas, o que dificultou que uma maior aglomeração com os flocos de lodo ativado. Também foi verificada a presença de protozoários no sistema.

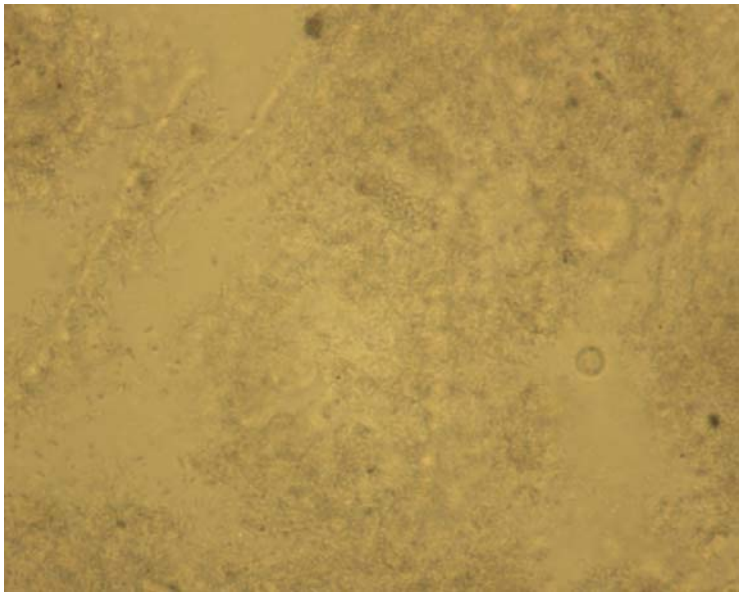


Figura 32. Microscopia do interior do reator contendo apenas lodo ativado utilizando aumento de 100 vezes, na etapa I.

No reator controle, os flocos de lodo apresentaram-se bem aglomerados, com vasta presença de protozoários no sistema. Não foi verificado presença de organismos filamentosos, contribuindo assim, para melhor sedimentação do lodo.

Nas Figuras 33 e 34, estão apresentados o monitoramento do interior dos reatores que operaram na etapa II, em sistema contínuo.

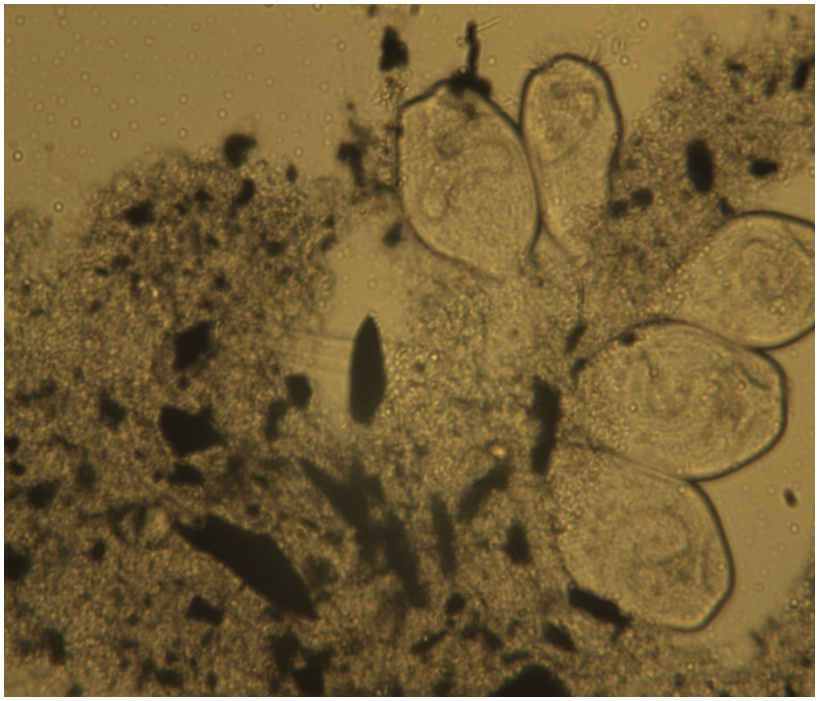


Figura 33. Microscopia do interior do reator com carvão ativado adicionado ao lodo ativado utilizando aumento de 200 vezes, na etapa II em sistema contínuo.

Na Figura 34, verifica-se o mesmo perfil das partículas de carvão com tamanhos diversificados aglomeradas aos flocos microbianos. Adicionalmente, foi observada a presença de organismos de maior tamanho, não vistos na etapa I. Estes organismos apresentavam movimentos através de cílios na sua extremidade.

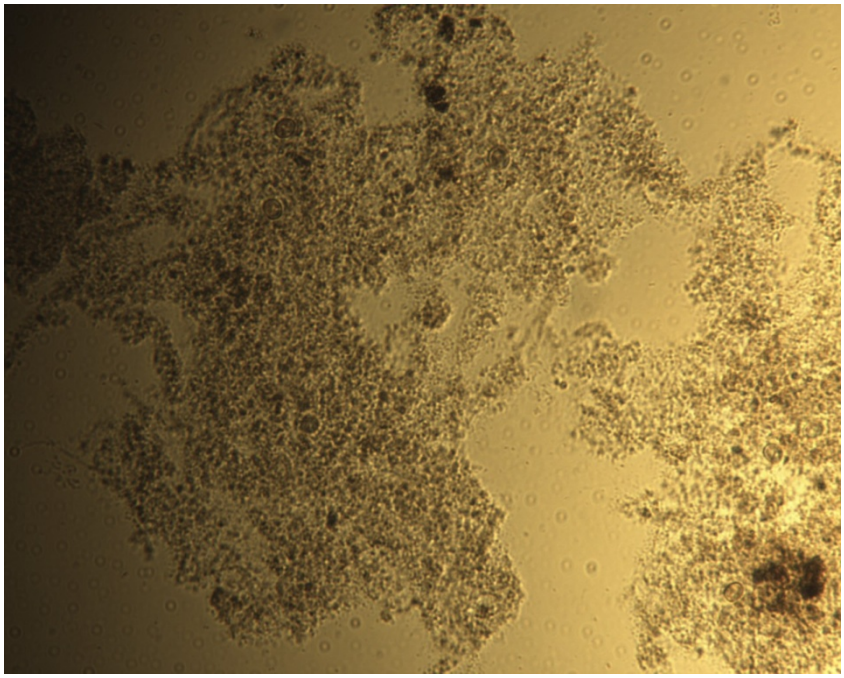


Figura 34. Microscopia do interior do reator contendo lodo ativado utilizando aumento de 200 vezes, na etapa II em sistema contínuo.

De acordo com a Figura 34, o aumento de 200 vezes permitiu visualizar mais detalhadamente o sistema. Os flocos microbianos estão bem agregados, não foi observada a presença de organismos filamentosos, o que garante ao lodo boa sedimentação.

4.5.3 Etapa III

Nesta terceira etapa, os sistemas foram reiniciados e foi adicionado um terceiro biorreator contendo carvão do tipo A adicionado ao lodo ativado. O tempo de retenção hidráulica (TRH) manteve-se em 24 horas assim como a idade do lodo manteve-se em 15 dias e a reposição de carvão ficou em 300 mg/L. Nesta etapa, também, foi diminuída a DQO da alimentação para 1000 mg/L, com o objetivo de diminuir a carga de alimentação do sistema.

a) Resultados de Remoção de Poluentes (DQO, DBO, Absorvância 254nm e Nitrogênio)

As Figuras 35 a 37 ilustram os resultados da eficiência do tratamento na remoção da DQO. Mais especificamente, são apresentados resultados do monitoramento da DQO total, detalhamento da DQO total, eficiência de remoção da DQO total, resultados do monitoramento da DQO solúvel, detalhamento da DQO solúvel e eficiência de remoção da DQO solúvel.

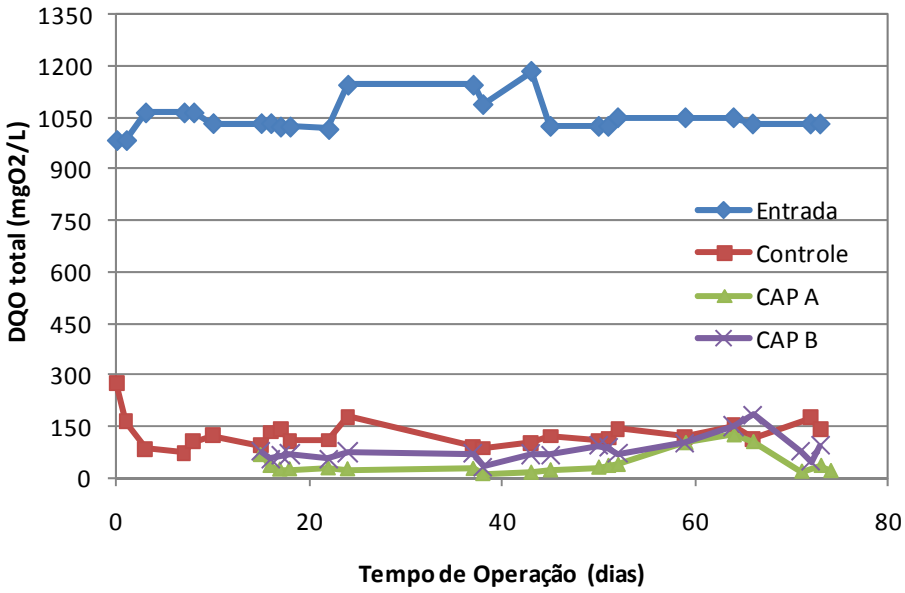


Figura 35 – Resultados de monitoramento da DQO total nos experimentos da Etapa III.

Ressalta-se que durante os dez primeiros dias, todos os reatores operaram sem CAP, com o objetivo de aclimatar o lodo e atingir um estado estacionário. Diante disso, os resultados do reator "Controle" é uma média dos resultados obtidos para os três reatores. Exceto alguns pontos do final do monitoramento, ambos os reatores com CAP atingiram a meta de 150 mg/L. Para o reator controle, os valores do efluente tratado oscilaram em torno de 150 mg/L. A Figura 36 ilustra um detalhamento dos resultados obtidos com os reatores.

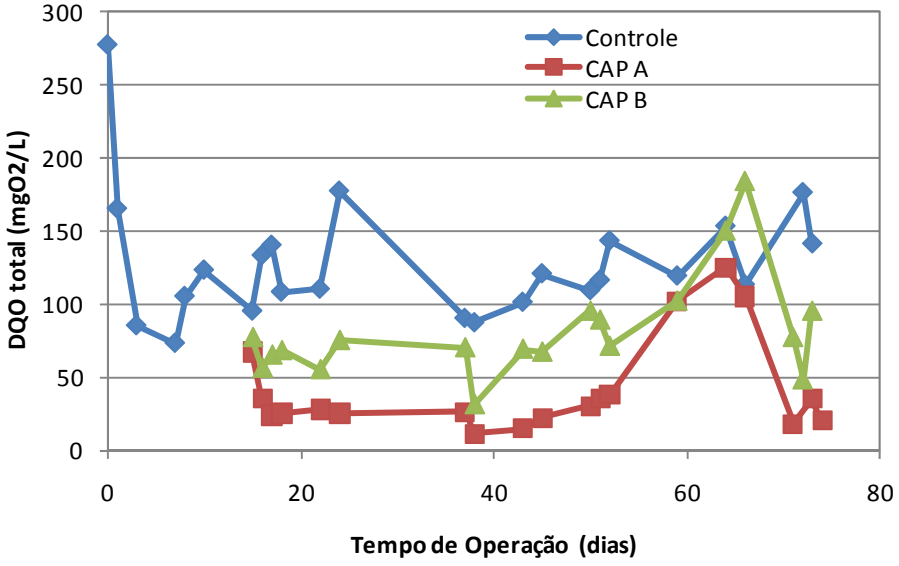


Figura 36. Resultados para o Detalhamento da DQO total nos efluentes tratados em sistema contínuo da Etapa III

Na Figura 36, as curvas mostram que os efluentes tratados a partir dos dois biorreatores contendo carvão ativado, atingiram valores de DQO mínimo de 12 mg/L para o reator com CAP

A. Percebe-se que o carvão A gera um efluente tratado com melhor qualidade que o carvão B. A eficiência de remoção (Figura 37) mostra que para o reator com CAP A, atingiu-se 98% de remoção de DQO total.

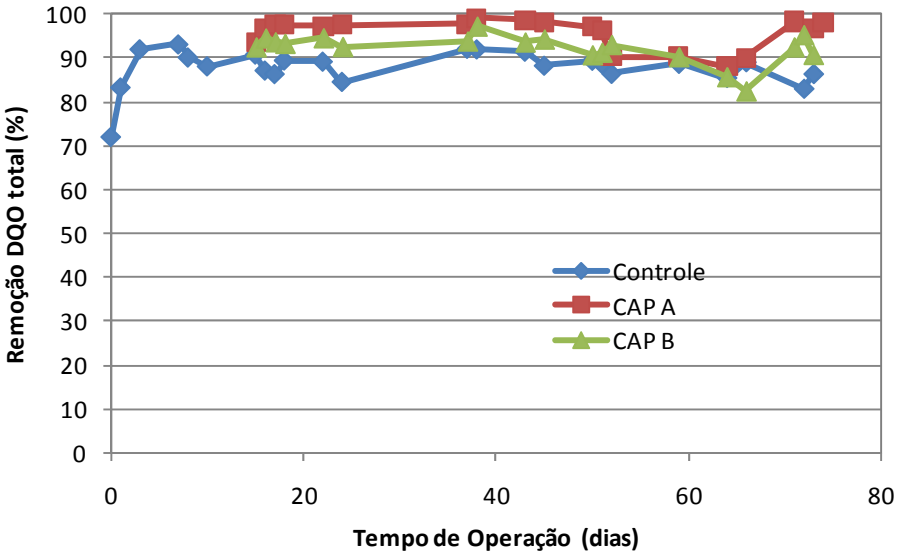


Figura 37. Resultados de Eficiência de Remoção de DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo.

O biorreator Controle foi o que apresentou um desempenho pior, pois os valores de DQO para o seu efluente tratado ficou entre 100-200mg/L. Adicionalmente, foi verificado para este reator que houve constantes flutuações nos valores da DQO, representando baixa estabilidade em situações onde há variação na alimentação, sendo pela troca de alimentação, choques de carga ou ainda, problemas operacionais como ausências de oxigênio dissolvido por curto período (devido a paradas dos compressores).

Stenstrom (1984), também estudou a adição de carvão em unidades do lodo ativados visando o aumento da nitrificação para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, em situações transitórias ou choques de carga. Para isto, utilizou reatores com efluente sintético e efluente real vindo da refinaria. Dentre as conclusões obtidas pelo autor, foi que a adição de carvão numa dosagem de até 200mg/L manteve o sistema operando de forma mais estável quando comparado ao reator apenas com lodo ativado em situações de perturbação prolongada.

O efluente tratado com CAP B também apresentou grandes picos a cada choque de carga, chegando a valores acima de 150mg/L. Isto ficou evidenciado numa troca de alimentação ocorrida em torno do 59º dia de operação. Antes desta modificação, os valores de DQO eram em torno de 45 e 60 para os biorreatores com CAP A e CAP B, respectivamente. Assim, foi verificado que o reator com CAP B foi mais sensível às flutuações, mostrando menor

estabilidade que o reator com CAP A. As mesmas tendências foram verificadas em relação a DQO solúvel (efluente filtrado) nos biorreatores, como mostrado nas Figuras de 38 a 40.

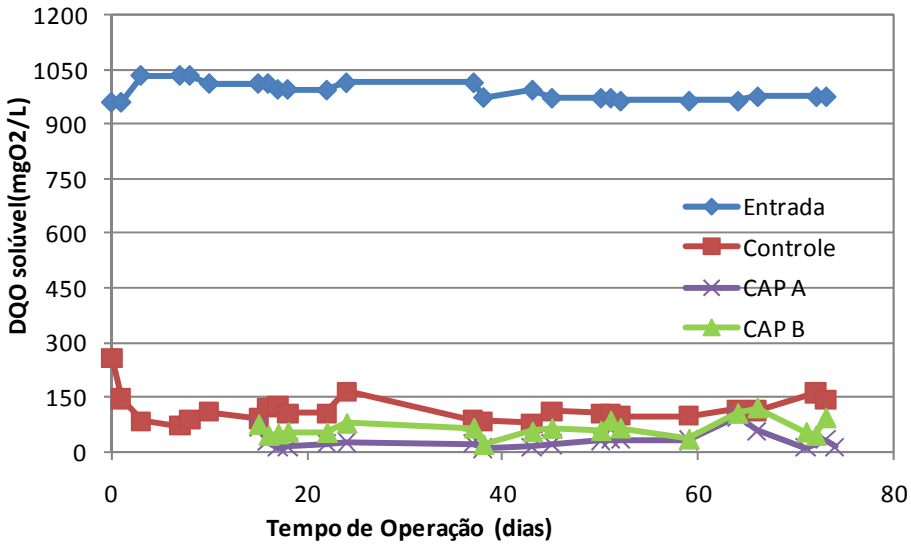


Figura 38. Resultados de monitoramento da DQO solúvel nos experimentos da Etapa III.

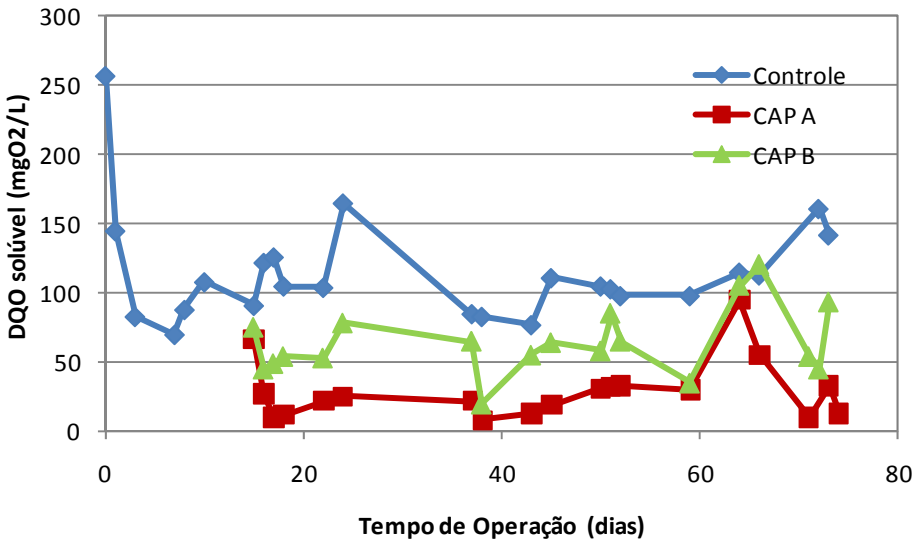


Figura 39. Resultados para o detalhamento da DQO solúvel nos efluentes tratados em sistema contínuo da Etapa III.

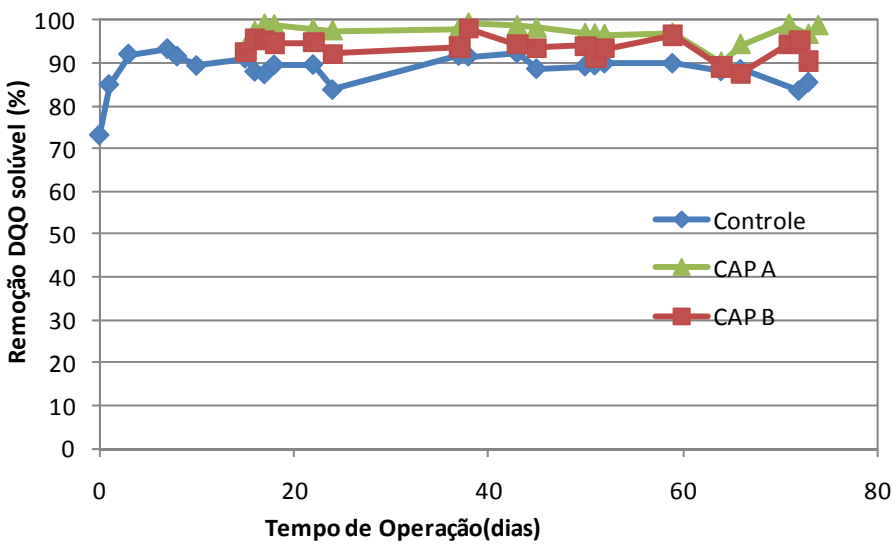
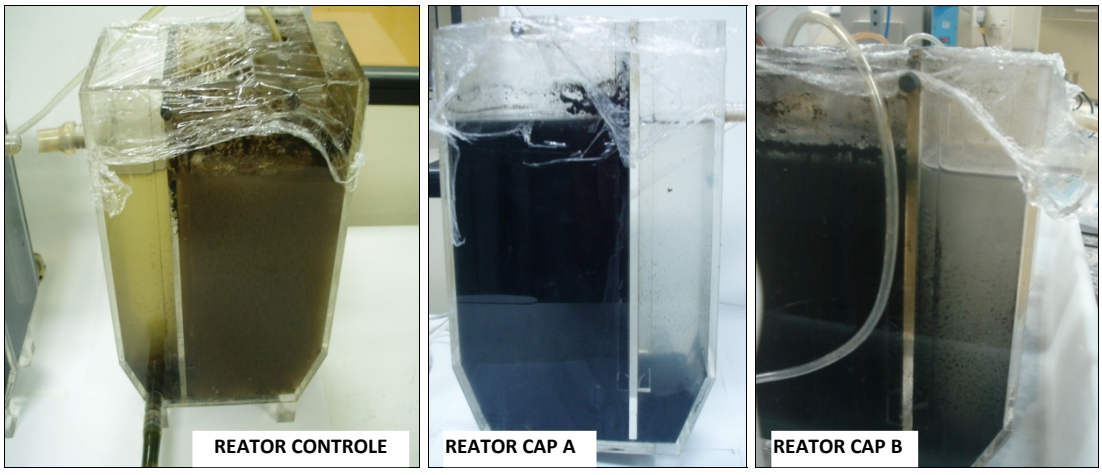


Figura 40. Resultados de Eficiência de Remoção de DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo.

Percebe-se que os efluentes tratados de ambos os reatores com CAP estão bem semelhantes, em termos de DQO solúvel. No entanto, o reator com CAP A produz um efluente com menor valor de turbidez, ou seja, ele permite uma melhor decantação do lodo, fazendo com que o sobrenadante torne-se mais límpido. Essa verificação pode ser constatada na Figura 41, que apresenta fotos dos biorreatores montados e o sobrenadante dos decantadores.



(a) (b) (c)

Figura 41. Reatores biológicos (a) Reator Controle (b) Reator com carvão ativado A (c) Reator com carvão ativado B.

As fotomicroscopias obtidas na análise de MEV, também mostraram que o carvão A apresenta maior uniformidade em suas partículas, fato este que pode colaborar para que a

aglomeração com os flocos de lodo ativado possa ser maior, apresentando melhor sedimentação.

A Figura 42 ilustra os resultados de monitoramento da absorvância a 254 nm dos reatores. Os resultados obtidos deste parâmetro ressaltam que os carvões são mais eficientes para a remoção das substâncias orgânicas aromáticas do que o reator de lodos ativados ("Controle") e que o carvão A apresenta grande afinidade com essas substâncias.

A maior afinidade do carvão A pode estar relacionada diretamente com os resultados encontrados para área superficial BET, a qual apresentou maior valor em relação ao Carvão B. Assim, como valores de diâmetro de poro e volume de poro também foram maiores, o que pode mostrar sua maior capacidade em adsorver os compostos presentes nos efluentes de refinaria.

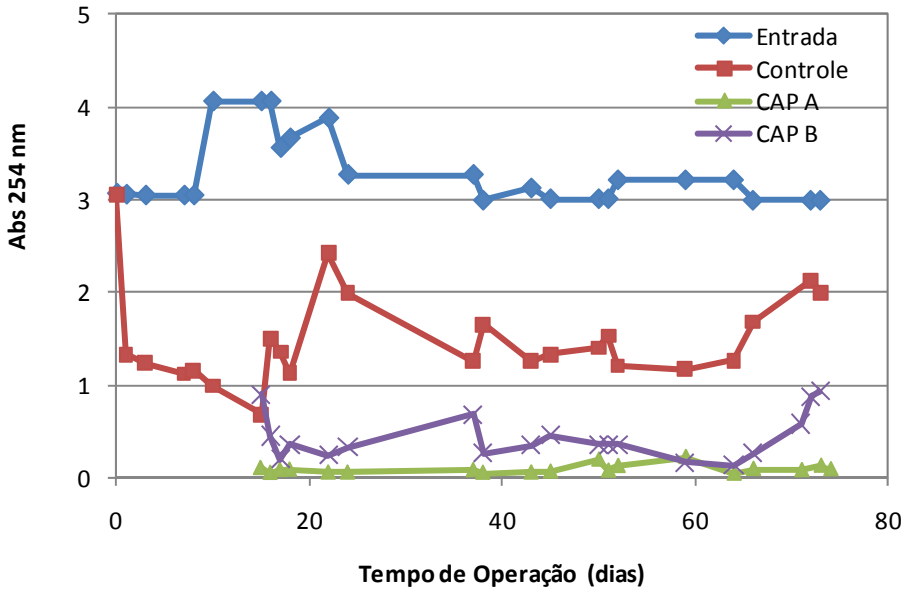


Figura 42. Resultados de monitoramento da absorvância a 254 nm nos experimentos da Etapa III.

As Figuras 43 e 44 ilustram o monitoramento e o percentual de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) nos reatores. Os resultados obtidos nesta análise mostram que os reatores com carvão ativado apresentaram maiores percentuais de remoção quando comparado ao reator com lodo ativado. Ambos os carvões apresentaram eficiências semelhantes na remoção de carbono orgânico total.

Ao compararmos os resultados obtidos na figura 42 (absorvância 254nm) com os resultados de COT da Figura 43, foi verificado que a primeira análise possui maior sensibilidade quanto à medida de matéria orgânica, visto que a absorvância na região dos raios UV mostra maior diferença de valores entre os efluentes tratados com carvão A e B, enquanto que o COT mostra remoção praticamente igual para os dois reatores.

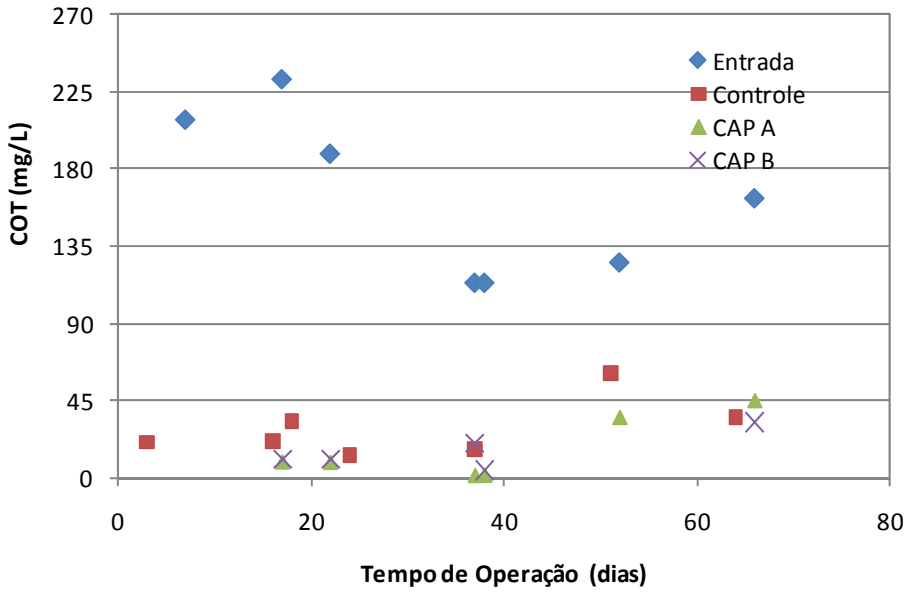


Figura 43. Resultados de monitoramento de COT nos experimentos da Etapa III.

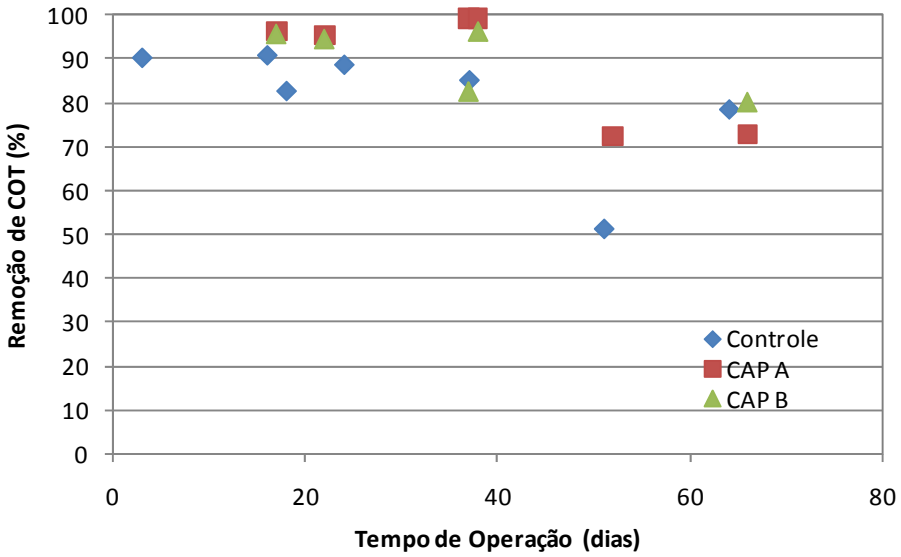


Figura 44. Resultados de Eficiência de Remoção de COT para os efluentes tratados em sistema contínuo na Etapa III.

Diante da análise textural dos carvões utilizados e buscando correlação com o desempenho apresentado por cada um deles quando adicionados aos biorreatores, pode-se inferir que as características morfológicas do carvão A, tais como uniformidade na distribuição e tamanho das partículas podem ser os fatores que corroboram para o maior sinergismo entre o processo biológico e o carvão ativado em pó.

A Tabela 26 mostra os resultados de DBO em diferentes dias de operação desta terceira etapa em sistema contínuo. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o

residual de matéria orgânica biodegradável foi pequeno em relação à etapa anterior. A remoção percentual de DBO para os reatores com os carvões foi maior do que o reator controle nos 10º e 38º dias de operação, contudo, para o 52º dia a remoções foram semelhantes para os três reatores.

Nos primeiros dias de operação, o carvão A atingiu remoção maior que o reator com carvão B e o reator controle, e após este período, os resultados foram muito próximos para os dois reatores (CAP A e CAP B). Verifica-se também que a mistura de alimentação se apresentou mais recalcitrante no período inicial de operação.

Tabela 26. Resultados de DBO em diferentes dias, para os reatores da etapa III em sistema contínuo.

Tempo de Operação (dias) e Etapa	DBO da Alimentação (mg/L)	Relação DBO/DQO da alimentação	DBO Reator com CAP A (mg/L) e Remoção (%)	DBO Reator com CAP B (mg/L) e Remoção (%)	DBO Reator Controle (mg/L) e Remoção (%)
10º dia	136	0,13	14,3 (89%)	28,9 (79%)	31,2 (77%)
38º dia	122	0,11	4,4(96%)	6,4 (95%)	20,2 (83%)
52º dia	570	0,56	12,5(98%)	24,4 (96%)	33,4 (94%)

A Figura 45 ilustra resultado do monitoramento de nitrogênio amoniacal nesta etapa do estudo.

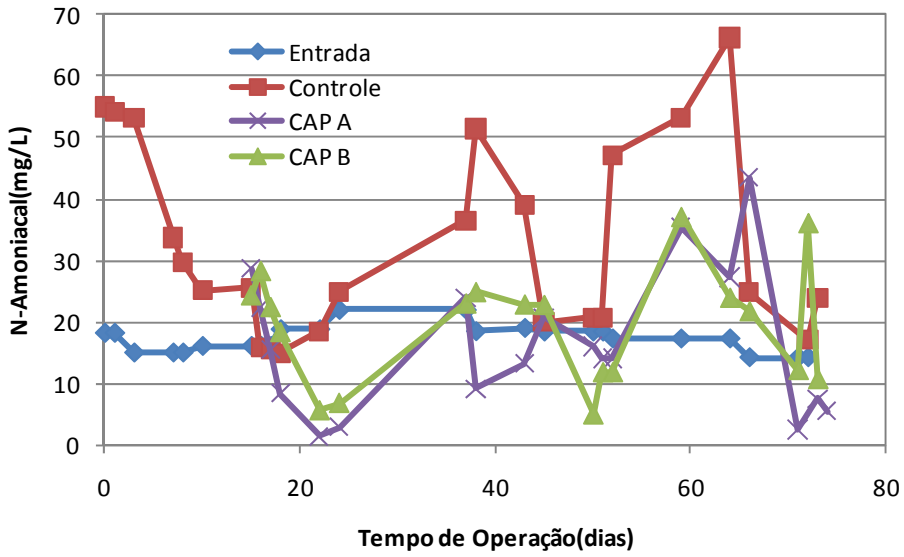


Figura 45 – Valores de Nitrogênio Amoniacal para os efluentes tratados nos bioreatores em sistema contínuo.

Os resultados de nitrogênio amoniacal para os três biorreatores desta etapa, foram semelhantes aos resultados das etapas I e II anteriores para os dois biorreatores, onde os valores de amônia dos efluentes tratados foram mais altos que os valores iniciais da alimentação. Diante desses resultados, ficou evidenciado mais uma vez que, poderia ter ocorrido transformação de nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, e o mesmo não conseguiu nitrificar. Sendo assim, foram realizadas novamente análises de nitrogênio Kjeldhal (nitrogênio orgânico somado ao nitrogênio amoniacal), para verificar o teor de nitrogênio orgânico na alimentação e nos efluentes tratados dos biorreatores. Para estas análises, foram retiradas amostras nos 20º e 42º dias de operação. Os resultados destas análises, que estão apresentadas na Tabela 27, mostraram que os valores de nitrogênio orgânico na alimentação estava na faixa de 58 a 78 mg/L e nos efluentes tratados, entre 19 e 55mg/L. Observa-se que os resultados são semelhantes aos da Etapa II.

Tabela 27. Valores de Nitrogênio Kjeldhal investigado para alimentação e efluentes tratados dos biorreatores da etapa III.

Amostras	**Média de Valores de Nitrogênio Kjeldhal(mg/L) 15º dia**	**Média de Valores de Nitrogênio Orgânico (mg/L) 20º dia**	**Média de Valores de Nitrogênio Orgânico (mg/L) 42º dia**
Alimentação	78	58	59
Controle	54,5	39,5	34,5
Reator com CAP A	43,0	38	19
Reator com CAP B	48,4	45,9	27,4

De acordo com os resultados de nitrogênio Kjeldhal dos efluentes tratados pelos sistemas e os resultados de nitrogênio amoniacal mostrados na Figura 45, pode-se verificar que houve formação de nitrogênio amoniacal nos biorreatores, visto que os valores de nitrogênio amoniacal foram maiores para os tratados. Além disso, há um decréscimo da concentração de nitrogênio orgânico nos tratados em relação à alimentação, mostrando que há uma parcela de nitrificação, mas não suficiente para atender ao valor de descarte (5 mg/L – NT 202-R10, INEA). Outro ponto a ser levantado é a presença de substâncias tóxicas na corrente D que pode estar inibindo a nitrificação. Tem-se observado que quando há mudanças na alimentação do sistema por amostras provenientes de diferentes coletas, há mudança no comportamento dos sistemas. Devido ao odor característico de fenol nesta corrente, foi realizada uma medida desse parâmetro e o resultado foi de 208 mg/L.

Segundo Santiago et al. (1997), as bactérias nitrificantes são sensíveis a um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. Ressalta-se que a concentração de fenol na

corrente D foi detectada sendo igual a 208 mg/L, muito além dos valores limites que causam inibição.

Sendo assim, o parâmetro “concentração de fenol” foi incluído na caracterização das amostras a partir da próxima etapa e foram realizados ensaios de inibição de nitrificantes (descritos no item 4.5), para investigar o que poderia estar inibindo a nitrificação.

Adicionalmente, a adição de carvão resultou em menores valores de nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico na saída dos reatores quando comparado ao reator Controle, contendo apenas os microrganismos que promovem a oxidação biológica.

a) Resultados de Sólidos nos Reatores

As Figuras de 46 a 48 mostram os resultados das análises de sólidos suspensos totais e voláteis para o reator controle e o teor de biomassa e carvão acumulado (Xca) no interior dos reatores.

No reator controle, após 15 dias de operação, os sólidos mantiveram-se em torno de 1000mg/L, prosseguindo até o fim da operação da terceira etapa, como mostrado na Figura 46.

Nos outros dois reatores com carvão ativado A e B, os valores do teor de carvão acumulado nos reatores foram semelhantes, encontrados, portanto, na faixa de 4350 a 4700mg/L. O nível de biomassa para os reatores também foram próximos, na faixa de 1500-2000mg/L (Figuras 41 e 42).

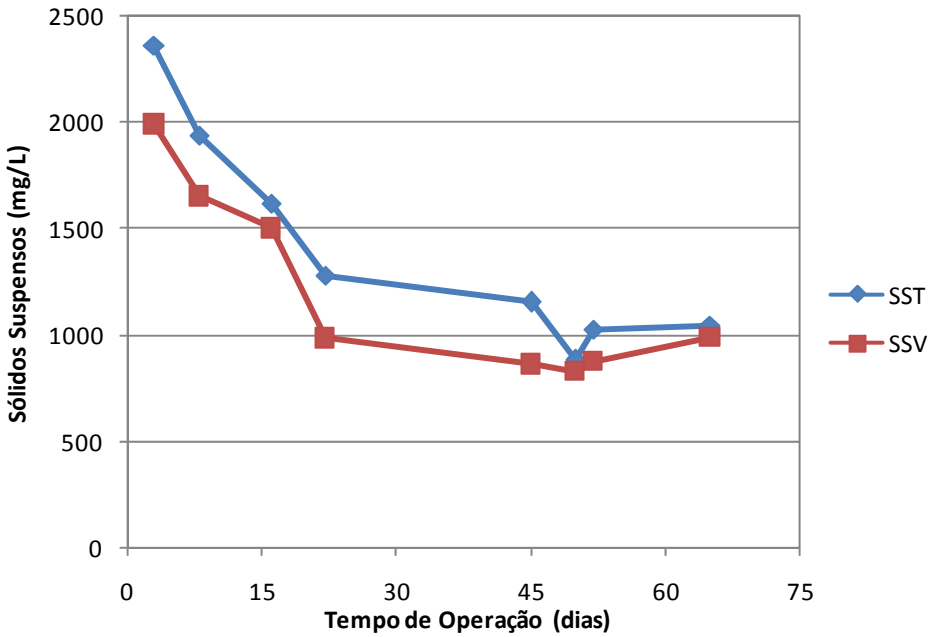


Figura 46. Monitoramento dos Sólidos Suspensos no reator controle.

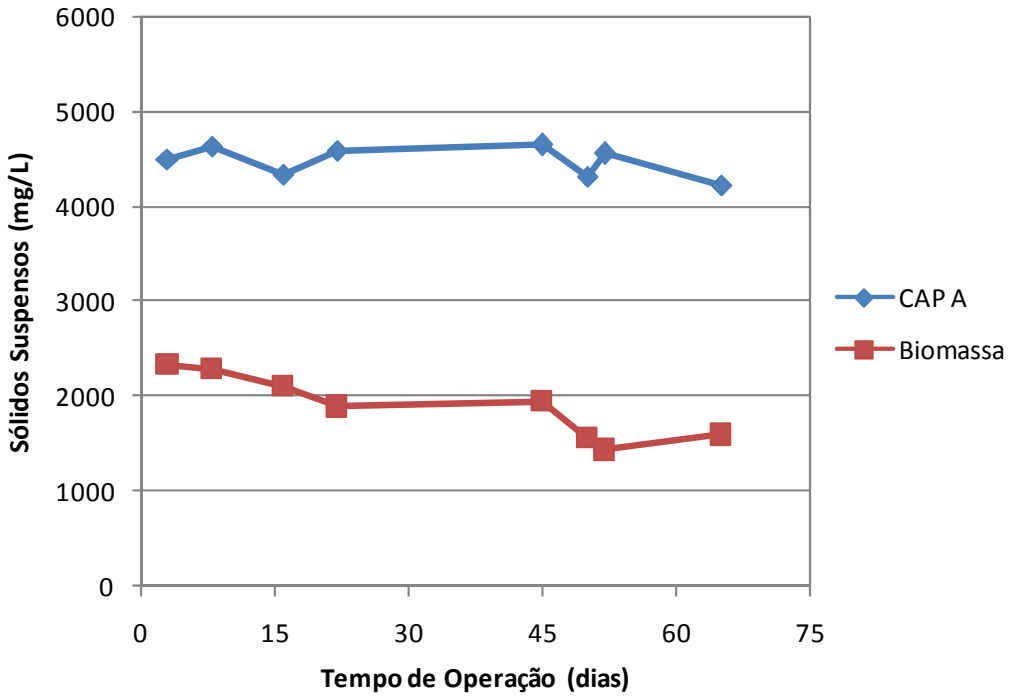


Figura 47. Monitoramento de carvão ativado e biomassa no reator com CAP A.

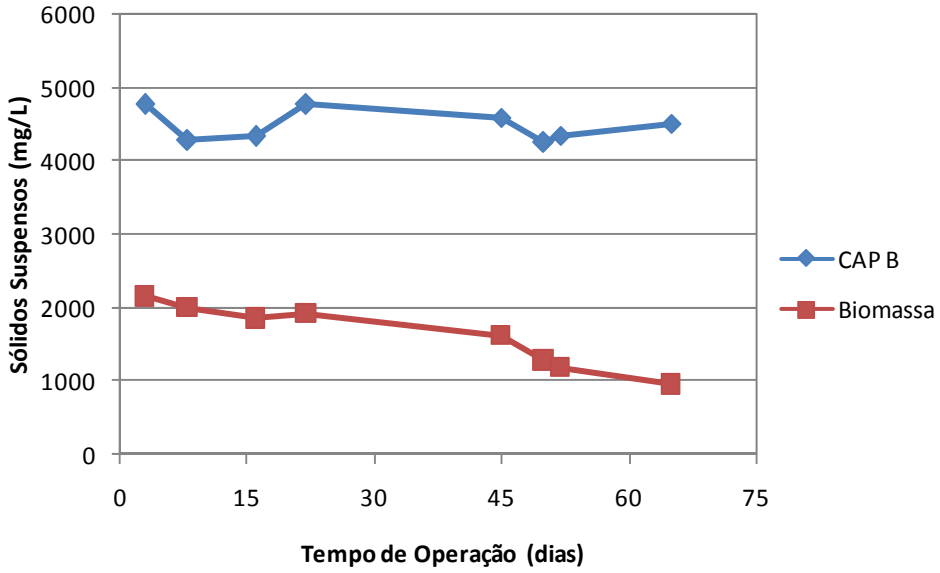


Figura 48. Monitoramento de carvão ativado e biomassa no reator com CAP B.

No período final da operação, foi verificado que o teor de lodo do reator controle estava com maior volume, aspecto gelatinoso, apresentando dificuldade de sedimentação. Assim, foram realizadas avaliações da sedimentabilidade do lodo através do ensaio de Índice Volumétrico de Lodo (IVL) (JORDÃO & PESSÔA, 1995) e da microscopia óptica para os três reatores.

A partir dos testes foi verificado que após o 50º dia de operação o lodo do reator controle possuiu baixa sedimentação em relação aos outros reatores com carvão adicionado. Os resultados de IVL corroboram para este fato, pois o reator controle apresentou valor de IVL de 930mL/g, enquanto que os reatores contendo carvão A e B apresentaram, respectivamente, valores de IVL 67 e 59 mL/g, valores usuais de operação de lodos ativados, segundo a literatura para esgoto doméstico (VON SPERLING, 1996)

Na análise de microscopia óptica, verificou-se que o lodo do reator controle apresentava grande quantidade de organismos filamentosos ao fim da etapa III, como mostrado na Figura 49. A abundância de filamentos nos flocos microbianos causa problemas operacionais de grande magnitude tais como alteração das características de sedimentabilidade do lodo biológico, que impede a separação conveniente da biomassa. Dentre os fatores que levam à presença de filamentosos nos flocos microbianos, podem-se destacar as características do efluente, tal como sua composição química, maior concentração de substâncias tóxicas, entre outras. (SANT'ANNA JRJR., 2010).

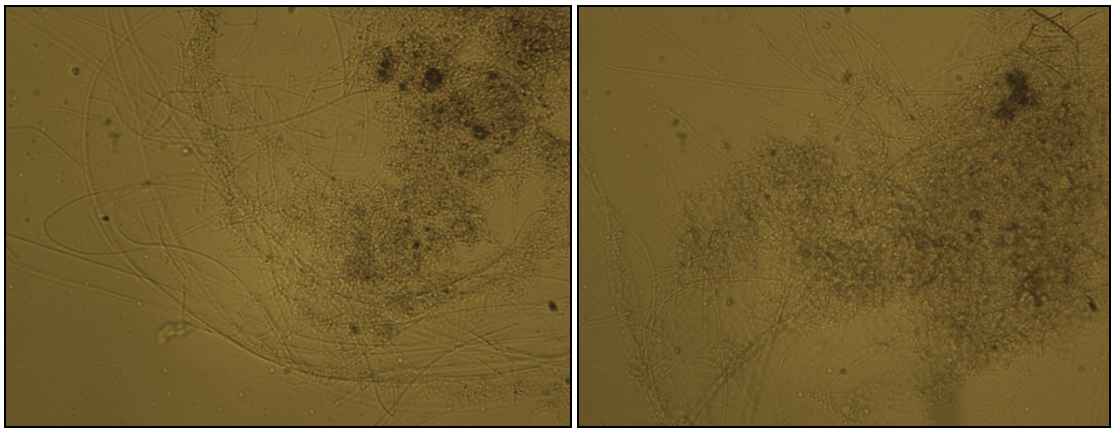


Figura 49. Microscopias com aumento de 100 vezes para o reator Controle da Etapa III indicando presença de filamentosos.

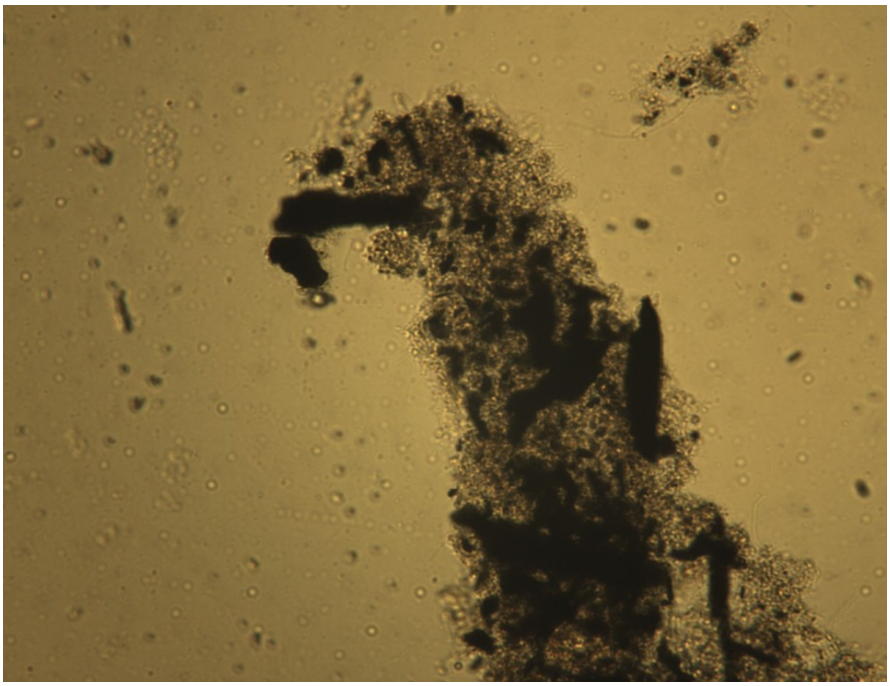


Figura 50. Microscopia para o Reator com Carvão Ativado B da Etapa III, com aumento de 100 vezes.

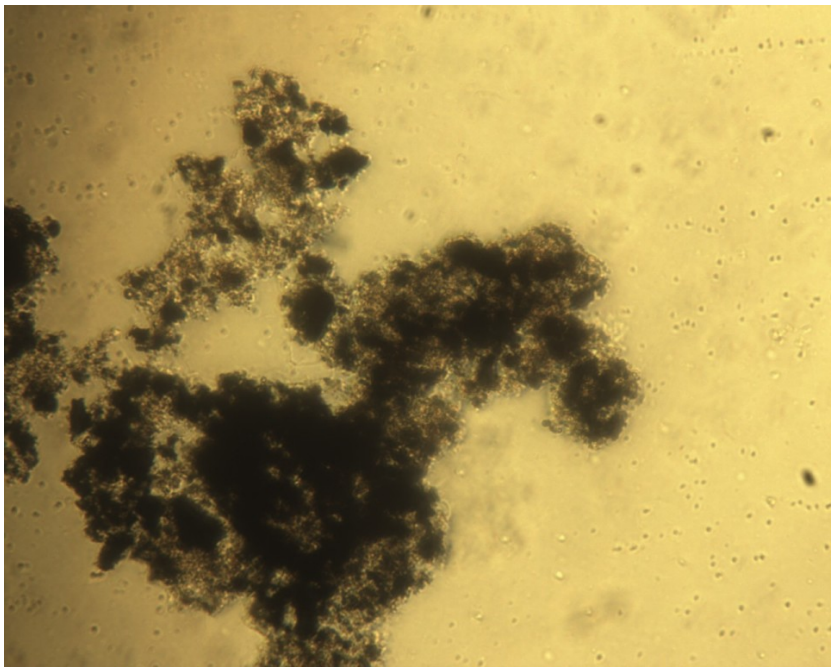


Figura 51. Microscopia para o Reator com Carvão Ativado A da Etapa III, com aumento de 100 vezes.

A microscopia para os reatores com carvão A e B (Figuras 50 e 51), apresentam o mesmo perfil da etapa anterior, com partículas de carvão agregadas aos flocos microbianos.

Entretanto, o carvão B, mostra mais uma vez a heterogeneidade no tamanho de suas partículas em relação ao carvão A, como observado na análise de MEV.

b) Resultados de Toxicidade Crônica

Nesta etapa, foram realizados ensaios de toxicidade crônica da alimentação (mistura correntes D e L) e dos tratados. A Tabela 28 ilustra os resultados obtidos de toxicidade crônica. As amostras da saída dos reatores foram coletadas durante 4 dias (para acumular 5 litros de amostra para envio do ensaio de toxicidade). Diante disso, os resultados de DQO e abs 254 nm são valores médios desse período.

Os resultados de Valor Crônico mostram que a corrente de alimentação (mistura corrente D e corrente L) é muito tóxico (0,55%), sendo que este valor não é muito diferente dos efluentes tratados dos reatores controle e com carvão B (ambos 1,10%). Isso mostra que apesar de haver diferença significativa para os outros parâmetros (DQO e abs 254 nm), o processo de tratamento não contribuíu para eliminar a toxicidade crônica. Já a saída do reator contendo carvão A se apresentou bem menos tóxico (35,5%) contra 1,10% encontrado para o reator com CAP B. Adicionalmente, cabe ressaltar que as diluições efetuadas no teste de toxicidade são bastante espaçadas (50, 25 e 12,5%), e sendo assim, os resultados para as saídas dos reatores com CAP B e Controle apresentaram resultados semelhantes.

Tabela 28. Resultados de toxicidade crônica realizado para os três reatores da etapa III.

Amostra/parâmetro	**Alimentação**	**Saída Reator Controle**	**Saída Reator CAP A**	**Saída Reator CAP B**
CENO (I)	0,39%	0,78%	25%	0,78%
CEO (I)	0,78%	1,56%	50%	1,56%
VC (I)	0,55%	1,10%	35,5%	1,10%
Abs. 254 nm (média)	3,875	1,691	0,387	0,580
DQO média (mg/L)	1028	153	24	67

CENO (I) – maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito diferente do controle
CEO (I) – menor concentração nominal da amostra no início do ensaio que causa efeito significativamente diferente do controle
VC(I) – valor crônico inicial – média geométrica de CENO (I) e CEO(I)
Efeito: reprodução dos organismos em comparação com o controle

Em resumo, essa etapa mostrou que foi alcançada a meta de remoção de DQO, no valor de 150mg/L para o descarte do efluente, mas isso só foi possível com a adição de carvão

ativado em pó aos reatores de lodo ativado. O carvão A proporcionou mais estabilidade e maiores valores de remoção do que o carvão B.

Assim, como na etapa II, o carvão A apresentou melhor desempenho no tratamento do efluente da refinaria, proporcionando altos níveis de remoção de matéria orgânica e remoção de toxicidade residual. O desempenho do carvão A em relação ao carvão B pode estar relacionado às características estruturais investigadas no item 4.1.3.a referentes à caracterização morfológica dos carvões. Dentre estas, pode-se citar as curvas de adsorção-dessorção obtidas para o carvão A, que segundo Weber (1974), mostrou-se mais favorável à adsorção, ao contrário da isoterma obtida para o carvão B, que de acordo com Ciola (1981), representa uma adsorção limitada a poucas camadas moleculares e mostrou baixa adsorção de gás.

Alguns estudos referentes à capacidade de adsorção do carvão ativado para compostos tóxicos foram realizados: Vizcarra (2003) caracterizou quatro tipos de carvões utilizados em seu estudo para remoção de pesticidas. Na caracterização de área superficial BET, o autor encontrou para determinado carvão isoterma de adsorção com o mesmo perfil do que foi encontrado para o carvão B, tipo linear, o que caracterizou adsorção física em monocamada. No mesmo trabalho, também foi encontrado para outro tipo de carvão baixa adsorção de volume de N_2, que foi atribuído ao seu produto de origem. Dentre os carvões utilizados, o melhor adsorvente para o pesticida estudado foi o carvão de origem importada, que possuía maior área superficial, em torno de 1050m^2/g.

Devido à ineficiência da nitrificação, a etapa IV foi iniciada, alterando-se a idade do lodo para 30 dias, com o objetivo de propiciar a nitrificação. Para manter a concentração de carvão nos reatores a mesma da etapa anterior (4,5 g/L), a reposição foi diminuída para 150 mg/L (segundo equação 17) . Além disso, diante da maior eficiência mostrada pelo carvão ativado A, a etapa IV foi realizada apenas com os seguintes biorreatores: Controle – contendo apenas lodo ativado e CAP A – contendo carvão ativado em pó A adicionado ao lodo ativado.

4.4.4 Etapa IV

Nesta etapa do trabalho, o objetivo foi, além de avaliar a remoção de matéria orgânica, investigar a inibição da nitrificação observada nas etapas anteriores. Para isto foram realizadas análises de fenol, teste de inibição de nitrificação (detalhado No item 4.5.5) realizado com a mistura do conteúdo dos biorreatores, alimentação e com os efluentes tratados. Ainda foram realizadas análise de metais da alimentação a fim de identificar possíveis inibidores da nitrificação.

a) Resultados de Remoção de Poluentes (DQO, Absorvância, Nitrogênio amoniacal)

As Figuras 52, 53 e 54 mostram os resultados obtidos com o monitoramento da DQO total, detalhamento da DQO total e da eficiência de remoção da DQO total, respectivamente. As Figuras 55, 56 e 57 ilustram os resultados obtidos com o monitoramento da DQO solúvel, detalhamento da DQO solúvel e da eficiência de remoção da DQO solúvel, respectivamente. Cabe ressaltar que o carvão foi adicionado, em uma única etapa, a partir do oitavo dia de operação. Desta maneira, os dados exibidos até o oitavo dia são uma média dos resultados obtidos com os dois reatores, que operavam somente com a biomassa, sem carvão.

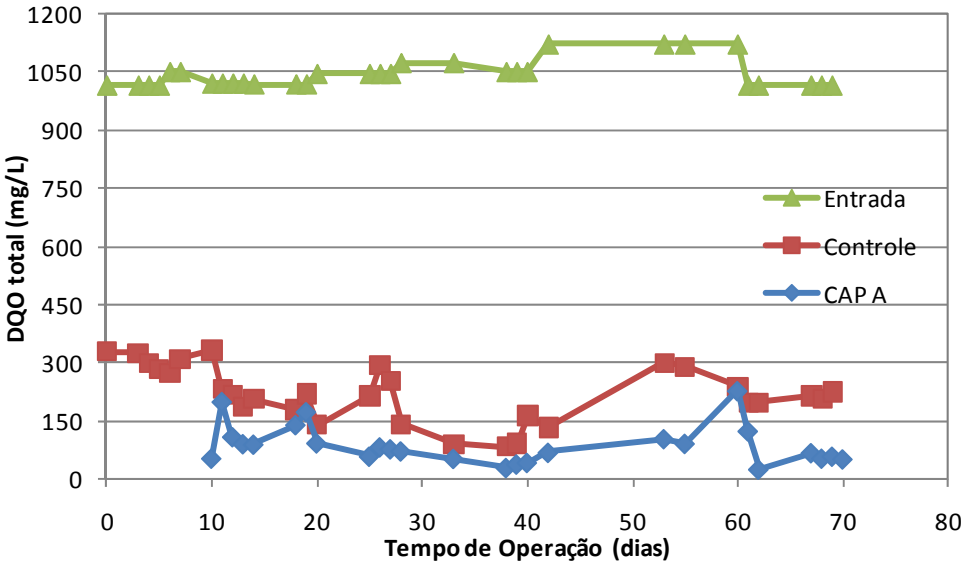


Figura 52 – Monitoramento da DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

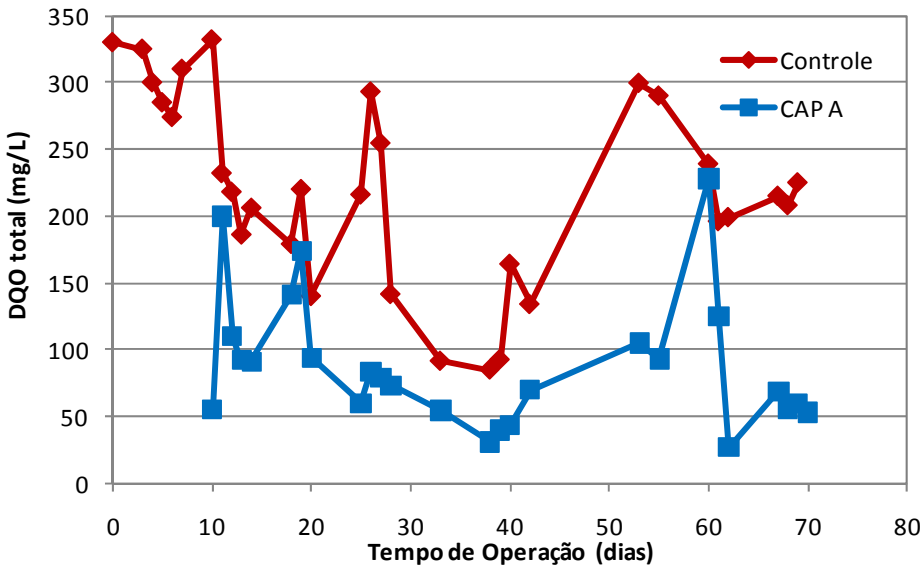


Figura 53 – Detalhamento da DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.Destaque representando mudança na alimentação e reestabilização dos reatores.

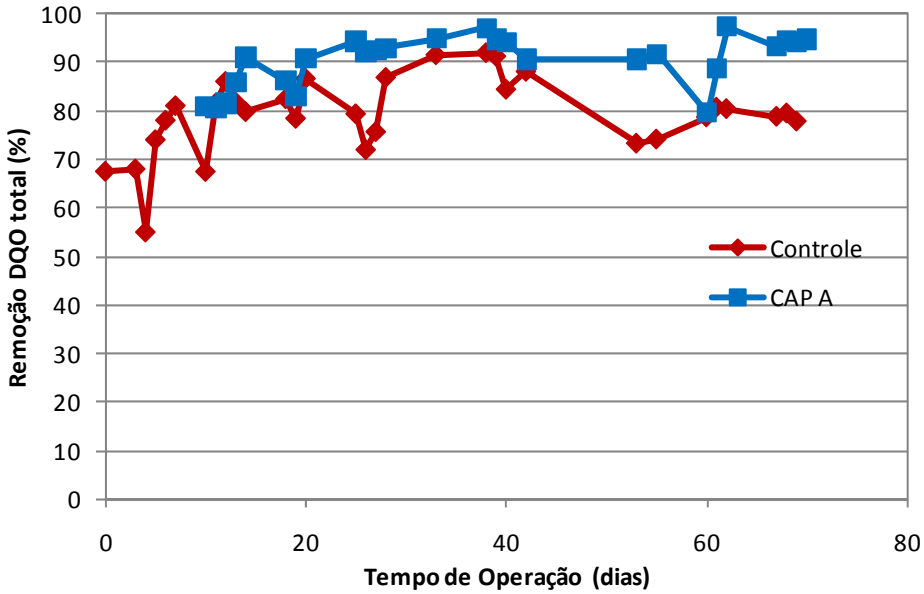


Figura 54 – Eficiência de remoção da DQO total para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

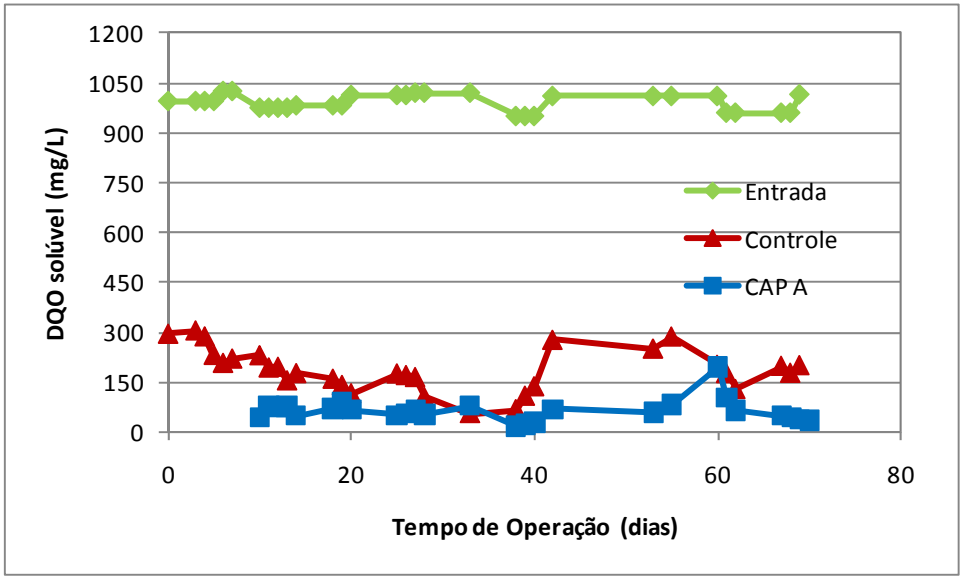


Figura 55 – Monitoramento da DQO solúvel para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

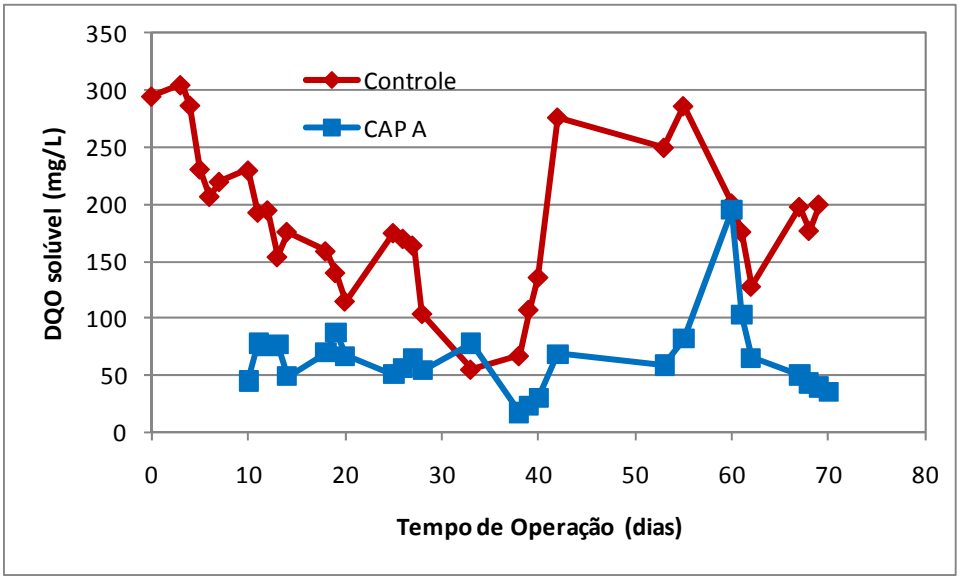


Figura 56 – Detalhamento da DQO solúvel para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

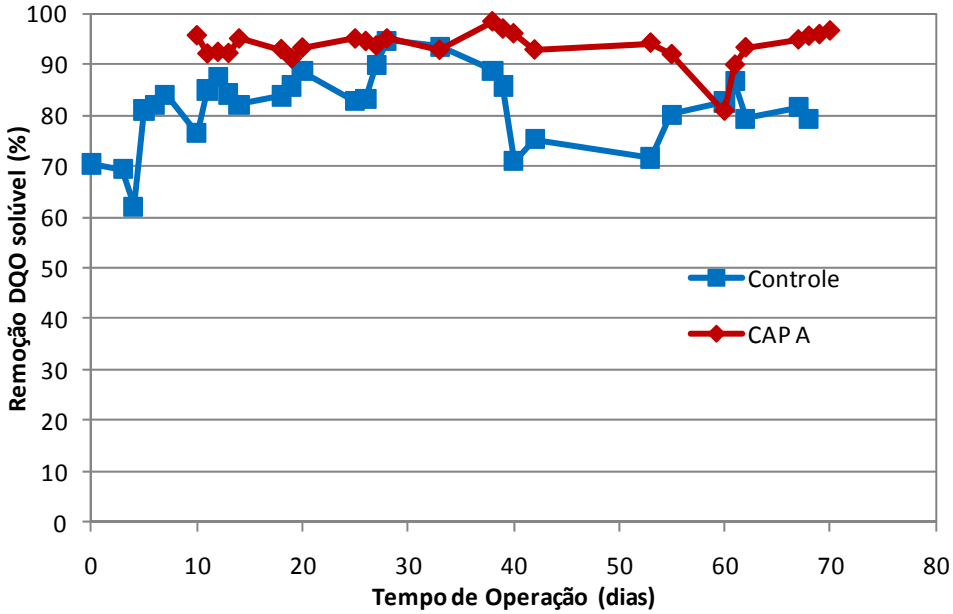


Figura 57 – Eficiência de remoção da DQO solúvel para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

Durante o período de operação, somente em 3 diferentes dias, o tratado do reator contendo CAP A não atingiu a meta de 150 mg/L, considerando a análise de DQO total. Os valores de DQO total para a saída do reator Controle ficaram, na maioria do tempo, fora da meta. Analisando-se a DQO solúvel, somente em 1 dia, a mesma estava acima de 150 mg/L para o reator com CAP A, o mesmo não acontecendo para o reator Controle, que na maioria do tempo, os resultados ficaram acima de 150 mg/L. Esses dados ilustram a maior estabilidade do processo contendo carvão.

A cada mudança do efluente de alimentação, pode-se verificar que a sensibilidade do biorreator Controle é maior que o biorreator com CAP A, o qual responde mais rapidamente quando ocorrem alterações no sistema operacional. Este fato pode ser verificado na reestabilização do reator contendo carvão que é mais rápida do que o primeiro, como ilustrado no gráfico da Figura 53.

Estes resultados mostram que o carvão exerce uma função importante na eficiência do tratamento, mantendo a estabilização do biorreator em situações operacionais adversas, já que no reator sem carvão o comportamento se mostrou diferente.

As Figuras 58 ilustram os resultados de monitoramento da absorvância 254 nm. O monitoramento de absorvância confirmou o comportamento dos efluentes tratados pelos reatores, visto nos resultados de DQO total e solúvel, a remoção dos teores de matéria orgânica. No detalhamento ilustrado na Figura 59, pode-se verificar que o carvão A foi mais eficiente na remoção, visto que o seu tratado apresentou valores menores do que o reator controle.

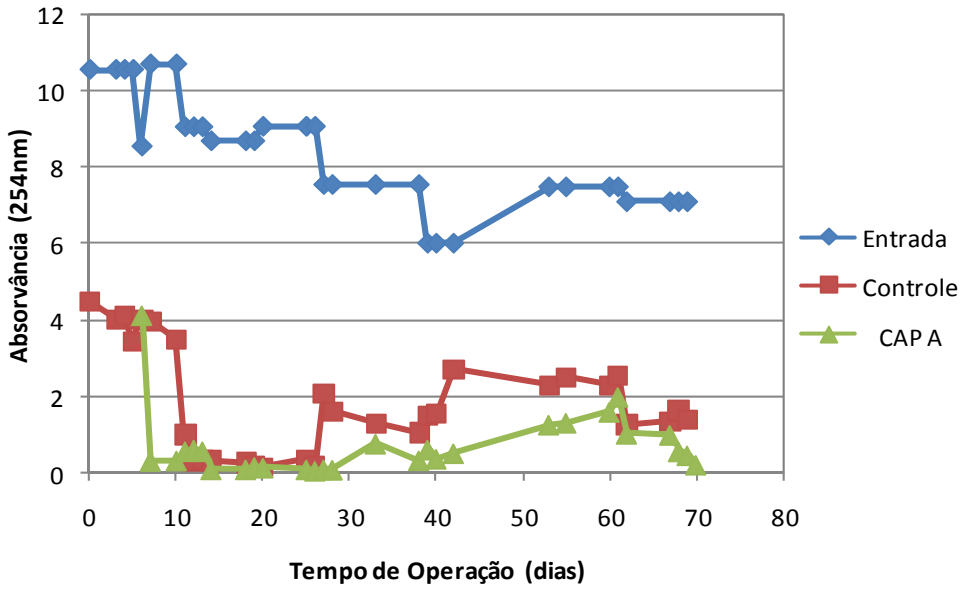


Figura 58. Monitoramento da absorvância 254 nm para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

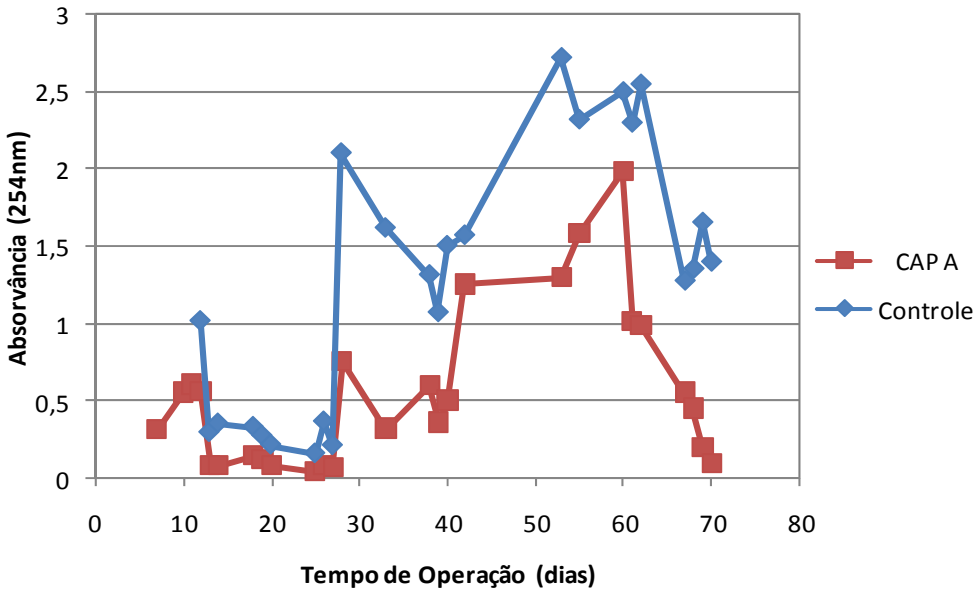


Figura 59. Detalhamento da absorvância 254 nm para os efluentes tratados em sistema contínuo na etapa IV.

A Figura 60 ilustra os resultados obtidos para a remoção de nitrogênio amoniacal nos efluentes tratados nos biorreatores contendo CAP A e Controle.

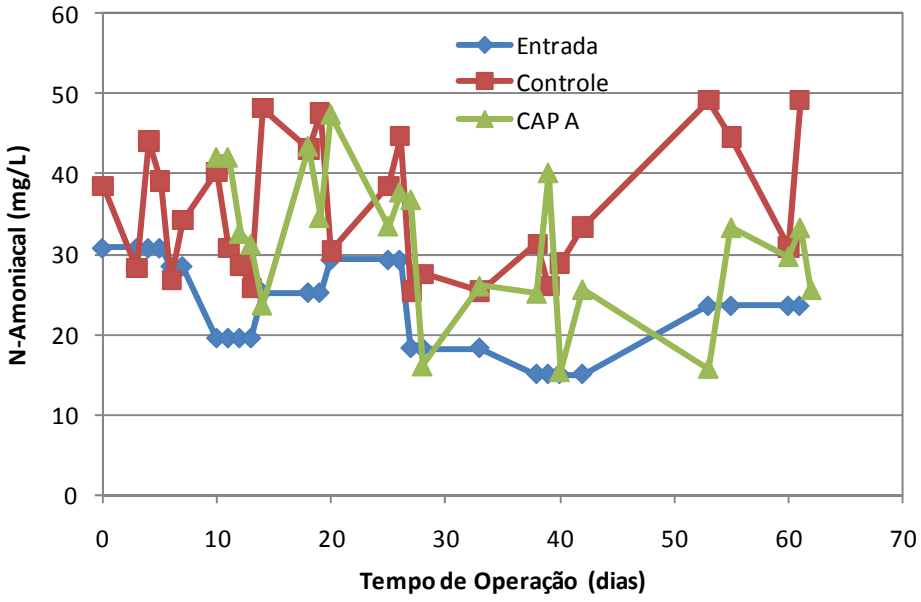


Figura 60. Monitoramento de Nitrogênio amoniacal para os efluentes tratados nos biorreatores em sistema contínuo, na etapa IV.

Os resultados de nitrogênio amoniacal desta quarta etapa seguiram o mesmo comportamento da etapa III, onde os efluentes tratados apresentaram valores maiores de

nitrogênio do que a alimentação dos biorreatores. Em alguns dias de operação, o biorreator com CAP A apresentou valores menores de nitrogênio amoniacal do que o reator Controle.

Sendo assim, foi verificado que embora as condições operacionais tenham se modificado durante as etapas ao longo deste estudo, os sistemas apresentaram dificuldades de realizar o processo de nitrificação, não sendo eficientes na remoção de nitrogênio amoniacal. Com isto, inferiu-se que a nitrificação poderia estar sendo total ou parcialmente inibida pela presença de fenol e de outras substâncias. Além disso, há de se considerar o elevado teor de nitrogênio orgânico da alimentação.

Foi realizada análise de metais pesados (descrito no item 4.5.4.c) no efluente de alimentação para verificar se havia algum metal presente em níveis que provocasse inibição na nitrificação.

As Figuras 61 e 62 ilustram os resultados do teor de fenol encontrado para os efluentes tratados para os biorreatores.

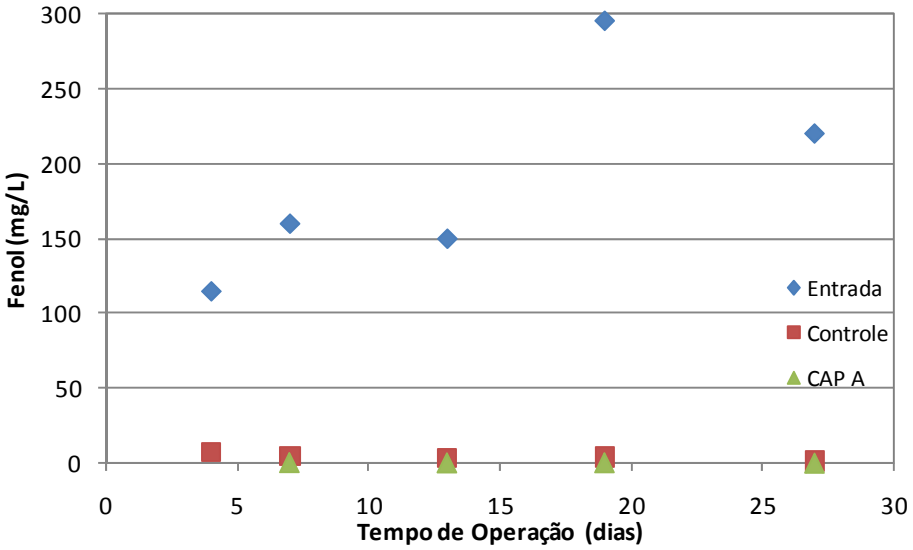


Figura 61 – Valores de Fenol para os efluentes tratados pelos biorreatores em sistema contínuo, na etapa IV.

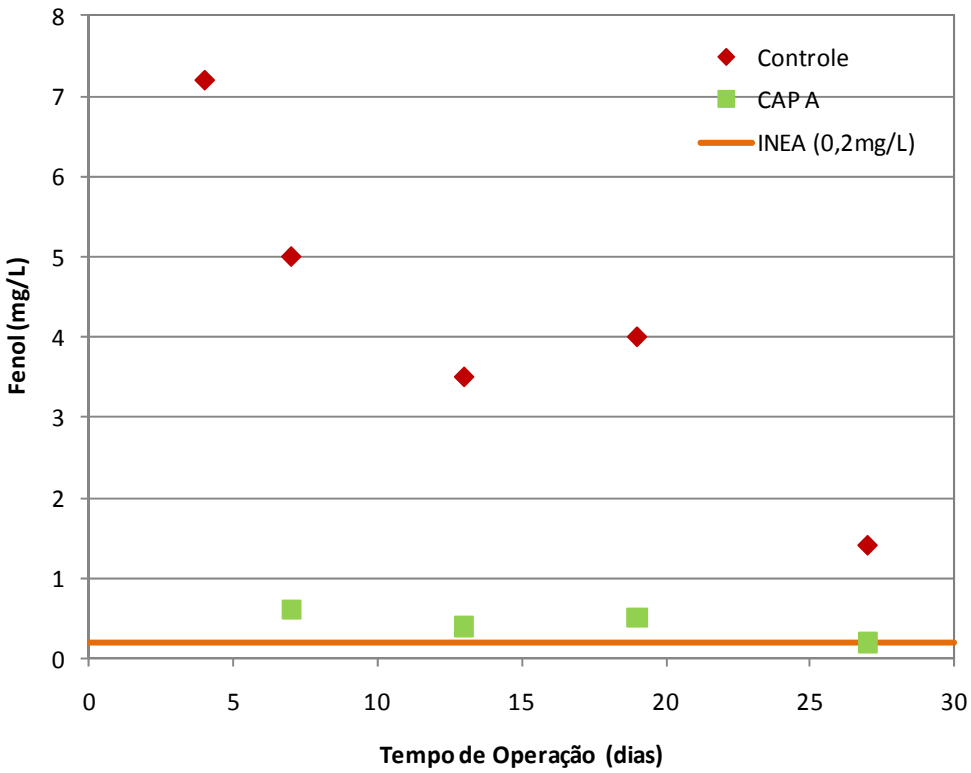


Figura 62 – Detalhamento do teor de fenol para os efluentes tratados nos biorreatores em sistema contínuo, na etapa IV.

A Figura 61 mostra que devido à variabilidade na composição do efluente da refinaria, o teor de fenol apresenta valores dentro de uma faixa bastante ampla, entre 115-300mg/L de fenol. No detalhamento do teor de fenol mostrado na Figura 62, para os efluentes tratados nos biorreatores mostrou que apenas o efluente tratado pelo biorreator com CAP A apresentou o valor requerido para descarte de 0,2 mg/L de fenol, após 27 dias de operação. Infere-se que durante esse período, os microrganismos estavam se aclimatando à elevada concentração de fenol, potencializado pelo efeito sinérgico da presença de carvão ativado.

Nayar e Sylvester (1978) pesquisaram sobre os efeitos do fenol num reator biológico com adição de carvão ativado em pó. Utilizaram como alimentação no estudo solução de água e glicose e soluções com concentrações conhecidas de fenol, eles monitoraram o crescimento de biomassa, redução de carbono orgânico total e consumo de glicose, em reator de lodos ativados. Assim, encontraram que para concentrações a partir de 500mg/L de fenol no reator foi suficiente para deteriorar a cultura microbiana presente no sistema. Em concentrações menores, o fenol era degradado biologicamente. Entretanto, a adição de carvão ativado permitiu que as bactérias retomassem seu crescimento, pois houve redução de fenol no sistema por conta do fenômeno de adsorção, e o carvão mostrou ser uma alternativa com sucesso para controle de transtornos no processo de lodos ativados.

b) Resultados de Sólidos nos Reatores

As Figuras 63 a 65 mostram os reatores em operação contínua sob aeração e com o desligamento da aeração nos tempos de 5 e 10 minutos, respectivamente. Verificou-se que após os tempos de 5 e 10 minutos sem aeração, a sedimentação do reator com carvão é maior do que o reator apenas com lodo ativado. Isto mostra que a adição de carvão influencia as propriedades de sedimentação, aumentado a decantação dos flocos microbianos, como citado por Schultz & Keinath (1984), onde estudaram os mecanismos propostos envolvidos no processo com carvão ativado em pó adicionado ao sistema de lodos ativados, investigando que o carvão não seria o responsável por aumentar a biodegradabilidade do fenol, porém o carvão adsorvido com este substrato foi completamente bioregenerado pelos microrganismos.

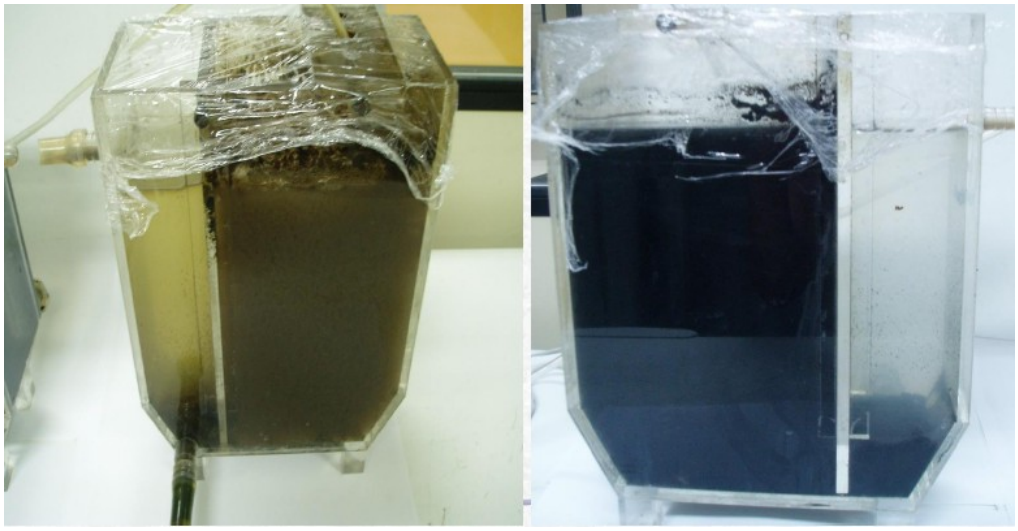


Figura 63. (a)Reator Controle e (b) Reator com CAP A, sob aeração.

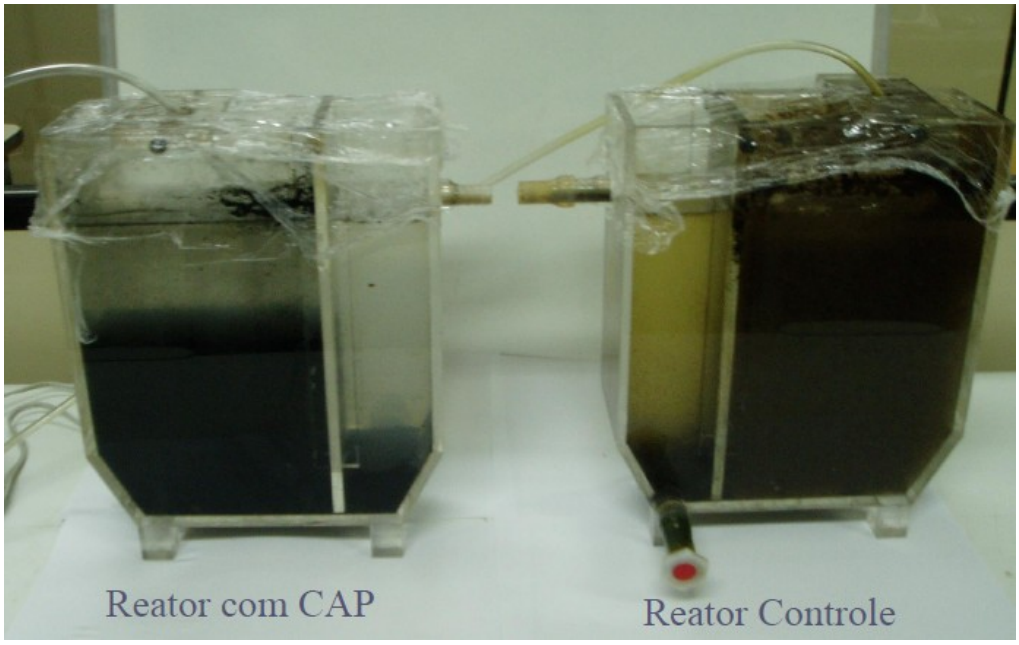


Figura 64. Reatores após 5 minutos sem aeração.

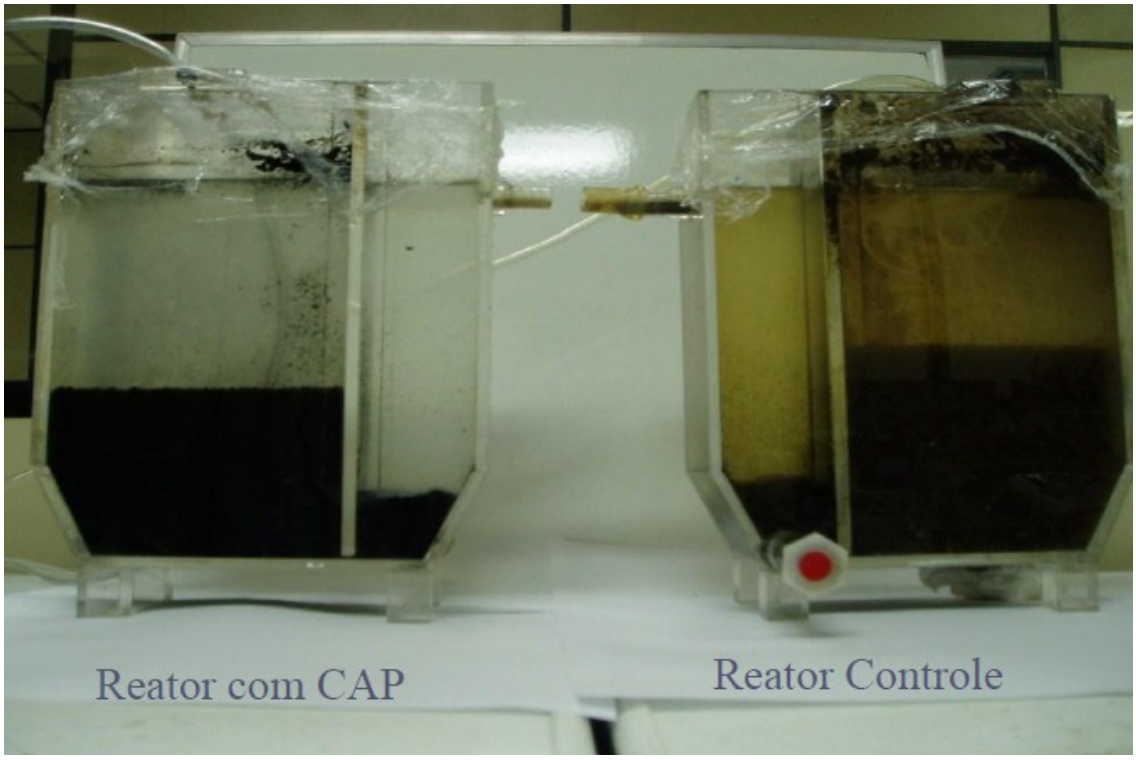


Figura 65. Reatores após 10 minutos sem aeração.

As Figuras 66 a 68 mostram o monitoramento de sólidos suspensos no reator controle, a relação SSV/SST e o teor de biomassa e carvão acumulado no reator contendo carvão ativado.

Os resultados mostraram que o teor de sólidos no reator controle estabilizaram em torno de 2500mg/L (Figura 66), resultando numa relação SSV/SST < 0,9,como na Figura 67.

O monitoramento de sólidos para o reator com carvão ativado mostrou que o teor de biomassa no reator manteve-se em torno de 2000mg/L e o carvão acumulado no reator, apresentou valores na faixa de 4300 a 4600mg/L, como o esperado de acordo com a equação 17, cujo valor de 4500mg/L.

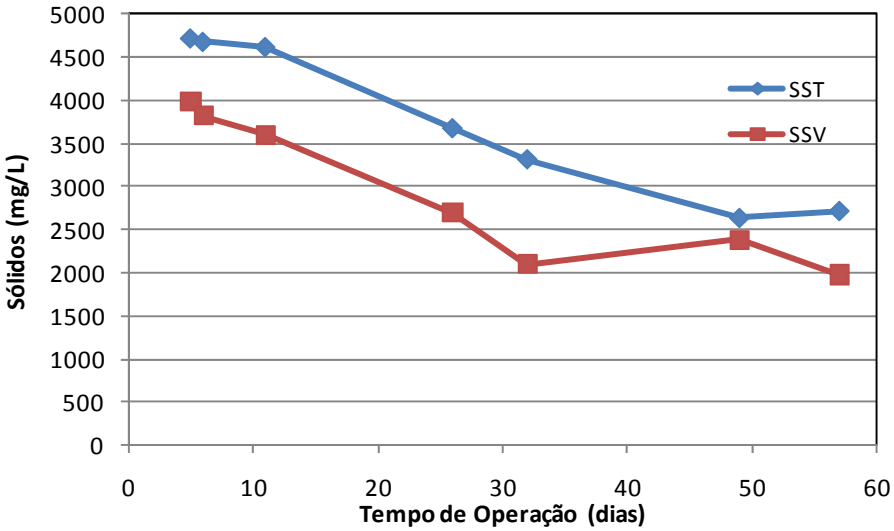


Figura 66. Monitoramento de Sólidos suspensos no reator controle na etapa IV.

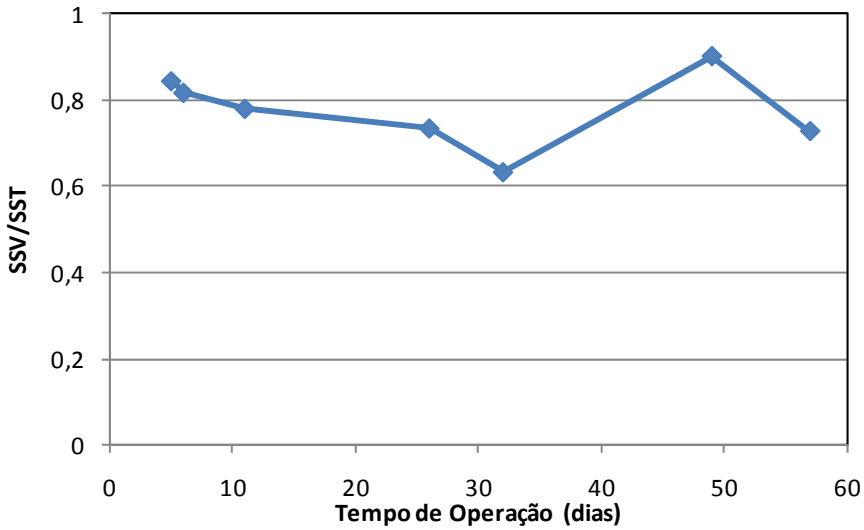


Figura 67. Relação SSV/SST no reator Controle na etapa IV.

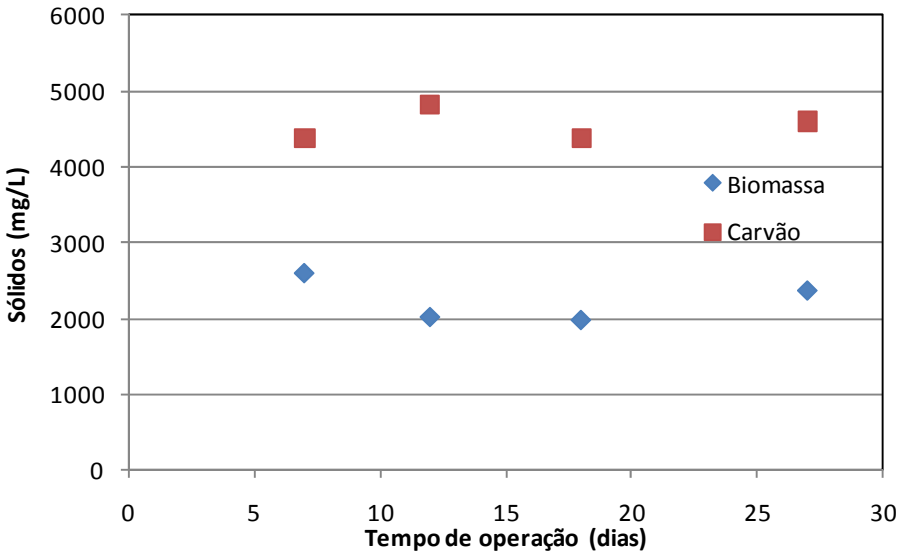


Figura 68. Monitoramento de biomassa e carvão acumulado no reator na etapa IV.

Após certo período de operação, em torno do 53º dia, o reator controle voltou a apresentar dificuldades de sedimentação, como ocorrido na etapa III. A Figura 69 mostra as provetas durante o ensaio de IVL para os reatores. Verifica-se que após 30 minutos, o lodo do reator controle ainda apresenta um nível alto de lodo sedimentado na proveta, representando baixa sedimentabilidade. O mesmo comportamento foi verificado na etapa anterior, representando que o processo de lodo ativado sem adição de carvão causa perturbações na morfologia do lodo durante a sua operação, diminuindo assim a sua sedimentabilidade.

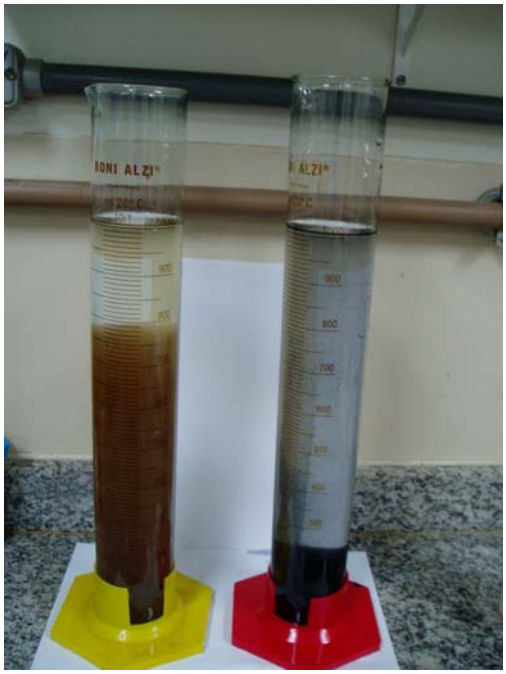


Figura 69. Comportamento do lodo dos reatores durante ensaio de determinação de IVL (no tempo de 30 minutos)

A Figura 70 apresenta a microscopia óptica realizada para estes sistemas, onde foi possível observar a presença de organismos filamentosos nos flocos microbianos, como observado na etapa anterior, além de ausência de protozoários no sistema.

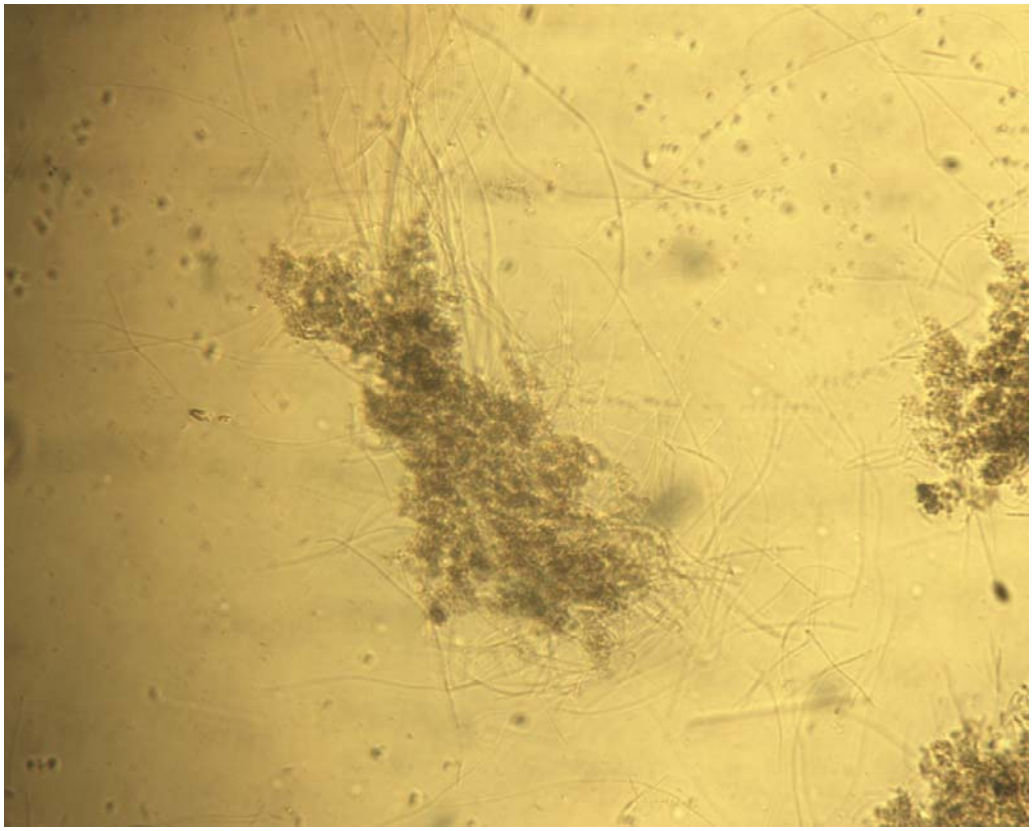


Figura 70. Microscopia óptica do reator controle na etapa IV, com o aumento de 100 vezes.

O reator com carvão adicionado apresentou boa sedimentação e partículas de carvão bem agregadas aos flocos microbianos. Também foi verificada uma vasta presença de protozoários neste sistema.

c) Análise de Metais Pesados

Para esta análise foi utilizada apenas a corrente D, proveniente de duas amostragens diferentes. Os valores apresentados na Tabela 29 são referentes às amostras de dias diferentes (amostra A e B).

Os resultados mostraram que os parâmetros investigados apresentaram-se dentro do limite de descarte estabelecido pelo INEA, com exceção do ferro. A maioria dos parâmetros apresentou valores bem abaixo do limite, o que se levou a acreditar que a presença de metais não fosse a possível causa da inibição do processo de nitrificação.

Tabela 29. Resultados da análise de metais pesados para a corrente D da refinaria.

Parâmetros	Resultados Amostra A	Resultados Amostra B	Limite*
Bário (mg/L)	< 0,02	<0,02	5,0
Cádmio (mg/L)	<0,002	0,008	0,1
Chumbo (mg/L)	0,08	0,09	0,5
Cobre (mg/L)	0,01	0,01	0,5
Ferro (mg/L)	0,28	0,31	-
Mercúrio (mg/L)	0,0002	0,0002	0,01
Níquel (mg/L)	0,03	0,03	1,0
Selênio (mg/L)	0,039	0,051	0,05
Zinco (mg/L)	0,009	< 0,005	1,0

*Limite estabelecido segundo Norma Técnica INEA NT 202. R10.

d) Ensaios de Toxicidade Aguda

Foram realizados ensaios de toxicidade aguda, utilizando o organismo D*anio rerio*, para os efluentes tratados nos dois biorreatores e no afluente utilizado como alimentação, além das análises de DQO e da absorvância UV 254nm. A resposta deste ensaio é o efeito observado na sobrevivência da espécie. A Tabela 30 mostra os resultados obtidos neste ensaio.

Tabela 30. Análise de Toxicidade Aguda para a alimentação e efluentes dos reatores.

Parâmetros	Alimentação	Controle	Carvão Ativado A
CL (I) 50	9,47%	65,98%	70,10%
DQO_{total} (mg/L)	1019	241,7	123,5
UV	9,46	1,29	0,332

O ensaio mostrou que ambos os sistemas, conseguiram diminuir a toxicidade aguda residual a níveis semelhantes, visto que na alimentação o valor encontrado foi 9,47%, sendo

reduzido a 65,98% e 70,10%, para os efluentes tratados dos sistemas “Controle” e “CAP A”, respectivamente.

Contudo, a adição do carvão ativado não mostrou ter função importante na remoção da toxicidade aguda, o mesmo não ocorreu para análise da toxicidade crônica, como observado nos resultados apresentados na etapa III. Infere-se, portanto, que as substâncias causadoras de toxicidade aguda são eliminadas com o tratamento biológico, porém as substâncias que conferem toxicidade crônica somente são eliminadas com a introdução de carvão ativado no tratamento biológico.

4.5 Testes de Inibição do Processo de Nitrificação

Diante dos resultados apresentados para análise de metais, a investigação da inibição da nitrificação prosseguiu com a realização de testes com o lodo utilizado, com a mistura do interior dos reatores e com o afluente utilizado como dos reatores. Todos esses ensaios foram realizados no Setor de Biotecnologia Ambiental (CENPES/PETROBRAS)

a) Teste 1

A primeira parte do teste foi realizada com os efluentes tratados dos dois reatores: Controle e com CAP A, com o objetivo de avaliar se o tratado ainda apresentara resistência à nitrificação.

A Tabela 31 ilustra o resultado do teste. Lembrando que o “Meio C” contém sais de potássio, magnésio, sódio, ferro, alcalinizante e sulfato de amônio para realização do ensaio controle e o “inóculo” é retirado do reator Biodrum, proveniente de uma refinaria, contendo elevada concentração de bactérias nitrificantes. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Os efluentes tratados que participaram da investigação foram obtidos na etapa IV, sob as seguintes condições: TRH = 24 horas, Idade do Lodo = 30 dias e Reposição de Carvão = 150mgcarvão/L efluente. Então, de acordo com os resultados da Tabela 30, foi possível verificar que com o tempo adicional de 24 horas e utilizando lodo ativado recolhido de um reator biológico de contato da refinaria contendo bactérias nitrificantes, os efluentes tratados apresentaram resultados diferentes. O efluente tratado do reator Controle apresentou menor remoção de nitrogênio amoniacal no teste, na faixa de 59-66%, enquanto que o biotratado do reator com CAP A atingiu 97-98% de remoção.

Tabela 31 – Resultados do teste de inibição com os efluentes tratados nos biorreatores.

Identificação	Amostra	Código	Nitrogênio Amoniacal inicial (mg/L)	Remoção (%) de N-NH_3 após 24 horas
1	Meio C (60mg/L N-NH_3)+inoculo	Controle 1 A	75	99
2	Meio C (60mg/L N-NH_3)+inoculo	Controle 1 B	67	99
3	Meio C (30mg/L N-NH_3)+inóculo	Controle 2 A	38	99
5	Tratado do Reator Controle +inóculo + alcalinizante	Teste 3 A	34	59
6	Tratado do Reator Controle +inóculo + alcalinizante	Teste 3 B	33	66
7	Tratado do Reator CAP A +inóculo + alcalinizante	Teste 4 A	27	97
8	Tratado do Reator CAP A +inóculo + alcalinizante	Teste 4 B	27	98

A partir destes resultados pode-se avaliar que com um tempo adicional de 24 horas (somando 48 horas com o TRH original) seria possível alcançar a concentração de nitrogênio amoniacal desejada para o descarte, com valores menores ou iguais a 5 mg/L. Além do tempo de retenção parecer insuficiente para a nitrificação, também inferiu-se que o licor misto dos biorreatores poderia não ser eficaz na remoção do nitrogênio amoniacal.

b) Teste 2

Diante dos resultados obtidos anteriormente, o teste de inibição foi realizado com as amostras do lodo dos dois reatores em operação e com a alimentação dos reatores, com o

objetivo de verificar se os compostos presentes nas correntes contribuíram para a inibição da nitrificação, em concentrações diferentes.

Todos os testes foram realizados em duplicata, portanto os valores apresentados na Tabela 32 são as médias dos valores obtidos.

Tabela 32. Resultados dos Testes de Inibição com Licor Misto e Alimentação dos Biorreatores

Identificação	**Amostra**	**Média de Nitrogênio Amoniacal inicial (mgL)**	**Média de Remoção (%) de N-NH_3**
Controle	Meio C + Inóculo	20,5	99,6
Teste 1	Meio C + Lodo Reator Controle	39,85	4,7
Teste 2	Meio C + Lodo Reator CAP A	35,4	10,4
Teste 3	10% de Alimentação + 65% Meio C + 25% Inóculo	23,35	98,8
Teste 4	25% de Alimentação + 50% Meio C + 25% Inóculo	13,0	16,6

Nestes resultados mostrados na Tabela 31, foi verificada a hipótese de que o licor misto de ambos os reatores mostraram-se incapazes de promover a nitrificação, ou seja, o lodo não continha bactérias nitrificantes suficientes para degradar o nitrogênio amoniacal presente.

Por outro lado, a dose de 25% da alimentação (Teste 4), em condições nitrificantes (utilização de meio C e inoculo nitrificante) não permitiu que houvesse a degradação do nitrogênio amoniacal presente. O mesmo não ocorreu para a dose de 10% da alimentação (Teste 3) que não ofereceu inibição à nitrificação. Dessa forma, conclui-se que a mistura de efluentes utilizadas na alimentação contribui para a inibição da nitrificação.

c) Teste 3

Em continuidade à investigação da inibição da nitrificação, foram realizados ensaios com o lodo que serviu de inoculo para os biorreatores, nas seguintes formas:

- ✓ Lodo ativado vindo da refinaria, após lavagens sequenciais para retirada de produtos químicos provenientes do adensamento;

- ✓ Lodo ativado vindo da refinaria, apenas aerado por uma semana.

Os resultados deste teste são mostrados na Tabela 33 e foram realizados em duplicata.

Tabela 33 – Resultados do teste de inibição com o lodo ativado utilizado como inoculo nos biorreatores.

Identificação	**Amostra**	**Média de Nitrogênio Amoniacal inicial (mg/L)**	**Média da Remoção (%)**
Controle	Meio C (30mg N-NH_3/L)+ Inóculo	38,5	99
Teste 1	Meio C (30mg N-NH_3/L)+ Lodo Aerado	27,5	61
Teste 2	Meio C (30mg N-NH_3/L)+ Lodo lavado	45,5	11

Os resultados obtidos neste terceiro teste mostraram que a média de remoção de nitrogênio amoniacal apresentou valores muito diferentes para os lodos testados. O lodo aerado apresentou média de remoção de 61%, enquanto que o lodo lavado apresentou 11% apenas de remoção. Portanto, concluiu-se que a lavagem do lodo poderia realmente propiciar a ausência das bactérias nitrificantes nos sistemas, pelo carreamento no sobrenadante da lavagem, e assim, verificou-se que o preparo ideal do lodo como inóculo nos biorreatores seria somente a aeração, para eliminar as impurezas que interfeririam a eficiência do sistema.

Em resumo, tanto o procedimento inicial de lavagem do inoculo, quanto a presença de substâncias tóxicas (dentre elas, o fenol) seriam responsáveis pela inibição da nitrificação.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A seguir estão elencadas as principais conclusões do presente trabalho:

- Dentre os quatro carvões utilizados no ensaio de isotermas de adsorção, o carvão A de origem betuminosa e fabricação importada e o carvão B, produzido a partir de madeira e fabricação nacional, mostraram melhor desempenho na adsorção de matéria orgânica mais resistente ao tratamento biológico, nos efluentes estudados oriundos da refinaria;

- Quando introduzidos nos sistemas de lodos ativados, estes carvões apresentaram eficiência adicional quanto à remoção da matéria orgânica, resultados estes representados pelas análises de DQO, DBO, UV (254nm) e COT. Porém, o carvão A, mostrou-se mais eficaz em relação ao reator apenas com lodo ativado e com carvão B adicionado. A eficiência não se deve apenas em remover a matéria orgânica, mas também em proporcionar um sistema mais estável em situações adversas, como por exemplo, em variações na corrente de alimentação, como por exemplo, elevada concentração de fenol;

- Embora a adição de carvão aumente a estabilidade do processo, conferindo um efluente com baixa turbidez, não foi possível verificar nos três sistemas estudados (lodo ativado, carvão A e carvão B) a remoção de nitrogênio amoniacal. Este fato foi investigado através de testes de avaliação da inibição da nitrificação. Estes testes mostraram que ocorria inibição por parte do lodo, com ausência de bactérias nitrificantes, por parte da alimentação, devido à presença de compostos inibidores, como o fenol. Também foi verificado que o sistema com carvão ativado A proporcionava maior amonificação/nitrificação do que o sistema com carvão B e o reator controle;

- No monitoramento dos sistemas, foi possível verificar que a DQO para os efluentes tratados com carvão alcançou a meta requerida de descarte de DQO (150 mg/L). Além disso, em algumas etapas, foi observado que a DQO atingiu valores em torno de 25mg/L. De maneira geral, devido à maior estabilidade do sistema com carvão A, foram observados melhores resultados para o seu efluente tratado;

- Os resultados referentes ao carvão A podem estar relacionados com as suas características morfológicas, derivadas de sua origem betuminosa. Análises para os dois carvões mostraram que o carvão A possui maior área superficial disponível para

adsorção do que o carvão B. Além disso, o carvão A possui também maior homogeneidade em sua superfície e no tamanho de suas partículas;

- Para o carvão B foi encontrado presença de enxofre, verificada através do teste de difração de Raios-X, fato este que pode ser um interferente na questão da adsorção, diminuindo o seu desempenho em relação ao carvão A;

- Durante o monitoramento, além das análises físico-químicas, foi também monitorado o comportamento dos flocos microbianos através de microscopias ópticas dos sistemas com e sem adição de carvão. Estas microscopias revelaram que as partículas do carvão B possuíam tamanhos maiores do que o carvão A, cujas partículas eram mais finamente divididas. Também foi possível observar a aglomeração de partículas de carvão com os flocos microbianos;

- No decorrer dos ensaios em sistema contínuo, pode ser observado que o lodo do reator controle apresentou baixa sedimentabilidade. Em investigações microscópicas, verificou-se que nestes períodos os flocos de lodo apresentaram alta concentração de organismos filamentosos, dificultando a sedimentação;

- Para se obter efluentes com elevadas porcentagens de remoção de matéria orgânica e alta qualidade, foi necessário estudar vários tipos de condições operacionais. Sendo assim, dentre as condições estudadas, cuja apresentou melhor rendimento foi o tempo de retenção hidráulica de 24 horas, idade do lodo de 30 dias, reposição de carvão de 300mg/L de efluente tratado;

- Nos ensaios em sistema contínuo, foram realizados novamente testes de toxicidade crônica, onde foi verificado que o efluente tratado com carvão A apresentou menor efeito tóxico na reprodução das espécies de micro crustáceos utilizados, apresentando, portanto, redução da toxicidade crônica residual no efluente final, em relação aos efluentes tratados dos outros dois reatores. Diferença menos significativa foi obtida nos ensaios de toxicidade aguda.

- Ao fim do trabalho, não foi alcançada a eficiência de nitrificação esperada, devido aos seguintes fatores: elevado teor de nitrogênio orgânico no efluente de alimentação, presença de substâncias tóxicas (fenol) e preparo do lodo (lavagem inicial). Esses dois últimos fatores foram detectados nos ensaios de avaliação de inibição de nitrificantes;

- O processo de lodos ativados, embora seja amplamente utilizado, ainda apresenta desafio quanto à questão do controle e estabilidade em condições adversas. No entanto, a adição de carvão ativado neste processo pode apresentar-se como uma solução para atingir maior estabilidade quanto a cargas de poluentes com elevada toxicidade, resultando em maior eficiência do processo. Contudo, os mecanismos do Processo PACT® precisam ser mais bem estudados e avaliados, para que se mantenha como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes. Sendo assim, como sugestões, é proposta o estudo dos mecanismos atuantes no processo PACT.

6. REFERÊNCIAS

ATIA, 2004. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. Elsevier. Dyes and Pigments, July, 2004.

BAÇAOUI, A. S. ,Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouma, C., Luu, R.P.T., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrtrilla, J. E Moreno-Castilla, C., (2001). *Optimization of canditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes"* Carbon,39 (3), 452-432.

BOEHM, H.P. *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks andother carbons*. Carbon. Review v. 32, n. 05, p. 759-769, 1994.

BRADY, R.D. (1997). *"Activated Carbon Processes." In: Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA.377-416

BRASIL, 2005. C.P. Brandão, CCS. *Avaliação da remoção de microcistina em águas de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil*. Im: 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais. Campo Grande; ABES-2005

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. The Bareau of Chemistry and Soils and George Washington University, 1938.

CAMPOS, 2000. Juacyara Carbonelli Campos. "Processos combinados aplicados ao tratamento de água de produção de petróleo", Tese D. Sc., Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro,2000.

CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MARÍN, F. C.; **Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation.** Carbon 36, p.1995–2001, 2000.

CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. Carbon Adsorption Handbook. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978.

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise.** Editora da USP: Moderna 1, p. 377, 1981.

CLAUDINO, 2007. Andréia Claudino. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Programa de pós em engenharia química. Univ. Federal de Santa Catarina. Dissertação Mestrado. Florianópolis, 2003.

CLAUDINO, 2000. CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

DI BERNARDO, 2005. Di Bernardo, 2005. DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V. ABES,1566 p. 2 Ed, 2005.

DZ-205.R-6 - DIRETRIZ DE CONTROLE DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTES LÍQUIDOS DE ORIGEM INDUSTRIAL

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

ECKENFELDER, W. W., Principles of Water Quality Management, *CBI Publishing Company*, Inc., 1980.

WEBER, W. J. Physicochemical Process for Water Quality Control, New York, *John Wiley & Sons*, 639 p., 1972.

ATTIA, 204. Amina A. Attia, Waffa E. Rashwan, Soheir A. Khedr. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. Elsevier. Dyes and pigments. July, 2004.

Rocha, 2006. Rocha, C. M. Tratamento de Efluente Sanitário gerado em shopping Center por Biorreator a membrana. Disseratção de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos
e Bioquímicos. Escola de Química/UFRJ.

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

EPA (1975) Process Design Manual for Nitrogen Control, EPA/625/1-77/007. (NTIS PB-2591), Washington, DC,U.S.

FURLAN, 1997. Luís Tadeu Furlan;Renato de Almeida Gonçalves;Lidia Maria Melo Santa Anna;Mozart Schmit de Queiroz,1997 . Redução de amônia do efluente industrial da refinaria de Paulínia _ REPLAN- por processo Microbiológico. ABES – 1997 (I-088)

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press 2, p. 40-48, London, 1982.

Homem, 2001. E. M., Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólitas utilizando sistemas de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, São Paulo.

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

JUHOLA & WIIG, **Micropore Structure and Activated Carbon.** American Chemical Society Journal 71, p. 2069, 1949.

Kalinske, A.A., 1972. Enhancement of biological oxidation of organic wastes iing activated carbon in microbial suspensions. Water Sewage Works 119, 62-65.

MARIANO, 2001. JACQUELINE BARBOZA. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, 2001.

MASSCHELEIN, W.J. (1992). “Adsorption.” In: Unit Processes in Drinking Water Treatment. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA.321-363

MEIDL, 1997. J. A. Meidl. U.S. Filter/ Zimpro, Rothschild, USA. Responding to changing conditions: How powered activated carbon system can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes.Pergamon. Elsevier. Vol. 35, Nº 9, 1997.

MEIDL, J. A.PACT® Product Manager, Zimpro Passavant Environmental Systems, Inc.
METCAF e EDDY, Wastewater Engineering: treatment and Reuse, 4ª. Ed, Tchobanoglous, G., Burton, F L., Stensel, D. Metcalf e Eddy, Inc., Mcgraw Hill, 1819 p., 2003.

MOORE, B.C., Cannon, F.S., Westrick, J.A, Metz, D.H., Shrive, C.A., DeMarco, J. e Hartman, D.J.(2001). “Changes in GAC pore structure during full-scal water treatment at Cincinnati: A comparison between virgin and thermally reactivated GAC.” Carbon,35,789-807.

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

MÜLLER, 2009. “Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público”. Eng. Sanitária e Ambiental, v. 14 n.1/ jan/março 2009,29-38.
Musterman J.L. (1996) “Biological nitrification and nitrification”, Technology Transfer Seminar II – Advanced Topics,June/1996,São Paulo.

NAYAR e SYLVESTER, 1978, Control of Phenol in bioloical Reactors by adition of powred activated carbon. S.C. Nayar and N.D. Sylvester. Chemical engineering Departament, Unisersity og Tulsa. Tulsa,OK, USA. Water Research. Vol 13 pg 201 a 205. 13 fevereiro de 1978.

ORNELLAS, A.V., 2008. “Avaliação preliminar do processo PACT no tratamento de efluente de refinaria”. Projeto Final de Curso – Engenharia Química – Escola de Química/ UFRJ, 51pp.

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

SANTIAGO, V.M.J., et al., “Nitrificação em biodisco” In Anais do 19º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

Scaranelli, A. B., Digiano, F.A., 1973. Upgrading the activated sludge system by addition of powered activated carbon. Water Sewage Works, 120, 90-94.

SCHULTZ & KEINATH. Powdered Activated Carbon Treatment Process Mechanisms Author(s): John R. **Schultz and Thomas M. Keinath** Source: Journal (Water Pollution Control Federation), Vol. 56, No. 2 (Feb., 1984), pp. 143-151 Published by: Water Environment Federation Stable URL: http://www.jstor.org/stable/25042186 Accessed: 15/04/2010 09:18

SILVA, A. S(2005). Avaliação da capacidade de remoção de saxtoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó(CAP) Produzido no Brasil. Dissertação do mestrado em tecnologia

ambiental e recurso hidricos. PublicaçãoPTARH.DM – 083/05Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasilia, Brasilia, DF, 115p.

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.

SOLISIO, 2000. Carlo Solisio, Alessandra Lodi, marco Del Borghi. University of Genoa, Via Opera Pia, 15, Genoa, Italy.Treatment of effluent containing micropolluants by means of activated carbon. Waste management. Pergamon.Junho,2000.

STANDARD METHODS, 2001. For examination of Water and Wastemaster.21st Edition.Centennial Edition. 2005.

STCHIW,2005. Rosalvo Stachiw. Modelagem e Simulação do Processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto retornado. UTFPR, Curitiba. 2005. Tese de Doutorado.

SUBLETTE, K. L., SINDLER, E.H., SYLVESTER, N.D., 1982. A review of the mecanism os powered activated carbons enhacement os activated sludge treatment. Water Research, 16, 1075-1082.

SUZUKI, M.; **Adsorption Engineering.** Chemical Engineering Monographs. Elsevier, Kodansha, Tokyo, 1990.

SWIATKOWSKI, A.(1998). “Industrial carbon adsorbents.” In: Dabrowski, A.(ed) Adsorpition and its Applications in Industry and Environmental Protection: Studies in Surface Science and Catalysis. Poland, 69-93.

Technical Bulletin (Issue 05-07), Norit Digital Library.Practical Document No TB 03/01-03,verion 05-07.Application of the Biophysical Process.

THOMAS, N. A.; **Assessment of Fish Flesh Tainting Substances.** In. Biological Methods for the Assessment of Water Quality 52, p. 178-193, 1993.

VAN DER LEEDEN, F.; TROISE, F. L. and TODD, D.K. **The Water Encyclopedia**, Second Edition, Lewis Publishers, Inc., Michigan, USA, 1990. 808p.

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

VIZCARRA, 2003. Claudia Alexandra Vizcarra. *Avaliação do carvão Ativado na remoção de Pesticidas.* Dissertação de Mestrado. PUC-RJ, 2003.

VON SPERLING,1996.LODOS ATIVADOS.*Príncipios do Tratamento Biológico de Águas residuárias.*

WEBB,P. A., ORR, C.;*Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instruments* Corp., p 24, 1997.

WEBER, W. J. Physicochemical Process for Water Quality Control, New York, *John Wiley & Sons*, 639 p., 1972.

WISNIEWSKI, C.; NETO, J.A.M.; PEREIRA, A.M.; RADOMSKI, M.I.; SESSEGOLO, G.C. Uso de lodo de esgoto da ETE - Belém na recuperação de áreas degradadas por mineração de calcário. SANARE, **Revista Técnica da SANEPAR**, 5: 76-85, 1996.