UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

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

Estudo dos Mecanismos Atuantes no Tratamento de Efluentes pelo Processo de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado

Tese de Doutorado

Carla Rênes de Alencar Machado

Rio de Janeiro

2016

Estudo dos mecanismos atuantes no tratamento de efluentes pelo processo de lodos ativados combinado com carvão ativado

CARLA RÊNES DE ALENCAR MACHADO

Tese de Doutorado 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 Doutor em Ciências.

Orientadora:

Juacyara Carbonelli Campos, DSc.

Machado, Carla Rênes de Alencar.

ESTUDO DOS MECANISMOS ATUANTES NOS SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS COMBINADOS COM CARVÃO ATIVADO / Carla Rênes de Alencar Machado – Rio de Janeiro, 2016. UFRJ/EQ 2016

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

1. Lodos Ativados. 2. Carvão Ativado. 3. Biorregeneração. 4. Remoção de Poluentes – Teses. I. Campos, Juacyara C. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

Estudo dos mecanismos atuantes no tratamento de efluentes pelo processo de lodos ativados combinado com carvão ativado

Carla Rênes de Alencar Machado

Tese 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 Doutor em Ciências (D.Sc.).

Rio de Janeiro, 25 de janeiro de 2016.

_____

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

_____

Profº Dr. Alexandre Lioi Nascentes – PGEB/UFRRJ

_____

Profª. Drª. Daniele Maia Bila – DESMA/UERJ

_____

Dr. Ysrael Marrero Veras – CETEM/MCTI

_____

Profª. Drª. Leila Yone Reznik – EQ/UFRJ

_____

Profª Dr.ª Maria José de O. C. Guimarães – EQ/UFRJ

Dedico esta tese primeiramente a Deus, aos meus filhos Guilherme e Clarisse por toda paciência, à minha mãe, e ao meu marido Gustavo, por todo o incentivo, atenção, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

À professora orientadora DSc. Juacyara Carbonelli Campos pela orientação, atenção, paciência, bom humor, dedicação e por todas as suas contribuições durante este trabalho, acreditando sempre na minha evolução pessoal e profissional.

Às minhas amigas Lucinda, Ceylane, Liliane, Juliana, Lenira e Luana por todas as palavras de carinho e por todos os abraços nos momentos mais difíceis.

Aos alunos Yuri Gomes, Aline Serrano e Luiza Penna pela dedicação, comprometimento, seriedade e precioso auxílio em diversos momentos da realização desta pesquisa.

Aos amigos Leandro Matosinhos, Mariana Lemos, Larissa Loureiro, Luciano Xavier, Jarina Couto, Adriana Lau, Bianca Manhães, Kleby Soares e Leonardo pela paciência, amizade, seriedade e auxílio na realização de todas as análises envolvidas neste trabalho. E aos demais amigos do LabTare.

Aos meus queridos amigos feitos durante toda esta trajetória por todos os momentos de amizade, compreensão e companheirismo desde o início deste trabalho.

Ao Laboratório de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, em especial à professora Danielle Maia Bila por toda a sua presteza e contribuição.

Ao Laboratório GREENTEC - UFRJ, pelas análises de área superficial dos carvões utilizados.

Ao Laboratório de Análises Térmicas – LABTER e à técnica Rosana Maurício pela presteza e auxílio nas análises termogravimétricas.

Ao Laboratório de Microsocopia da COPPE/UFRJ.

À Estação de Tratamento de Esgoto pelo fornecimento da biomassa.

Ao apoio financeiro obtido pela CAPES.

RESUMO

MACHADO, Carla Rênes de Alencar. **ESTUDO DOS MECANISMOS ATUANTES NOS SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS COMBINADOS COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR.** Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Este trabalho teve como objetivo estudar os mecanismos atuantes nos sistemas de tratamento de efluentes contendo lodos ativados combinado com carvão ativado, nos quais a biodegradação e adsorção ocorrem simultaneamente. Para isso, foram utilizados dois carvões ativados de diferentes matrizes carbonáceas, carvão CB – origem betuminosa (ativação térmica, fabricação importada) e carvão CV – origem vegetal (ativação química e fabricação nacional), além de dois compostos orgânicos presentes em águas e com diferentes níveis de biodegradabilidade – fenol e bisfenol A (BPA). Os resultados de adsorção mostraram que o fenol possui adsorção de 96% e 91%, enquanto que o BPA possui 90% e 20% para os carvões CB e CV, respectivamente. A adsorção do fenol ajustou-se ao modelo cinético de pseudosegunda ordem, enquanto que a adsorção do BPA para o carvão CB se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem e o carvão CV ao modelo pseudo-segunda ordem. As capacidades adsortivas e porcentagens de dessorção encontradas em testes de saturação/dessorção foram 125mg fenol/g carvão (87%), 99mg fenol/g carvão (78%), 31,1mg BPA/g carvão (65,5%) e 14,4mg BPA/g carvão (70%), para os carvões CB e CV, respectivamente. As porcentagens de biorregeneração encontradas para os carvões saturados com fenol foram de 75-80% e 65-70% e BPA foram 55-60% e 35-40%, para os carvões CB e CV, respectivamente, com tempos de dessorção/metabolização de 24 horas. A partir desses resultados, verificou-se que o mecanismo principal de biorregeneração dos carvões utilizados foi através da dessorção na presença de biomassa, que promoveu a metabolização dos compostos adsorvidos, liberando sítios para novos ciclos de adsorção. Nos testes realizados com fenol, a técnica de respirometria mostrou-se como uma

ferramenta eficiente, rápida e precisa para quantificar a biorregeneração a partir do consumo de oxigênio da biomassa ao degradar o composto adsorvido no carvão, permitindo a readsorção de novas quantidades de matéria orgânica.

PALAVRAS – CHAVE:

Biorregeneração, bisfenol A,fenol.

ABSTRACT

This work was made to study the mechanisms that take carbon treatment sistem that uses bot activated sludge and activated carbono, where the biodegradation and adsorption occur simultaneously. For this we used two activated carbons of various carbonaceous matrices, carbono CB – bituminous origin (carbon activation imported manufacturing) and carbono CV – vegetable origin (chemical activation and domestic manufacturing), and two organic compounds carbono in water and with varying levels biodegradability – phenol and bisfenol A (BPA). The adsorbents were characterized by BET carb analysis, scanning eletronic microscopy (SEM), zeta potential and infrared. The adsorption results showed that phenol has adsorption of 96% and 91%, while the BPA are 90% and 20% for the CB carbons and CV, respectively. The adsorption of phenol was adjusted to the kinetic model pseudo-second order, while the adsorption of BPA CB carbon set to the template pseudo-first order and coal CV to the pseudo-second-order model. The adsorptive capacity and desorption percentages found in testing saturation / desorption phenol were 125mg/g carbon (87%), 99mg phenol/g carbon (78%), BPA 31.1 mg/g carbon (65.5%) and 14,4mg BPA/ gcarvão (70%), to the carbons CB and CV, respectively. The bioregeneration percentages found for saturated coals phenol were 75-80% and 65-70%, and BPA were 55-60% and 35-40% for the CB and CV carbons, respectively, with times desorption / metabolism 24 hours. From these results, it was found that the main mechanism of coal used was bioregeneration by desorption in the presence of biomass, which promoted metabolism of adsorbed compounds, releasing sites for new adsorption cycle. In tests conducted with phenol, respirometry technique proved as an effective tool quickly and accurately to quantify the bioregeneration from the biomass of oxygen consumption to degrade the compound adsorbed on coal, allowing the resorption of new quantities of organic matter . In contrast, thermal gravimetric analysis technique was not efficient to evaluate the bioregenertion.

KEYWORDS: Bioregeneration, bisphenol A, phenol.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Objetivo Geral 3
1.2 Objetivos específicos 3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 Efluentes Industriais 4
2.2 Aspectos da Degradação Biológica de Substratos Orgânicos 6
2.3 Características do Fenol 27
2.3.1 Degradação Bioquímica do Fenol 15
2.4 Características do Bisfenol A (BPA) 19
2.4.1 O Bisfenol e os Desreguladores Endócrinos 21
2.4.2 Degradação Bioquímica do BPA 22
2.5 Adsorção em Carvão Ativado 25
2.5.1 Fundamentos da Adsorção 25
2.5.2 Adsorção em Carvão Ativado 27
2.5.1 Fundamentos da Adsorção 25
2.5.2 Adsorção em Carvão Ativado 27
2.5.3 Cinética da Adsorção: Fatores que influenciam na adsorção 33
2.5.4 Isotermas de Adsorção 38
2.5.4.1 Classificação das Isotermas: As diferentes formas das curvas de adsorção/dessorção. 39
2.5.4.2 Modelos de isotermas de Adsorção 41
a) Isoterma de Freundlich 41
b) Isoterma de Langmuir 42
2.6 Combinação de Carvão Ativado com Processos Biológicos 43
2.6.1 - Processo PACT® 44
2.6.2 Processo BAC 47
2.6.3 Mecanismos envolvidos nos processos que combinam carvão ativado e biomassa microbiana 49
2.7 Biorregeneração de Carvão Ativado 50
2.8 Quantificação da biodegradação utilizando técnicas respirométricas 53
2.8 Quantificações da biodegradação utilizando técnicas termogravimétricas 56
3.MATERIAIS E MÉTODOS 59
3.1 Introdução 59

3.2 Soluções sintéticas.....61
3.3 Caracterização do Carvão Ativado 61
3.3.1 Análise Área Superficial BET (Brunauer, Eminett e Teller)..... 62
3.3.2 Análises Térmicas (TG e DTG) 62
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 63
3.3.5 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 63
3.3.6 Análise do Potencial Zeta 64
3.4 Ensaios de adsorção-dessorção 64
3.4.1 Ensaio Cinético e Isotermas de Adsorção..... 65
3.4.1.a. Modelos de Isotermas de Adsorção..... 66
3.4.1.b. Cinética de Adsorção 67
3.4.2 Ensaios de Saturação no Carvão..... 67
3.4.3 Ensaios de Dessorção 68
3.5 Ensaios com a biomassa.....69
3.5.1 Aclimatação da biomassa utilizada 69
3.6 Ensaios de Biodegradação combinado com carvão ativado.....70
3.7 Ensaios de Biorregeneração 74
3.8 Metodologia Analítica 76
3.8.1 Quantificação de fenol biodegradado utilizando a técnica de Respirometria77
3.8.2 Quantificação de Bisfenol A (BPA) por HPLC/UV 78
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO 80
4.1 Caracterização dos carvões ativados 80
4.1.1Análise de Área BET..... 80
4.1.2 Análise Termogravimétrica 83
4.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 85
4.1.4 Espectro de Energia Dispersiva (EDS) – Análise Elementar 86
4.1.5 Análise do Potencial Zeta para os carvões 87
4.1.6 Análise de Espectroscopia no Infravermelho 88
4.2 Ensaios de Adsorção.....91
4.2.1 Tempo de Equilíbrio..... 91
4.2.2 Modelagem cinética dos dados de adsorção 92
4.2.3 Isotermas de Adsorção..... 94
4.2.4Teste de Saturação de fenol e bisfenol A em carvões ativados 105
4.2.5 Teste de Dessorção de fenol e bisfenol adsorvidos em carvões ativados 108

4.3 Ensaios Bióticos com fenol e bisfenol A 110
4.3.1 Aclimatação da biomassa 110
4.3.2 Ensaios de Biodegradação combinado com carvão ativado 113
4.3.3 Ensaios de Biorregeneração 124
4.3.1.1 Ensaios com Fenol..... 124
4.4 Utilização da respirometria para avaliação da biorregeneração.....133
4.4.1 Quantificação do fenol utilizando a técnica de Termogravimetria 136
5.CONCLUSÕES.....139
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....142

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de biodegradação dos compostos orgânicos emergentes (COEs) via (a) metabolismo (b) cometabolismo (Adaptado de TRAN et al, 2013). 11
Figura 2. Estrutura química do fenol 13
Figura 3. Produção de fenol a partir da oxidação do cumeno (Adaptado de OLIVEIRA, 2015). 13
Figura 4. Estrutura do fenol e seus derivados (Adaptado de Al-Khalid, 2012)..... 14
Figura 5. Produtos obtidos a partir do fenol (Adaptado de OLIVEIRA, 2015). 14
Figura 6. Rotas metabólicas de biotransformação do fenol (Adaptado de GRACIOSO, 2012). 17
Figura 7. Estrutura química do bisfenol A (BPA). 19
Figura 8. Obtenção do bisfenol A (Adaptado de OLIVEIRA, 2015). 20
Figura 10. Esquema de etapas de adsorção utilizando carvão ativado 26
Figura 11. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de carvão ativado. Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003). 28
Figura 12. Seção transversal de um poro hipotético de uma partícula mostrando vários tipos de poros: cego (A), inteiro (B), fechado (C), interconectado (D). Fonte: Adaptado de Rouquerol (1990). 31
Figura 13. Grupos funcionais encontrados na superfície de carvão ativado. Fonte: Adaptado de RODRIGUEZ-REINOSO E MOLINA-SABINO (1998). 37
Figura 14. Isotermas de Adsorção classificadas de acordo com Brunauer, Emmet e Teller. Fonte: CIOLA, 1981 40
Figura 15. Esquema de reator utilizando o processo PACT®. Adaptado de Eckenfelder (1999). 45
Figura 16. Efeito sobre a concentração de oxigênio dissolvido, após adição ao lodo ativado de uma limitada quantidade de substrato (ANDREOTTOLA *et al*, 2002). 55
Figura 17. Esquema de equipamento de análise térmica e seus principais componentes (Fonte: DENARI, 2012). 57
Figura 18. Resumo dos ensaios realizados neste estudo. 59
Figura 20. Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com EDS. 63
Figura 21. Mesa agitadora/incubadora – Ensaio Cinético de Adsorção 66
Figura 24. Esquema dos ensaios de biorregeneração (a) abiótico – dessorção sem biomassa. (b) biótico – dessorção com biomassa e nutrientes. 75
Figura 25. Sistema de respirometria (a) computado acoplado ao medidor de oxigênio dissolvido. (b) detalhamento do aparelho de medida de OD e a sonda de OD imersa na mistura biológica. 77
Figura 26. (a) filtro seringa de membrana em PVDF 0,25µm. (b) sistema utilizando seringa acoplada ao filtro de PVDF. 78
Figura 27. Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a 77K para o carvão CB. 81
Figura 28. Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a 77K para o carvão CV. 82
Figura 29. Análise termogravimétrica do CAG CB. 83
Figura 30. Análise Termogravimétrica do CAG CV. 84
Figura 31. Fotomicrografia dos carvões ativados. (a) Carvão CB com aumento de 700 vezes (b) Carvão CV com aumento de 700 vezes. 85
Figura 32. (a) Análise de EDS para o Carvão CB. (b) Análise de EDS para o carvão CV. 86
Figura 33. Análise do ponto de carga zero para os carvões granular CV e CB. 87

Figura 34. Espectro de Infravermelho para o Carvão CB ilustrando as bandas mais intensas observadas. 88
Figura 35. Espectro de Infravermelho para o Carvão CV ilustrando as bandas mais intensas observadas. 89
Figura 36. Resultados de adsorção de fenol e bisfenol A ao longo do tempo de adsorção com carvão CB e carvão CV (Ensaios com Fenol: Co = 100 mg/L e 2 g CAG/L; Ensaios com BPA: Co= 20 mg/L e 0,5g CAG/L). 91
Figura 37. Isotermas de Adsorção de fenol ajustadas aos Modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CB e CV (Carvão=0,5; 1,0; 2,0 e 4,0g/L; Fenol=100mg/L; tempo de contato = 12 horas). 95
Figura 38. Isotermas de Adsorção de BPA ajustadas aos Modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CB e CV (Carvão = 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 g/L; BPA= 20mg/L; tempo de contato = 12 horas). 95
Figura 39. Íon fenolato resultante da presença de fenol em meio alcalino. 104
Figura 40. Saturação dos carvões CB e CV com solução sintética de fenol (carvão = 2g/L; Fenol inicial = 700mg/L; Volume total = 100mL; T = 25°C). 106
Figura 41. Saturação dos carvões CB e CV com solução sintética de BPA (Carvão = 0,5g/L; BPA inicial = 50mg/L; Volume total = 100mL; Temperatura = 25°C). 107
Figura 42. Acompanhamento da dessorção de fenol dos carvões CB e CV (Carvão = 2g/L; CB = 125 mg feno/g carvão; CV = 100mg fenol/ g carvão; Volume total = 100mL), com troca de água deionizada a cada tempo de dessorção. 108
Figura 43. Acompanhamento da dessorção de BPA dos carvões CB e CV (Carvão = 0,25 g/L; CB = 31,1 mg BPA/g carvão; CV = 14,4mg BPA/ g carvão; Volume total = 100mL), com troca de água deionizada a cada tempo de dessorção. 109
Figura 44. Monitoramento da concentração de fenol e bisfenol em etapa de adaptação da biomassa com efluente contendo fenol e bisfenol A (Volume do reator = 1L; Volume Biomassa = 25% v/v; Solução sintética de bisfenol ou Fenol com nutrientes; Tempo de Batelada = 24 horas). 111
Figura 45. Monitoramento da concentração de sólidos sedimentáveis em cone de Imhoff para adaptação da biomassa às soluções sintéticas de fenol e bisfenol A 111
Figura 46. Monitoramento de Fenol residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com fenol em reator batelada sequencial (Fenol = 50mg/L; Carvão = 2g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas). 113
Figura 47. Monitoramento de DQO residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com fenol em reator batelada sequencial (Fenol = 50mg/L; Carvão = 2g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Carvão = 2g/L; Tempo de batelada = 24 h). 114
Figura 48. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas). 115
Figura 49. Detalhamento do monitoramento de BPA nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas). 116

Figura 50. Monitoramento de DQO solúvel nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol..... 116
Figura 51. Detalhamento do monitoramento de DQO solúvel nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas). 117
Figura 52. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas). 118
Figura 53. Monitoramento de DQO solúvel nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas). 118
Figura 54. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas). 119
Figura 55. Monitoramento de DQO solúvel residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas). 120
Figura 56. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas). 121
Figura 57. Monitoramento de DQO solúvel residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas). 122
Figura 58. Ensaios de biorregeneração com carvão saturado com fenol e tempo de dessorção/metabolização de 16 horas. 125
Figura 59. Porcentagem de biorregeneração do carvão ativado saturado com fenol. 126
Figura 60. Ensaios de biorregeneração com carvão saturado com BPA e tempo de dessorção/metabolização de 16 horas. 128
Figura 61. Porcentagem de biorregeneração do carvão ativado saturado com Bisfenol A para o tempo de dessorção/metabolização de 16 horas. 129
Figura 62. Ensaios de biorregeneração com carvão saturado com BPA e tempo de dessorção/metabolização de 24 horas. 131
Figura 63. Porcentagem de biorregeneração do carvão ativado saturado com Bisfenol A para o tempo de dessorção/metabolização de 24 horas. 132
Figura 64. Curva de calibração para converter o consumo de oxigênio (ΔOD) em concentração e fenol..... 133
Figura 65. Taxa de consumo de oxigênio para o carvão CB saturado com 117mg de fenol/g de carvão (Carvão = 2g/L). 134
Figura 66. Taxa de consumo de oxigênio para o carvão CV saturado com 90mg de fenol/g de carvão. (Carvão = 2g/L)..... 135

Figura 68. Análise Termogravimétrica do Carvão CB saturado com 110mg fenol/g carvão 137
Figura 69. Análise termogravimétrica do Carvão CV virgem 138
Figura 70. Análise termogravimétrica do Carvão CV saturado com 92mg fenol/g carvão.(Gás de arraste = Oxigênio – 10°C/min.; Massa analisada = 7,975mg). 138

Lista de tabelas

Tabela 1. Alguns exemplos de substratos de baixa biodegradabilidade e tipos de microrganismos capazes de degradá-los. 9
Tabela 2. Estudos de biodegradação de efluentes fenólicos e condições operacionais utilizadas (Adaptado de AL-KHALID,2012). 16
Tabela 3. Microrganismos capazes de degradar o bisfenol A (Adaptado de MICHAŁOWICZ, 2014). 23
Tabela 4. Classificação de Porosidade segundo a IUPAC. Fonte: Adaptado de Gregg (1982). 29
Tabela 5. Classificação dos vários tipos de poros. Adaptado de Rouquerol (1999). ... 30
Tabela 6. A classificação BET para as isotermas de adsorção. 40
Tabela 7. 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). 46
Tabela 8. Técnicas analíticas mais difundidas e suas aplicações (Adaptado de DENARI, 2012). 57
Tabela 9. Características dos compostos testados nos ensaios adsorção/biodegradação. 60
Tabela 10. Condições experimentais do ensaio de TG e DTG das amostras dos carvões ativados granulares CB e CV. 63
Tabela 11.Reatores de biodegradação e biodegradação-adsorção simultâneos utilizando solução sintética de fenol 50 mg/L com nutrientes. 71
Tabela 12. Reatores de biodegradação e biodegradação-adsorção simultâneos utilizando solução sintética de bisfenol A 5 mg/L com nutrientes e biomassa adaptada ao fenol. 71
Tabela 13. Reatores de biodegradação, biodegradação-adsorção simultâneos e adsorção utilizando solução sintética de bisfenol A 5 mg/L com nutrientes e biomassa não- adaptada. 73
Tabela 14. Análises realizadas durante os ensaios de adsorção, biodegradação, saturação e biorregeneração com os compostos orgânicos selecionados. 76
Tabela 15. Resultados obtidos nos testes de filtração e recuperação do bisfenol A após a membrana de PVDF. 79
Tabela 16. Resultados de área superficial e porosidade dos carvões CB e CV. 80
Tabela 17. Parâmetros cinéticos obtidos no ajuste de dados na adsorção de fenol. ... 92
Tabela 18. Parâmetros cinéticos obtidos no ajuste de dados na adsorção de BPA. ... 93
Tabela 19. Parâmetros obtidos nas isotermas dos carvões CB e CV com o fenol ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir. 96
Tabela 20. Parâmetros obtidos nas isotermas dos carvões CB e CV com BPA ajustados ao modelo de Freundlich e Langmuir. 96
Tabela 21. Dados obtidos a partir do ajuste aos Modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de fenol com os carvões CB e CV. 101
Tabela 22. Dados obtidos a partir do ajuste aos Modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de BPA com os carvões CB e CV. 102
Tabela 23. Detalhamento dos resultados obtidos nos ensaios de degradação biológica e adsorção simultâneos para o bisfenol A. 124

1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas, solo e ar podem ocorrer de diferentes formas, por fenômenos naturais que liberam compostos que não se auto oxidam ou, ainda, por ação antropogênica, como por exemplo, a exploração dos recursos provenientes do petróleo.

As atividades domésticas e industriais estão entre as atividades que produzem grande quantidade de efluentes. Estas águas residuárias industriais possuem características relacionadas de acordo com a matéria-prima empregada, o modo de produção, processos físico-químicos desenvolvidos, o tamanho da indústria e o modo de gestão aplicado.

Em uma indústria, a característica do efluente gerado é resultado da interseção das águas geradas em todos os processos desenvolvidos. Assim, o efluente final possui uma complexa composição química, com substâncias orgânicas e inorgânicas, presentes na forma dissolvida ou em suspensão. Além de apresentarem complexidade química, há ainda variabilidade na composição e na vazão do efluente ao longo do tempo acompanhando as mudanças operacionais executadas dentro da indústria (CAMMAROTA,2011).

Devido à variabilidade e complexidade na composição dos efluentes encontram-se vários compostos químicos tóxicos (cresóis, bisfenol, clorofenol), alguns biodegradáveis (fenóis, naftaleno), outros mais recalcitrantes ou persistentes (haloalcanos). Muitos destes poluentes citados anteriormente estão incluídos na lista de poluentes prioritários da USEPA (*Environmental Protection Agency U.S.)* e possuem limites bem estabelecidos para descarte.

As tecnologias de tratamento de águas residuárias possuem como meta principal gerar efluentes tratados com qualidade relativa ao objetivo final. De acordo com Sant'Anna Jr.(2010), o conhecimento científico e as tecnologias disponíveis presentes em cada época ditavam o padrão de efluente possível de ser alcançado. Assim, além da remoção dos macropoluentes já conhecidos, há atualmente a preocupação com a remoção dos micropoluentes que estão presentes em baixíssimas concentrações nestas águas residuárias, denominados também de poluentes emergentes.

Nas técnicas de tratamento convencionais, os poluentes que se encontram em baixas concentrações são removidos apenas parcialmente, não adequando o efluente aos padrões de descarte vigentes na legislação (CONAMA 430/2011). Então, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de processos combinados que possibilitem a degradação e remoção dos micropoluentes resultando em maior qualidade das águas e preservação dos corpos hídricos receptores (SANT'ANNA JR., 2010).

Dentre estes processos combinados, os processos BAC (*Biological Activated Carbon*) e PACT® (*Powdered Activated Carbon Treatment*) vêm sendo estudados como alternativa para remoção eficaz de substâncias não degradadas nos processos tradicionais. Estas tecnologias consistem na combinação de carvão ativado granular ou pulverizado e biomassa, promovendo a adsorção física e a degradação biológica simultaneamente.

Trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Tratamento de Efluentes e Reuso de águas, onde esta pesquisa foi desenvolvida, investigaram o uso de processos de adsorção e processos combinados de biodegradação e adsorção no tratamento de efluentes de refinaria, lixiviado de aterro sanitário, entre outros (MACHADO, 2010; CAMPOS et al, 2014; MACHADO et al, 2015) . Então, foi observado o sucesso desta tecnologia para remoção de compostos refratário ou tóxicos, no entanto, os mecanismos que envolvem a combinação dos processos não foram profundamente investigados.

A importância desse trabalho consiste em estudar os mecanismos pouco elucidados relacionados à sinergia entre carvão ativado e microrganismos degradadores de matéria orgânica, além de investigar o uso de diferentes técnicas de quantificação de matéria orgânica residual e adsorvida, tais como o uso da respirometria e análises termogravimétricas. O conhecimento dos mecanismos ocorrentes nos processos combinados de adsorção e metabolização biológica auxiliará a melhor aplicação de processos tais como PACT®, BAC e a biorregeneração do carvão ativado.

A seguir estão elencados os objetivos deste trabalho.

1.1 Objetivo Geral

Estudar o mecanismo sinérgico de adsorção e degradação biológica de carvão ativado granular diferentes, aplicado a tratamento de efluentes e a utilização da técnica de respirometria e análise termogravimétrica para quantificação dos poluentes removidos pelo processo sinérgico. Para isso, serão avaliadas soluções sintéticas contendo substâncias orgânicas de diferentes níveis de biodegradabilidade.

1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o mecanismo de adsorção do fenol e bisfenol A (BPA) em carvões ativados de origem betuminosa e vegetal com método de ativação térmica e química, respectivamente;
- Avaliar o tempo e a capacidade adsortiva durante o processo de saturação dos sítios ativos dos carvões ativados selecionados;
- Avaliar o tempo e a capacidade dessortiva dos sítios ativos dos carvões ativados selecionados;
- Avaliar a influência da origem do carvão na reversibilidade da adsorção;
- Avaliar a biodegradabilidade e a biorregenerabilidade de substâncias orgânicas, tais como fenol e bisfenol A (BPA), individualmente, em reatores contendo biomassa e carvão;
- Avaliar a biodegradabilidade de bisfenol A (BPA) na presença de fenol;
- Quantificar a regeneração biológica utilizando as técnicas de respirometria e análise termogravimétrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efluentes de Refinaria

As indústrias de petróleo e químicas são as principais responsáveis por produzir uma grande variedade e alta toxicidade de compostos orgânicos poluentes, por isso seu comportamento no meio ambiente causa sérios danos à saúde humana. Os poluentes orgânicos presentes nestes efluentes industriais, em geral, costumam ser resistentes à degradação natural, persistindo no ambiente. Muitos destes compostos possuem propriedades carcinogênicas, teratogênicas ou mutagênicas (AL-KHALID, 2012). Wake (2004) cita que os efluentes de refinaria de petróleo possuem alto teor de aromáticos policíclicos, que são tóxicos e corroboram com a ideia de compostos refratários presente nos efluentes.

Alguns estudos mostram que o efluente de refinaria apresenta qualidade variada, de acordo com o processo de refino. Alguns indicadores, tais como DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), nitrogênio amoniacal, fenóis, tolueno, benzeno, hidrocarbonetos poliaromáticos, podem representar a complexidade da composição química dos efluentes, além de conferir toxicidade quando em contato com organismos aquáticos (SARATHY et al., 2002; ZAROONI *et al*., *2006).*

Burks (1982) encontrou hidrocarbonetos alifáticos de cadeias longas, aromáticos, fenóis (o-cresol, m-cresol, p-cresol, bisfenóis policlorados), ácidos orgânicos, ftalatos, colesterol, limonemo e entre outros através da análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massas de efluente de refinaria de petróleo.

Os efluentes de refinaria são caracterizados na literatura como recalcitrantes ou refratários, pois apresentam dificuldade em ser degradado restando sempre uma fração residual. Dentre os compostos que determinam a recalcitrância destes efluentes destacam-se cianetos, nitrogênio amoniacal, os compostos aromáticos homo e polinucleados, tais como xileno, compostos fenólicos, acenaftaleno, naftaleno e nitrobenzeno (DAMATO, 1997).

A preocupação com a poluição por compostos aromáticos vem crescendo em níveis internacionais, pois atinge solos, águas superficiais e subterrâneas.

Para os poluentes orgânicos resistentes à degradação natural, os processos citados visam a um pré-tratamento para torná-los biodegradáveis ou de menor toxicidade ao meio.

Os micropoluentes bastante investigados são os fármacos, os poluentes orgânicos persistentes e os desreguladores endócrinos (presentes em µg L^{-1} e ng L^{-1}) devido aos seus efeitos de médio e longo prazo causado à saúde humana e ao ambiente (DEZOTTI e BILA, 2007). Além dos efeitos causados pela formação de intermediários da degradação destes poluentes, que podem possuir propriedades químicas letais, como por exemplo, o bisfenol A (BPA). O Bisfenol A é considerado um interferente endócrino por diversas organizações de saúde mundiais, dentre elas estão a UKEA (Agência Ambiental do Reino Unido, USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), JEA (Agência Ambiental do Japão), WWF (Organização não Governamental) (GHISELLI e JARDIM, 2007).

O BPA tem apresentado vários efeitos deletérios e ainda há muito a se esclarecer sobre a exposição precoce do BPA aos seres humanos, como a diminuição na produção de esperma nos homens, a estimulação de liberação de prolactina e a promoção de proliferação de células em câncer de mama nas mulheres; o aumento da má formação nos aparelhos reprodutivos feminino e masculino; como o fenômeno de maturação precoce em garotas e outras perturbações genéticas (TSUTSUMI, 2005; MONTAGNER, 2013). Na perspectiva de eliminar compostos de toxicidade elevada, as tecnologias de tratamento de efluentes tem sido bastante estudadas visando sua otimização para descarte e reuso industrial.

Considerando a possibilidade de recirculação e reuso do efluente industrial, muitos processos de tratamento vêm sendo estudados e aplicados aos efluentes industriais, tais como os processos fotoquímicos, processos de adsorção em carvão ativado, processos biológicos, processos de separação por membranas, além da combinação destes processos citados com a finalidade de obter alta qualidade para os efluentes tratados.

Segundo Wake (2004), desde 1978 tem sido observado na Europa a redução das descargas de efluentes devido à recirculação em sistemas de refrigeração e arrefecimento de água.

A adsorção em carvão ativado possui diversas finalidades, principalmente para purificação de águas e tratamento de efluentes que conferem cor, odor e sabor. Esta propriedade está relacionada ao fenômeno de adsorção que ocorre com determinados materiais que possuem porosidade, chamado de adsorvente, na presença de substâncias que se acumulam nesta superfície, conhecidas como adsorvato. O uso do carvão ativado é cada vez mais diversificado, visto que sua função pode ser desempenhada como um pré-tratamento, como pós tratamento e, ainda, combinado com outras tecnologias (MACHADO, 2010). Assim, este estudo utilizou soluções sintéticas de fenol e bisfenol A para representar os efluentes de refinaria que contém estas substâncias.

2.2 Aspectos da Degradação Biológica de Substratos Orgânicos

Os métodos de tratamento de efluentes convencionais e largamente empregados para esgotos domésticos e efluentes industriais tem como princípio a degradação biológica. Um destes métodos largamente utilizado desde 1914 é o sistema de lodos ativados, caracterizado por um consórcio de bactérias heterotróficas aeróbias e aplicado quando se necessita de um efluente com elevada qualidade e baixa disponibilidade de área (VON SPERLING,1997).

A biodegradação envolve a transformação de compostos orgânicos essenciais ao crescimento microbiano, através de reações enzimáticas, transformando-os em compostos cada vez menos complexos (CO_2 e água). Durante a biodegradação pode ocorrer também a biotransformação que consiste na modificação da estrutura de um composto orgânico, levando à modificação de determinadas propriedades.

Segundo Eckenfelder (1999), quando a matéria orgânica é removida por via biológica, dois fenômenos ocorrem: primeiro há consumo de oxigênio para síntese de energia e massa celular, representado pela equação (1):

$$\textbf{Matéria Orgânica} + O_2 + N + P \longrightarrow \textbf{Novas células} + CO_2 + H_2O + \textbf{subprodutos solúveis e não biodegradáveis} \quad (1)$$

Uma pequena parte dos compostos orgânicos removidos remanesce como subprodutos não biodegradáveis.

O outro fenômeno associado à biodegradação relaciona-se com a auto-oxidação progressiva da massa celular microbiana, representada pela equação (2):

$$\textbf{Células} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + N + P + \textbf{Resíduo celular não biodegradável} \quad (2)$$

A biodegradabilidade das substâncias está relacionada com suas características físicas e químicas, além da especificidade da biomassa em transformar o composto. Os mecanismos envolvidos na bio-oxidação são divididos em três etapas: remoção da matéria orgânica suspensa por aglutinação no floco biológico, remoção do material coloidal por adsorção físico-química no floco, biossorção de matéria orgânica solúvel pelos microrganismos, resultante da ação do complexo enzimático (ECKENFELDER, 1999).

Há compostos que são facilmente degradados (biodegradáveis) e outros com degradabilidade baixa ou não degradável (refratários). Por exemplo, os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) possuem estruturas bastante complexas e estáveis constituídas de 2 ou mais anéis benzênicos e, assim, o reconhecimento e assimilação do composto pelas bactérias torna-se difícil, reduzindo a sua biodegradabilidade (JOHNSEN et al., 2005).

Os microrganismos quando em contato com substâncias tóxicas nem sempre apresentarão reações metabólicas apropriadas para a degradação específica, ou seja, não serão todos os microrganismos que possuem a enzima necessária para reagir e transformar o composto. Caso o composto apresente elevada toxicidade, a biomassa não se desenvolverá.

Outro fator que deve ser considerado para a degradação é a concentração inicial de substrato orgânico no sistema biológico, pois em elevadas concentrações pode-se tornar um inibidor ou ainda, levar maior tempo

para degradação. Li et al (2007) realizaram estudos de biodegradação e inibição de organonitrilas por consórcio microbiano e verificaram que o efeito inibitório deste substrato para a biomassa ocorreu em concentrações superiores a 5g/L, houve apenas aumento no tempo de degradação. No entanto, para a concentração de 7g/L de acetonitrila foi observado o efeito inibitório e elevado tempo de degradação (186 horas). Os intermediários gerados nesta reação foram amônia e ácido acético, que possuem elevada biodegradabilidade em consórcios microbianos (HAKANSSON et al, 2005; LI et al, 2005).

Portanto, para garantir que a biodegradação ocorra de forma eficaz, faz-se necessário realizar a seleção de microrganismos que possuem as enzimas específicas para degradar tal composto, ou ainda, comumente, realiza-se a adaptação da biomassa ao composto através da preparação das condições ideais para o desenvolvimento bacteriano (ajuste de pH, nutrientes e teor de oxigênio) (ECKENFELDER, 1999).

Desde 1910, aproximadamente, há estudos sobre a degradação biológica de hidrocarbonetos poliaromáticos por bactérias aeróbias (oxigênio como aceptor de elétrons), anaeróbias (nitratos e sulfatos como aceptores de elétrons) e fungos. Em diversas situações de contaminação inicial, é realizada a inoculação de bactérias puras a fim de aumentar a biodegradação entre 50-100% quando comparado a uma população não adaptada (KASTNER et al., 1998).

Jacques *et al.* (2005), em seus estudos sobre biodegradação, sugerem a utilização de consórcios microbianos ao invés de cultura pura, pois assim há maior eficiência nas reações enzimáticas para mineralização das substâncias devido à complementaridade metabólica destes microrganismos; além de aumentar a resistência da biomassa em relação à toxicidade dos compostos a ser degradados.

A biodegradação de compostos refratários, tais como os pesticidas (organoclorados), HPA's e os compostos xenobióticos (compostos químicos derivados da ação antropogênica) envolve, além do metabolismo microbiano, o processo chamado de cometabolismo (ÇEÇEN, 2009).

A Tabela 1 apresenta alguns substratos de baixa biodegradabilidade e tipos de microrganismos que são relatados na literatura capaz de degradá-los.

Tabela 1. Alguns exemplos de substratos de baixa biodegradabilidade e tipos de microrganismos capazes de degradá-los.

Substrato	**Microrganismo**	**Referências Bibliográficas**
2-clorofenol e 4-clorofenol	*Pseudomonas putida*	Loh e Wu (2006)
Fenantreno	*Phanerochaete chrysosporuim*	Bumpus et al. (1985)
Antraceno	*Pseudomonas*	Jacques et al. (2005)
Pireno	*Sphingomonas e Gordonia**	Kastner et al.(1998)
Benzo(a)pireno	*Stenotrophomonas maltophilia e Penicillium janthinellum**	Boonchan et al. (2000)
Bisfenol A	*Sphingomonas yanoikuyae*	Yamanaka et al. (2008)

*Biodegradação através do consórcio microbiano e fúngico.

Segundo Aktas e Çeçen (2009), o cometabolismo pode ser definido como a transformação biológica de um substrato recalcitrante (substrato de não-crescimento) por uma enzima bacteriana não-específica. A síntese destas enzimas nas células microbianas é induzida por substratos biodegradáveis (substrato de crescimento) que proporcionam energia e manutenção das células. Os autores verificaram em seus estudos sobre biodegradação que o 2-clorofenol foi degradado somente na presença de fenol, indicando assim uma rota co-metabólica, nas quais as enzimas fenol-oxidase induzem facilmente a enzima não específica fenol mono-oxigenase, resultando na transformação co-metabólica do clorofenol.

Tran *et a*l (2013), em seus estudos sobre biodegradação de contaminantes emergentes, citam que poluentes orgânicos, tais como fármacos e desreguladores endócrinos, são tóxicos e/ou resistentes para o crescimento microbiano, não funcionando assim como substrato de crescimento ou fonte de energia. Então, para degradação destes compostos, é necessário a presença de substrato de crescimento para manter a biomassa e induzir as enzimas correspondentes ou cofatores necessários à biodegradação. Na Figura 1 está esquematizado a biodegradação de compostos orgânicos emergentes com rota metabólica e co-metabólica.

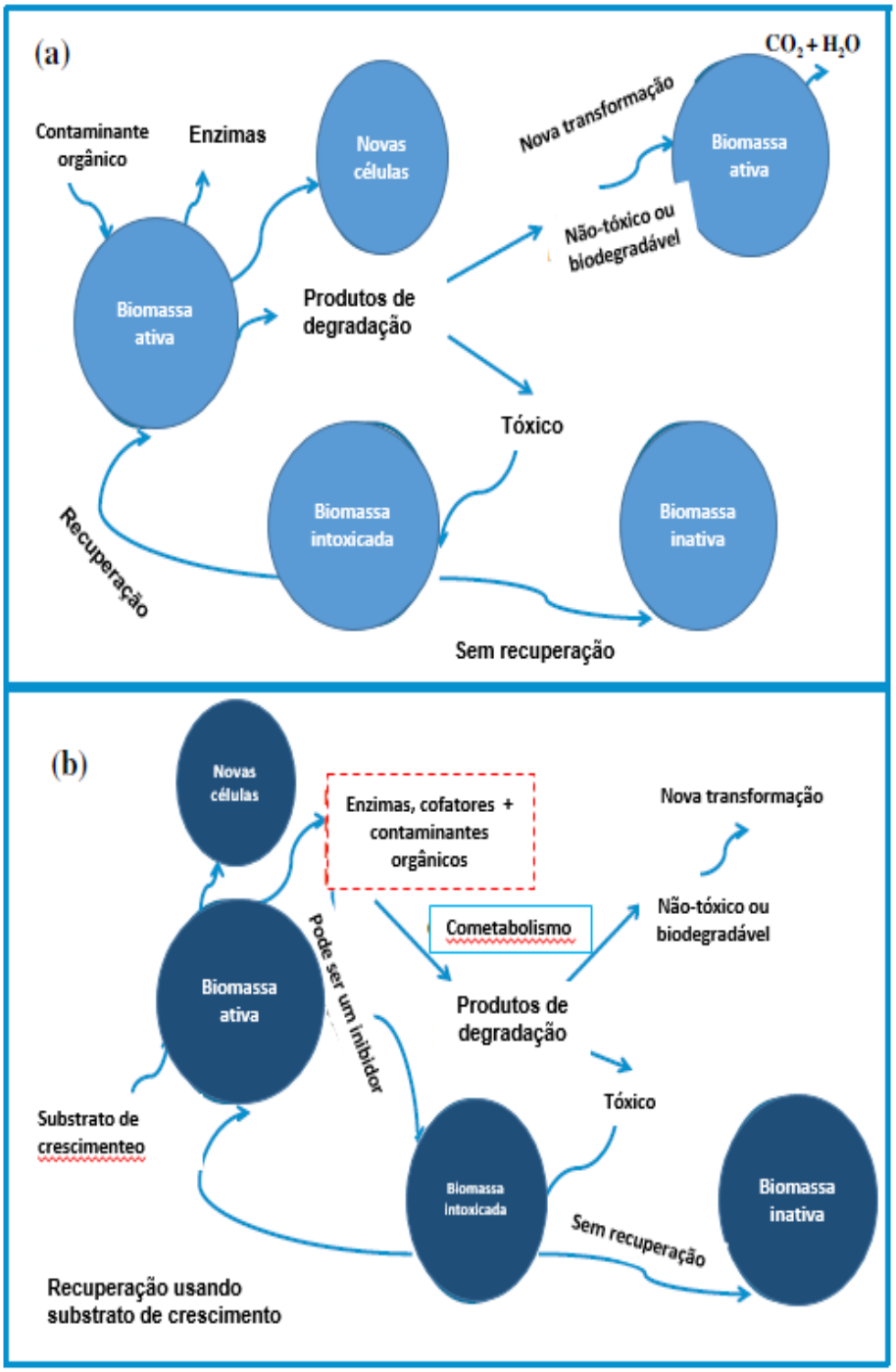


Figura 1. Esquema de biodegradação dos compostos orgânicos emergentes (COEs) via (a) metabolismo (b) cometabolismo (Adaptado de TRAN et al, 2013).

Chiavola *et al*. (2004) citam que o fenol age como um substrato de crescimento ideal devido à analogia de sua fórmula estrutural, promovendo o

co-metabolismo na degradação de clorofenóis. Aktas e Çeçen (2009) relataram que em seus experimentos de biodegradação e biorregeneração, o composto 2-clorofenol não foi biodegradado como único soluto. Entretanto, segundo os autores, na presença de fenol, a biodegradação do composto alcançou em torno de 90%.

Assim, o co-metabolismo é um processo fundamental na eficiência da degradação de compostos de reduzida biodegradabilidade, acredita-se que este seja um dos mecanismos envolvidos no tratamento de efluentes refratários oriundos das indústrias pelos processos que utilizam sistemas biológicos combinados com adsorção, os quais possuem elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica (incluindo os compostos recalcitrantes) e redução da toxicidade do efluente (TRAN et al., 2013).

Como citado anteriormente, os compostos aromáticos representam uma classe de poluentes com características recalcitrantes, devido à sua toxicidade e baixa biodegradabilidade. Os compostos investigados neste estudo serão o fenol e bisfenol A (BPA), cujas características serão apresentadas a seguir.

2.3 Características do Fenol

O fenol ou hidroxibenzeno, mostrado na Figura 2, é um composto químico constituído de anel aromático ligado a um grupo hidroxila, caracterizando assim a função de mesmo nome. Apresenta-se no estado sólido, com odor bastante característico, aspecto cristalino e higroscópico. O *U.S. Departamento of Health and Human Services* tem reportado o fenol como letal se ingerido na quantidade igual ou maior que 1g. Outros efeitos da exposição, inalação e absorção do fenol vêm sendo relatados, tais como fraqueza muscular, queda da pressão sanguínea e danos a diversos órgãos (TAMBANI, 2011).

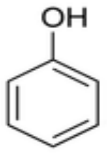


Figura 2. Estrutura química do fenol

O fenol pode ser obtido por diversas rotas sintéticas, desde a cloração ou sulfonilação do benzeno à oxidação do cumeno, que atualmente é a rota principal, produzindo 90% de todo o fenol comercializado. A Figura 3 mostra a oxidação do cumeno, também conhecida como Processo de Hock, e é caracterizada pela presença de co-produtos como o α-metilestireno e/ou a acetona, em meio ácido.

Figura 3. Produção de fenol a partir da oxidação do cumeno (Adaptado de OLIVEIRA, 2015).

Devido à sua alta reatividade, proporcionada por suas diversas estruturas de ressonância, o fenol é utilizado como matéria prima para uma série de compostos. Assim, é encontrado em efluentes de diversas origens, tais como indústrias de óleo, papéis, têxteis, resinas manufaturadas, metalúrgicas. A Figura 4 mostra os derivados de fenóis, também amplamente encontrados em águas residuárias e costumam ter maior recalcitrância que sua forma mais simples, como os clorofenóis provenientes de pesticidas.

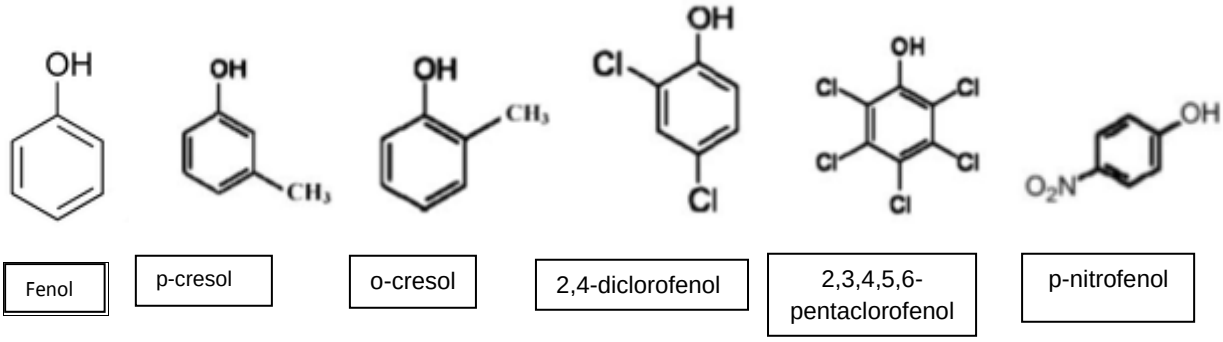


Figura 4. Estrutura do fenol e seus derivados (Adaptado de Al-Khalid, 2012).

A Figura 4 mostra as aplicações principais do fenol, que residem na fabricação de bisfenol A(BPA), que é intermediário de policarbonatos, caprolactama, um intermediário da produção de nylon e a fabricação das resinas fenólicas, formuladas de acordo com a necessidade das indústrias automotivas, elétricas, de equipamentos e adesiva (OLIVEIRA, 2015).

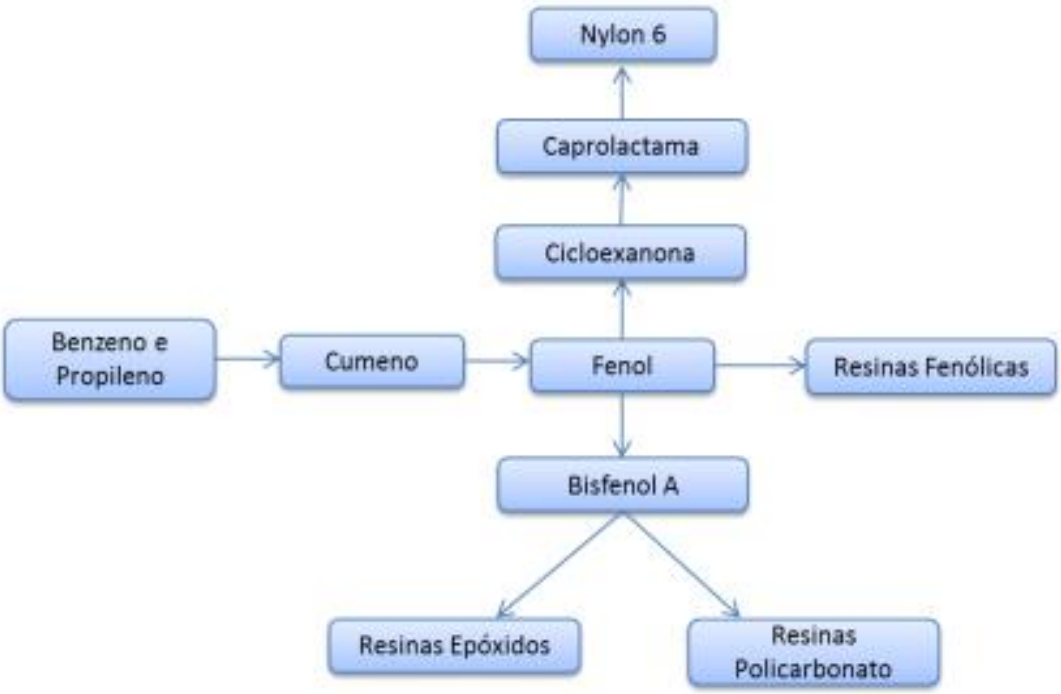


Figura 5. Produtos obtidos a partir do fenol (Adaptado de OLIVEIRA, 2015).

2.3.1 Degradação Bioquímica do Fenol

A degradação biológica de fenol pode ocorrer em condições aeróbias ou anaeróbias, pois dependerá da habilidade microbiana para crescer em condições específicas. Assim, uma grande variedade de microrganismos é conhecida por apresentar capacidade de degradar compostos fenólicos, além das bactérias, fungos e algas. No entanto, a biodegradação por microalgas ocorre somente em condições aeróbias.

Bactérias degradadoras de fenol vem sendo isoladas, a fim de investigar suas características fisiológicas e genéticas. As bactérias do gênero *Pseudomonas*, tanto em culturas puras quanto mistas, vem sendo estudadas por serem utilizadas para degradação de fenóis e por acreditar-se no seu alto potencial para aplicação em bioprocessos (AL-KHALID, 2012).

A Tabela 2 apresenta exemplos de estudos de biodegradação de fenol e as condições do processo presentes na literatura.

A biodegradação de fenóis consiste num processo de conversão de energia sustentado por reações específicas, resultando em máxima fonte de energia. Esses processos metabólicos são direcionados por ação de enzimas específicas, com a necessidade da presença de oxigênio molecular para iniciar o ataque enzimático no anel aromático (AGARRY, 2008).

O início da metabolização do fenol ocorre tipicamente pela ação da enzima fenol hidroxilase, que hidroxila o anel, formando catecol e em seguida, abre o anel através de *orto* ou *meta* oxidação (LIKA, 2009 e MELO, 2005); sendo considerado o fator limitante da velocidade de reação. A produção de subprodutos *orto* ou *meta* é resultado da ação de diferentes enzimas de clivagem do anel. Na via-orto, o anel aromático é clivado pela enzima catecol 1,2- dioxigenase (C12O), também classificada por enzima de clivagem intadiol.

Enquanto que na via-meta, o anel é clivado pela enzima catecol 2,3-dioxigenase (C23O), classificada como enzima de clivagem extradiol. Por fim, o anel é aberto e então, degradado (NAIR, 2008). A Figura 6 mostra as etapas desta biotransformação.

Tabela 2. Estudos de biodegradação de efluentes fenólicos e condições operacionais utilizadas (Adaptado de AL-KHALID,2012).

Contaminante	**Microrganismo**	**Concentração de fenol (mg/L)**	**Eficiência de remoção (%)**	**Tempo de Degradação (h)**	**Referência**
Solução sintética de fenol	Consórcio bacteriano	23,5-658	90 - 100	1- 10	Bajaj *et al.* (2009)
Solução sintética de fenol	Cultura livre de lodo ativado	25 - 1450	97 - 100	1 - 73	Nuhoglu e Yalcin, (2005)
Solução sintética de fenol	Lodo granular aeróbio	500 - 5000	100	18 - 540	Ho *et al*. (2010)
Solução sintética de fenol	*Pseudomonas livre sp. SA01*	300-1000	100	20-85	Shourian *et al*. (2009)
Solução sintética de fenol	*Ewingella americana* livre	0 – 1000	100 (C_0 = 300mg/L)	24	Khleifat, (2006)
Solução sintética de fenol	*P. putidas* imobilizada	40 – 190	74-100	0,8 – 1,8	El-Naas, (2010)
Efluente contendo fenol	*P. putidas ATCC 17484* imobilizadas	200 – 1000	100	260 (C_0 = 1000mg/L)	Gonzalez *et al.* (2001)

Os produtos gerados na clivagem do anel aromáticos são produtos de metabolismo celular, até a formação de gás carbônico e água. Em um processo biológico, deve-se considerar também a possibilidade de ocorrer a presença de subprodutos que aumentem a toxidade do meio, provenientes de degradação parcial ou outro tipo de transformação de um composto aromático (GRACIOSO, 2012).

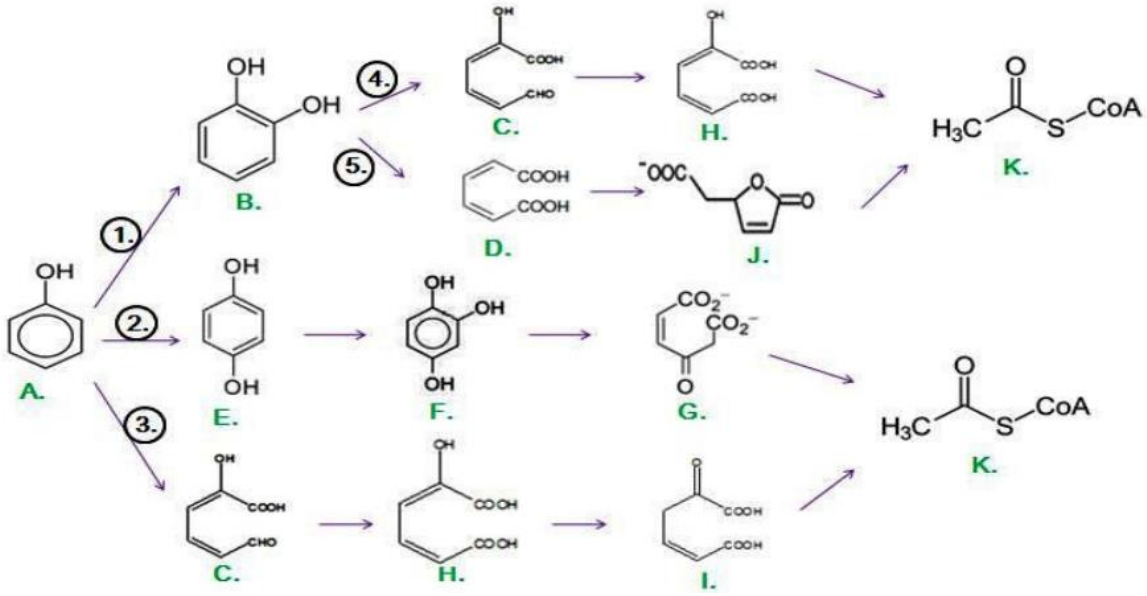


Figura 6. Rotas metabólicas de biotransformação do fenol (Adaptado de GRACIOSO, 2012).

Identificação dos compostos: **A** – Fenol; **B** - Catecol; **C** - 2-hidroximucônico semialdeído; **D** - cis,cis – mucônico; **E**- Hidroquinona; **F** - 1,2,4-trihidroxibenzeno; **G** - maleilacetato; **H** - 2-hidroximuconato; **I**- 2-oxalocronato; **J**- Muconolactona; **K**- AcetilCoA. Rotas: **1** –via-orto/ ortohidroxilação do fenol formando catecol. **2** – via-para/ parahidroxilação formando hidroquinona. **3** – Fenol sendo degradado por meta clivagem formando diretamente 2-hidroximucônico semialdeído. **4** –meta clivagem do catecol. **5** – orto clivagem do catecol.

Assim, em um processo biológico, a medida da atividade das enzimas responsáveis pela clivagem do anel pode ser utilizada como monitoramento da comunidade microbiana e eficiência de degradação de fenol.

Na literatura, muitos trabalhos citam o estudo e monitoramento da degradação biológica de fenol, através da avaliação da atividade enzimática. A ação da enzima C12O, produzindo clivagem-orto e a velocidade de degradação do fenol por bactérias foi estudada por Wang *et al* (2007), Jiang *et al* (2007) e Stoilova *et al* (2006). Khleifat (2006) também realizou estudos da degradação do fenol por bactérias do tipo *Ewingella americana*, no entanto, relatou que a rota utilizada para clivagem do anel foi a via-meta e não através da via-orto. Embora a biodegradação do fenol seja classicamente relatada por sua conversão ao catecol, Jones et al (1996) *apud* Gracioso (2012) propôs duas vias de metabolização do fenol por *Aspergillus fumigatus.* Resultando que uma rota ocorreria pela ortohidroxilação, formando catecol (Fig. 6 – B) e na outra rota o fenol seria hidroxilado na posição para, produzindo hidroquinona (Fig. 6 – E) que em seguida, é convertida em 1,2,3-trihidroxibenzeno e finalmente, produzindo maleilacetato.

Alguns fatores influenciam a biodegradação, podendo afetar o metabolismo microbiano e sua habilidade de degradação. Estes fatores incluem temperatura, pH, teor de oxigênio, concentração do substrato e características físico-químicas do contaminante. A concentração do substrato é um fator fundamental na eficiência da biodegradação do fenol, pois o mesmo, em altas concentrações, apresenta elevado teor de inibição das enzimas atuantes no processo (NAIR, 2008). Portanto, uma forma de otimizar a concentração do substrato é adicioná-lo gradativamente ao sistema, resultando na adaptação da biomassa responsável pela biotransformação.

A temperatura é característica do tipo de microrganismo utilizado. Estudos mostram que *Pseudomonas putida* foram usadas com sucesso para degradar fenol a 10°C, enquanto que o *Bacillus stearothermophiles* tem sido eficiente na degradação do fenol a 50°C (AGARRY, 2008).

A estrutura química do composto e sua toxicidade também estão relacionadas aos fatores que influenciam a biodegradação. Quanto maior a complexidade do composto (tipos de substituintes, número de substituintes,

ramificações, número de anéis), maior a toxicidade e menor a degradação do composto. A toxicidade do composto impede ou reduz as reações metabólicas, pois pode causar ruptura da célula microbiana ou redução de sua atividade enzimática (AGARRY, 2008). A abundância de células bacterianas tem se mostrado como fator que corrobora para o aumento da eficiência da degradação, assim, a utilização de culturas mistas tem obtido mais sucesso na degradação do fenol do que a aplicação de culturas puras (GERRARD, 2006).

2.4 Características do Bisfenol A (BPA)

O bisfenol A (BPA) ou 4,4-dihidróxi-2,2difenilpropano (ou ainda 2,2 bis (4hidroxifenil)) é um composto químico com massa molar de 228,29 g/mol e sua estrutura química é apresentada na Figura 7. Em condições ambiente, apresenta-se como um sólido branco, cristalino, com ponto de fusão 156°C e ponto de ebulição 220°C. Possui baixa solubilidade em água e alta solubilidade em óleos e gorduras, devido ao seu alto valor de Kow (coeficiente de partição octanol-água), resultando num composto de baixa polaridade. A presença de grupos hidroxila no anel aromático favorece a reatividade do bisfenol A, que pode ser convertido a ésteres, éteres e sais.

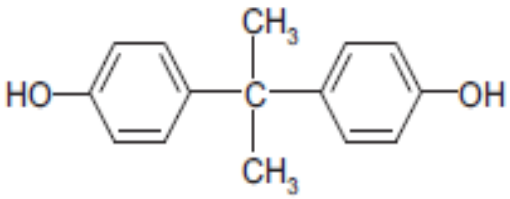


Figura 7. Estrutura química do bisfenol A (BPA).

O bisfenol A (BPA), um material de grande importância na produção de polímeros, sejam eles resinas epóxidos (quando reagem com epicloridrina) ou resinas de policarbonato (quando reagem com fosgênio). O Bisfenol A foi sintetizado pela primeira vez pelo russo Alexander P. Dianin em 1891, e a sua

obtenção se dá pela reação entre 2 mols de fenol e 1 mol de acetona como mostrado na Figura 8 (OLIVEIRA, 2015).

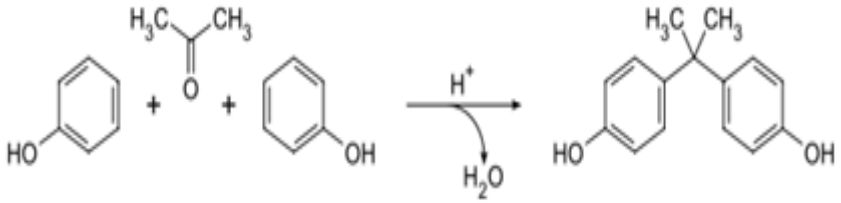


Figura 8. Obtenção do bisfenol A (Adaptado de OLIVEIRA, 2015).

As resinas epóxi passaram a ter importância comercial em 1947 (OLIVEIRA, 2015).

As propriedades adesivas, resistência química e dureza rapidamente se provaram úteis para a indústria de revestimento de superfícies. Essas resinas são obtidas por meio da condensação do bisfenol A com a epicloridrina (OLIVEIRA, 2015).

Após a polimerização obtém-se um polímero resistente a produtos químicos, com alta dureza e estabilidade dimensional, além de boas propriedades elétricas (OLIVEIRA, 2015). Atualmente seu uso se distribui em diversos setores, sendo de grande utilidade para revestimentos de proteção para partes metálicas, aparelhos, navios, sendo também utilizado na indústria de computadores em compósitos reforçados com fibras para placas de circuitos, entre outras utilidades (OLIVEIRA,2015).

As resinas de policarbonato são oriundas do bisfenol A e são obtidas pela condensação do mesmo com fosgênio. São termoplásticos, com clareza excepcional, resistentes ao impacto, resistentes a chama e de baixo empenamento (OLIVEIRA, 2015).

O bisfenol A também é usado em embalagens que acondicionam comidas e bebidas, tornando iminente o risco e contaminação por ingestão do composto. Estudos revelam que a polimerização incompleta de bisfenol A e algumas resinas durante a manufatura e/ou a despolimerização devido ao acréscimo de temperatura causam a lixiviação do composto e seus derivados das latas de conservas, de frascos plásticos e saliva coletada uma hora após aplicação de selante dental (MONTAGNER, 2003).

O bisfenol A é encontrado na atmosfera em baixas concentrações, na faixa de picogramas (pg/L), proveniente de atividade industrial. Algumas pesquisas coletaram amostras do ar na Alemanha, Japão, litoral da Ásia e China a fim de investigar a exposição ao bisfenol (BERKNER *et al*., 2004). Os resultados mostraram que a Alemanha apresentava a menor concentração atmosférica de bisfenol A (15 pg/L) (MATSUMOTO *et a*l., 2005). Em contrapartida, regiões urbanas da China apresentaram os maiores valores de BPA (4,55ng/L), decorrentes da intensa combustão de produtos plásticos para fins domésticos (FU E KAWAMURA, 2010).

Nas águas, o bisfenol pode ser encontrado em baixas concentrações em rios (ng/L) em concentrações maiores (ug/L) nas estações de tratamento de esgotos e estações de tratamento de efluentes industriais (mg/L), onde é utilizado como matéria-prima (ROCHA et al., 2013).

No solo, o bisfenol pode ser adsorvido a partir de lixiviado de aterros não controlados ou mesmo da penetração de águas contaminadas com o composto. Estudos mostraram que após três dias de incorporação ao solo, o bisfenol não é mais detectado em extratos, pois em baixas concentrações é biodegradado pelos micro-organismos presentes (FENT *et al*., 2003). Adicionalmente, pesquisas mostram que a presença de metais pesados e surfactantes no solo elevam as taxas de adsorção de bisfenol (LI, 2008).

Estudos recentes relatam que o bisfenol A possui atividade de desregulação endócrina e um potencial mutagênico (BILA e DEZOTTI, 2007). Teppala et al (2012) sugerem que a exposição humana ao BPA eleva os riscos de obesidade, diabetes e doenças do coração.

2.4.1 O Bisfenol e os Desreguladores Endócrinos

Os desreguladores endócrinos (DE) são compostos encontrados no meio ambiente, geralmente em baixas concentrações (ng/L), que interferem diretamente nas funções do sistema endócrino. Os DE afetam as funções vitais dos seres vivos, pois podem bloquear, copiar ou provocar a disfunção dos hormônios (BILA; DEZOTTI,2007).

Quando uma substância classificada como desregulador endócrino interage com os receptores hormonais dois processos podem ocorrer: os chamados efeitos agonista e antagonista. Quando a substância interage com o receptor hormonal produzindo uma resposta diferente do natural, “copiando” a ação de determinando hormônio, ocorre o chamado efeito agonista. O efeito antagonista reflete-se na inibição da resposta natural esperada, a partir do bloqueamento hormonal (BERALDO, 2012).

Segundo BILA e DEZOTTI (2007), as substâncias classificadas como DE, incluindo substâncias naturais e sintéticas, usadas ou produzidas para uma infinidade de finalidades podem ser agrupadas em duas classes:

- Substâncias não naturais - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas; utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, bifenilas policloradas, alquilfenóis e seus subprodutos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos dietilestilbestrol e 17α-etinilestradiol;

- Substâncias naturais - fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol e estrogênios naturais, 17β-estradiol, estrona e estriol.

2.4.2 Degradação Bioquímica do BPA

O bisfenol A pode sofrer biotransformação em vertebrados, invertebrados ou plantas, através da degradação microbiana por muitos organismos, tais como bactérias, fungos e algas (MICHAŁOWICZ, 2014).

Um grande número de diferentes espécies de bactérias é capaz de degradar o bisfenol A em diferentes condições operacionais. Kang and Kondo (2002) isolaram bactérias do gênero *Pseudomonas* e identificaram com sucesso a biodegradação do BPA em condições aeróbias (3 dias) e anaeróbias (10 dias). Oshiman *et al.*(2007) estudaram a degradação do bisfenol A por *Sphingomonas bisphenolicum* strain *AO1*, isolada do solo, em condições aeróbias e verificaram a total mineralização de 100mg/L de BPA em 10 horas.

Portanto, esses estudos mostraram que, em geral, para alcançar sucesso na biodegradação do BPA é necessário trabalhar com bactérias específicas e condições de adaptação controladas.

Além da mineralização, a metabolização do bisfenol pode resultar em compostos de baixa ou elevada toxicidade, isto se relacionará diretamente com o tipo de microrganismo envolvido nas transformações (MICHAŁOWICZ, 2014). Algumas espécies de fungos isolados de solos, madeira e efluentes também são responsáveis pela degradação do bisfenol A (MICHAŁOWICZ,2014), como ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3. Microrganismos capazes de degradar o bisfenol A (Adaptado de MICHAŁOWICZ, 2014).

Tipo de Microrganismo	**Espécie**	**Concentração**	**Tempo (dias)**	**Referências**
Bactéria	*Pseudomonas putida*	30µg/L	3	Kang e Kondo (2002)
	Sphingomonas sp. (BP-7, BP-2CK,BP-21DK, BP-22DK*)*	10 -25mg/L	10	Yamanaka *et al*. (2006)
	Psedomonas sp. (SU1, SU4)	11,5mg/L	2	Matsumura *et al*. (2009)
Fungo	*Aspergillus sp.*	15,5 mg/L	5	Kamraj *et al*. (2013)
	T. versicolor	4,6 mg/L	não informado	Loffredo et al. (2012)
Alga	*C. vulgaris*	20mg/L	7	Gulnaz e Dicer (2009)
	M. braunii	10 mg/L*	10	Gattullo *et al*. (2012)

***** Melhor resultado obtido pelo estudo (GATTULLO et al., 2012).

Zhao *et al*. (2008) verificaram a biodegradação do composto bisfenol A (BPA), considerado de moderada toxicidade e um desregulador endócrino, a partir de biomassa adaptada presente no lodo ativado de estação de tratamento de esgoto. Observou-se que após 5 horas de contato entre a solução aquosa de BPA (20µg/L) e o lodo ativado, houve 100% de remoção da substância, sendo 98% através da biodegradação e eliminação na fase aquosa e 2% encontrava-se sorvido no lodo ativado.

Nos animais vertebrados, o Bisfenol A é transformado durante a oxidação (incluindo as reações de hidroxilação). Essas reações são catalisadas por enzimas microssomais (mono-oxigenases), que localizam-se na superfície do retículo endoplasmático liso, na presença de citocromo P450 (NAKAMURA et al . , 2011) . Jaeg *et al*. (2004) detectaram 3-hydroxibisfenol A como um dos metabólitos do BPA mais importantes , que se formou durante a hidroxilação direta do anel de BPA.

Alguns estudos mostraram que na oxidação do bisfenol A há formação de intermediários, tais como 3-4bisfenolquinona, 4-metil-2,4-bis(4-hydroxifenilpent-1-eno) com alta toxicidade e alta atividade estrogênica para os microrganismos que participam das reações redox (ATKINSON e ROY,1995)**.** A biotransformação (oxidação) do BPA por monooxigenases do citocromo P450, em mamíferos usualmente aumenta sua toxicidade e estrogenicidade, que é associada com a formação de metabólitos reativos do bisfenol A. (ATKINSON e ROY,1995; KOVACIC, 2010; YOSHIHARA et al. ,2001; OKUDA *et al*.,2010).

Por outro lado, a maioria dos metabólitos formados durante as transformações por plantas e microrganismos (bactérias, fungos, algas) apresentam menor toxicidade do que a estrogenicidade e BPA, e, assim, alguns microrganismos são considerados úteis na remoção de BPA de ambiente poluído (SAKAI et al.,2007; NAKAJIMA et al., 2002).

2.5 Adsorção em Carvão Ativado

2.5.1 Fundamentos da Adsorção

Desde a antiguidade, as propriedades adsorventes de alguns materiais tais como argila, areia e carvão vegetal são exploradas. Inicialmente pelos egípcios, gregos e romanos para dessalinização de águas, clarificação de gorduras e óleos e tratamento de muitas doenças (ROBENS,1994 *apud* ROUQUEROL, 1999).

Após a descoberta da propriedade descolorante do carvão ativado, seu uso foi intensificado na indústria da cana de açúcar no final do século XVIII (SUZUKI, 1980). A partir disso, iniciou-se a industrialização e comercialização do carvão ativado (MASSCHELEIN, 1992). Atualmente, o carvão ativado ainda encontra-se presente para diversas finalidades, principalmente para purificação de águas e tratamento de efluentes que conferem cor, odor e sabor. Esta propriedade está relacionada ao fenômeno de adsorção que ocorre com determinados materiais que possuem porosidade, chamado de adsorvente, na presença de substâncias que se acumulam nesta superfície, conhecidas como adsorvato.

A adsorção é um termo utilizado, geralmente, para identificar o fenômeno físico ou químico que ocorre quando há diferença de concentração entre os componentes presentes no seio da fase fluida e os compostos em um sólido poroso (adsorvente) (ROUQUEROL, 1999). De maneira geral, a adsorção é amplamente entendida como a acúmulo de um ou mais componentes na região entre duas fases, sendo essas, necessariamente, uma fase sólida e a outra um fluido (gás ou líquido).

Adicionalmente, a adsorção é compreendida como fenômeno exotérmico, pois a energia livre de Gibbs diminui à medida que a superfície do material é ocupada, além da redução da entropia, proveniente da diminuição do grau de liberdade das moléculas adsorvidas nos poros do adsorvente (CIOLA, 1981). Analisando a relação entre estes parâmetros termodinâmicos, como mostrado na equação (3):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3)$$

Na equação supra, ΔG corresponde à energia livre de Gibbs, ΔH é a entalpia, T a temperatura e ΔS à entropia do sistema. Então, considerando o fenômeno da adsorção, a entalpia do processo é necessariamente menor que zero, tornando a adsorção exotérmica.

O processo de adsorção em soluções aquosas ocorre em três estágios: macrotransporte, microtransporte e sorção. O macrotransporte envolve o movimento do adsorvato através da água até a interface líquido-sólido por difusão. O microtransporte envolve a difusão do material orgânico através do sistema de macroporos do adsorvente até os sítios de adsorção nos microporos do adsorvente. Esses estágios estão ilustrados na Figura 10 (ROUQUEROL, 1999). Quando a taxa de sorção é igual à taxa de dessorção diz-se que o equilíbrio foi alcançado, e que a capacidade de adsorção do carvão foi esgotada (METCALF & EDDY, 2003).

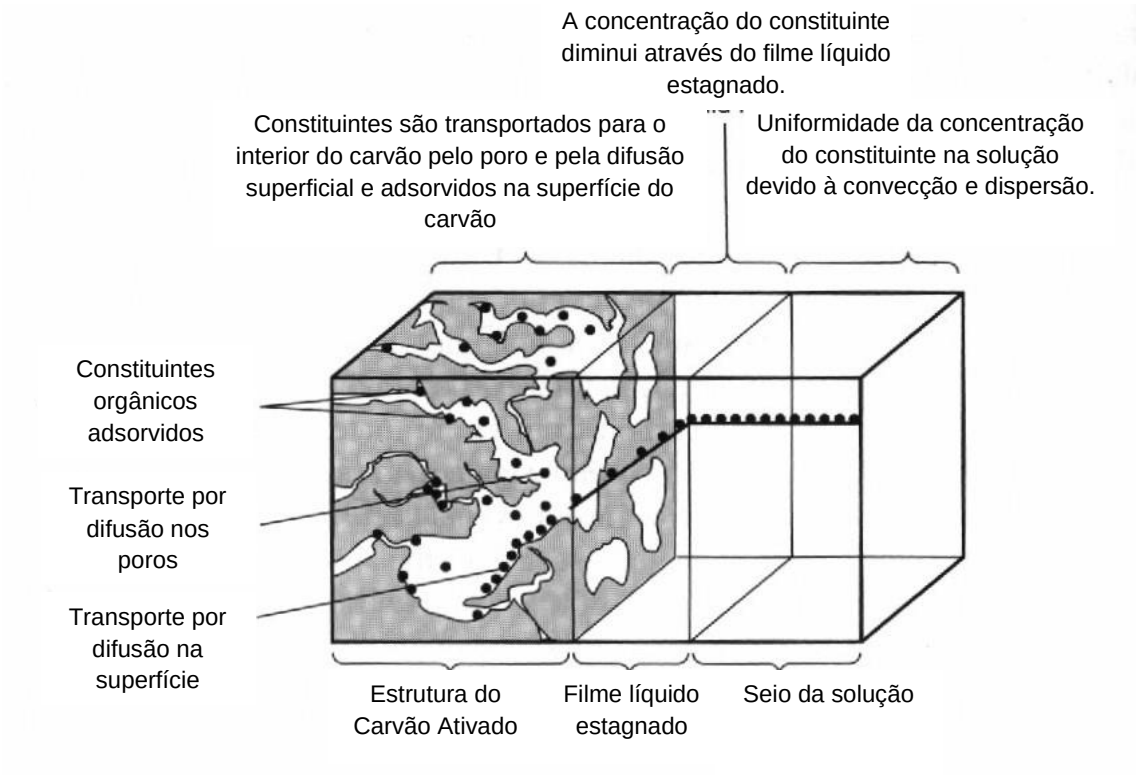


Figura 9. Esquema de etapas de adsorção utilizando carvão ativado

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003).

Diversas forças intermoleculares são responsáveis por manter as moléculas adsorvidas à superfície do adsorvente, tais como Força de Van der Walls, ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo. Considerando que esse fenômeno seja reversível, o equilíbrio de adsorção será estabelecido uma vez que a taxa de acumulação (adsorção) na superfície seja igual à taxa da reação inversa (dessorção). A partir desse momento, não ocorrerá mais acúmulo de moléculas nos sítios ativados (SNOEYINK, 1990).

A relação entre a quantidade adsorvida, em temperatura constante, e a concentração de equilíbrio entre as fases sólida e fluida é expressa sob a forma das isotermas de adsorção.

São conhecidos dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção), que podem ocorrer simultaneamente ou separadamente. De acordo com Vizcarra (2007), a adsorção física é sempre exotérmica e reversível, ocorrendo através das forças de Van der Walls, e seu equilíbrio é estabelecido rapidamente. A adsorção dos compostos se dá por dipolo induzido ou permanente, porém sem que haja modificação na estrutura orbital das espécies.

A quimiossorção ocorre por meio de adsorção de compostos mais específicos, através de interações mais fortes como a mudança de forma nos orbitais atômicos envolvidos (VIZCARRA, 2007). Em adição, há o fato da entalpia de quimiossorção possuir maior valor do que a fisiossorção (RUTHVEN, 1984). Isso possibilita a formação de um composto químico diferente do original adsorvido na superfície do sólido ou ainda a formação de um complexo de adsorção (DROGUETT, 1983). No entanto, o mecanismo desta adsorção possui menor reversibilidade e, assim, a dessorção ocorre de forma reduzida.

2.5.2 Adsorção em Carvão Ativado

Carvões ativados são conhecidos como material carbonáceo poroso, amorfo, de forma microcristalina e não grafítica, que sofreram alteração em sua estrutura para aumento da porosidade interna, aumentando também a área disponível para adsorção de compostos (CLAUDINO, 2000).

O sucesso da aplicação da adsorção para controle de poluentes, por exemplo, dependerá diretamente da porosidade do carvão. No entanto, a classificação dos poros de acordo com o tamanho foi discutida por muitos anos e empregavam os termos microporo e macroporo de diferentes maneiras. Em vigor, encontra-se a definição do limite de tamanho de diferentes categorias de poros, proposto pela União de Química Pura e Aplicada (SING *et al*.,1985 *apud* ROUQUEROL,1999). A Figura 11 mostra como os poros podem ocorrer em uma partícula de carvão.

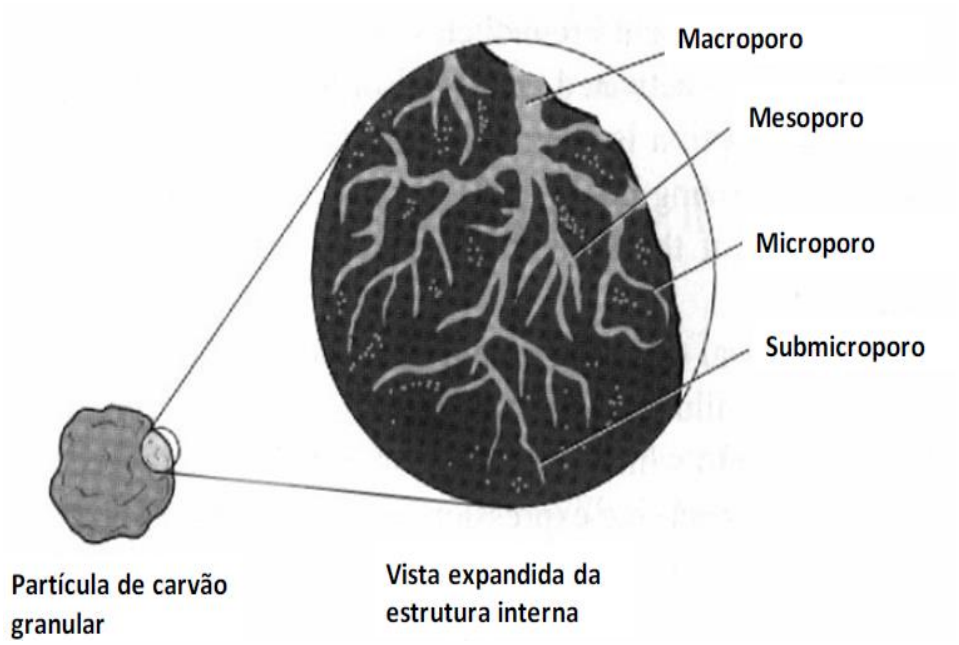


Figura 10. Vista esquemática da estrutura interna de uma partícula de carvão ativado. Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003).

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 o processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2007).

De acordo com Bestani (2008), o número de iodo é um índice padronizado pela ASTM (D 1510-05) que indica a capacidade do carvão ativado em adsorver substâncias com baixa massa molar. Essa capacidade é

associada à quantidade de microporos disponíveis com um raio efetivo menor que 2 nm. O índice de azul de metileno é utilizado para a caracterização de poros com tamanhos intermediários de 2 a 50 nm, enquanto o índice de melaço está relacionado à capacidade do carvão adsorver compostos de massa molar mais elevada, ou seja, poros maiores que 50 nm

De acordo com a adsorção, a IUPAC (1982), (*International, Union of Pure and Applied Chemistry*), estabelece classificação em relação à dimensão de poros para um adsorvente, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Classificação de Porosidade segundo a IUPAC. Fonte: Adaptado de Gregg (1982).

Classificação	**Diâmetro médio**	**Função Principal**
Microporo	< 2nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas.
Mesoporo	2 – 50 nm	Favorecem a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporo	> 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

De acordo com Rouquerol (1990), há ainda outras classificações relacionadas à posição que os poros podem ocupar na superfície, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Classificação dos vários tipos de poros. Adaptado de Rouquerol (1999).

Classificação	**Definição**
Poro aberto (*open pore*)	Cavidade ou canal com acesso para a superfície.
Poro interconectado (*Interconnected pore*)	Poro quando comunicado com outros poros
Poro cego (*Blind pore*)	Poro com uma única conexão para a superfície
Poro fechado (*Closed pore*)	Cavidade não conectada com a superfície.

A Figura 12 ilustra as características dos possíveis tipos de poros citados na Tabela 5, a partir de uma seção transversal hipotética.

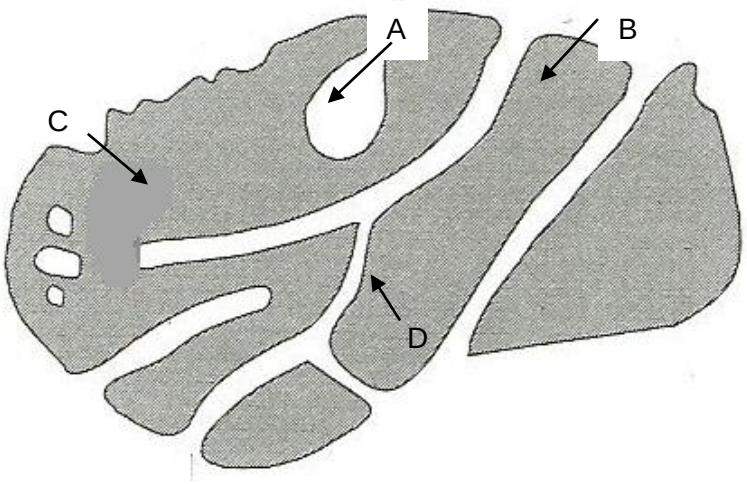


Figura 11. Seção transversal de um poro hipotético de uma partícula mostrando vários tipos de poros: cego (A), inteiro (B), fechado (C), interconectado (D). Fonte: Adaptado de Rouquerol (1990).

A matriz carbonácea que origina um carvão ativado pode ser vegetal, animal ou betuminosa. Em vários estudos, é possível verificar a aplicação de carvão ativado produzido a partir de casca de coco, osso, madeira e entre outros. A matéria-prima original apresenta, geralmente, baixa porosidade (10-15m^2/g), e após pirólise (ou carbonização) seguida de oxidação (ativação), ocorre aumento significativo da área superficial através da oxidação dos átomos de carbono (CLAUDINO, 2007). A pirólise é realizada em faixas de temperaturas entre 500 – 800°C, na ausência de ar, enquanto que a ativação ocorre na presença de gases oxidantes, em temperaturas próximas de 800-900°C (DI BERNARDO, 2005). De acordo com Di Bernardo (2005) a área dos materiais brasileiros oscila entre 300-800m^2/g, porém, por técnicas de ativação química, pode-se atingir cerca de 3000m^2/g.

A característica adsortiva do carvão está relacionada diretamente com a sua matriz precursora, o modo de ativação e sua granulometria. O Carvão Ativado é aplicado sob a forma granular ou pulverizado, de acordo com a finalidade do processo de adsorção. Segundo Metcalf & Eddy (2003), o carvão em pó apresenta tamanho de partícula menor que 0,074 mm (peneira 200*mesh*), enquanto que o granular maior que 0,1 mm (peneira 140*mesh*).

Em geral, para tratamento de águas e efluentes, o carvão granulado é aplicado em colunas como meio filtrante. O carvão em pó pode ser utilizado em

um tanque de mistura, para tratamento de efluentes ou no Processo PACT®, a ser apresentado mais adiante.

De acordo com Florido (2011), a partir de estudos de carvão ativado no tratamento de efluente de refinaria, relata que o carvão casca de coco granular possui alta área microporosa, sendo eficiente para remoção de poluentes com baixa massa molar presente em águas residuárias. Já o carvão de madeira, usado normalmente em pó, possui mesoporos e macroporos e também mostrou-se eficiente para remoção de compostos orgânicos em efluentes de refinaria de petróleo. Florido (2011) cita, ainda, que esses carvões tem, em geral, atividade termicamente diferente do carvão de origem betuminosa que é ativado quimicamente, por isso apresenta poros mais uniformes e é bastante eficiente na remoção de orgânicos de efluentes.

Embora o carvão ativado seja largamente utilizado, uma das maiores limitações deste processo aplicado como filtro é a saturação (esgotamento) do carvão. A saturação refere-se à condição na qual todos os seus sítios livres não seletivos disponíveis para adsorção estarão ocupados com a matéria orgânica e/ou outros possíveis compostos presentes no meio (SIMPSON, 2008).

Após a saturação destes sítios, o carvão pode passar por processo de renovação e sua capacidade adsortiva, chamado de regeneração. A regeneração pode ocorrer por fenômenos físicos (térmico), químicos (extração de adsorvatos por solventes) ou mesmo biológicos – nos quais as moléculas adsorvidas na superfície são dessorvidas e degradadas pelos microrganismos presentes em solução ou na superfície do adsorvente. (MURANAKA, 2010).

Na literatura, observa-se que embora a regeneração seja eficaz no aumento da capacidade adsortiva, não serão todos os sítios regenerados e, assim, após longos períodos de uso do carvão ativado é necessário que o material seja reativado. Esse fato pode reduzir a viabilidade do uso de carvão ativado para determinados fins, devido ao aumento do custo com regeneração/reativação.

Portanto, conhecer a estrutura (homogeneidade da amostra), morfologia (tamanho e volume de poros) e a propriedade adsortiva (área superficial) do carvão ativado constituem fatores fundamentais para eficaz aplicação do carvão ativado nos processos de adsorção.

A área disponível para adsorção é calculada através da técnica de adsorção-dessorção entre o sólido e um gás, em geral gás nitrogênio com variação de sua pressão parcial, na temperatura de 77K. A adsorção é proporcional ao aumento da pressão e aos sítios ativos vazios, já a dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados e à redução da pressão. Esse método é conhecido como Área Superficial BET - Brunauer, Emmet e Teller (CIOLA, 1981).

2.5.3 Cinética da Adsorção: fatores que influenciam na adsorção

A cinética da adsorção está relacionada à velocidade com que ocorre a adsorção. O mecanismo principal é a transferência de massa e a difusão pelos poros do adsorvente.

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever os processos de adsorção entre o adsorvato e um adsorvente. Esses modelos podem ser de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Bhangan, entre outros que se aplicam com eficiência na cinética de adsorção de carvão ativado (SCHENEIDER, 2008). Cada modelo cinético utilizado é característico do sistema em questão e, portanto, possui limitações para descrever o fenômeno da adsorção.

Para um modelo de pseudo-primeira ordem é considerada que a adsorção de um adsorvato na fase líquida sobre um adsorvente seja reversível, resultando em um equilíbrio estabelecido ao final de um período de tempo. Neste modelo admite-se que no instante inicial da adsorção a concentração de sítios livres é muito maior que a quantidade de adsorvato em solução (SCHENEIDER,2008).

Na equação (4), é apresentado um exemplo de equação que descreve um modelo de pseudo-primeira ordem, de acordo com a equação de Langergren e sua forma integrada representada na equação (5) (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

$$\frac{dq}{dt} = K\ (q_e - q_t) \quad (4)$$

Na equação apresentada, **K** é a constante da velocidade de 1ª ordem; $\mathbf{q_e}$ é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio; $\mathbf{q_t}$ é quantidade adsorvida o tempo *t* e **t** é o tempo de adsorção.

Após integração e aplicação das condições teóricas, tem-se que:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K}{2{,}303}\ t \quad (5)$$

Em um modelo de pseudo-segunda ordem são feitas as mesmas considerações que o modelo anterior, porém, este não apresenta restrições na concepção do modelo (SCHNEIDER, 2008).

KALAVATHY et al (2005), em seus estudos sobre adsorção de cobre (II) apresentou a expressão cinética para sistemas de pseudo-segunda ordem, representada na equação (6).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_s(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Na equação acima, **Ks** é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Após integração da equação anterior nos limites de t= 0 a t=t, e rearranjo tem-se a seguinte expressão cinética representada pela equação (7).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_s {q_e}^2} + \frac{1}{q_e}.t \quad (7)$$

De acordo com Fernandes (2008), nesse modelo de pseudo-segunda ordem admite-se que a etapa determinante da velocidade seria a adsorção química.

Utilizando os dados cinéticos obtidos nos experimentos é possível verificar, através do modelo de Banghan, ilustrado na equação (8), se o fenômeno de difusão do adsorvato pelos poros é a etapa limitante da adsorção. Assim, se o fator de correlação (R^2) apresentar valor superior a 0,9 indica que a

reação é controlada pela etapa de difusão, caso contrário, a reação seria controlada por outra etapa, tal como o transporte aos microporos (SCHNEIDER, 2008).

$$\log\left[\log\left(\frac{C_{A0}}{C_{A0}-q_t m}\right)\right] = \log\left(\frac{k_0 m}{2{,}303.V}\right) + a\log(t) \qquad (8)$$

Na equação supra, $\mathbf{C_{A0}}$ é a concentração inicial do adsorvato, **m** é a massa do adsorvente, **v** corresponde ao volume da solução e $\mathbf{k_0}$ e **a** são as constantes da equação.

Wang *et al*. (2010) estudaram a cinética de adsorção de fenol e fenóis substituídos adsorvidos em fibras de carvão ativado. Os autores encontraram que o modelo de pseudo-segunda ordem seria o mais adequado para descrever a adsorção dos seguintes compostos: fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol,2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol,4-nitrofenol2,4-dinitrofenol.

Lim *et al*. (2012) utilizaram CAG CB 830 como adsorvente e 2-clorofenol e 2,4-diclorofenol como adsorvatos e estudaram a cinética dessas adsorções. Segundo os autores, o modelo de pseudo-segunda ordem encaixa-se melhor para descrever o fenômeno da adsorção, enquanto que o modelo de pseudo-primeira ordem está associado ao fenômeno da dessorção. Em estudos de adsorção de fenol em carvão ativado de lignina, Guocheng et al. (2011), também verificaram que a cinética da adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Tsai *et al.* (2006) estudaram a adsorção de bisfenol A em minerais (andesita, terra de diatomáceas, dióxido de titânio) e carvão ativado. Observaram que a capacidade de adsorção dos minerais é bem menor quando comparada aos carvões testados. Além de verificar que a cinética de adsorção do bisfenol em CAG foi melhor descrita por um modelo reacional de pseudo-segunda ordem. Além do mecanismo, algumas condições podem influenciar o fenômeno da adsorção-dessorção, tais como a temperatura, o pH da solução, tamanho da partícula e a porosidade (MASSCHELEIN, 1992).

Yu *et al*. (2011) compararam a remoção de bisfenol A em carvão ativado mesoporoso, preparado a partir de sílica hexagonal, com a remoção por carvão ativado em pó (CAP) comercial. Os autores verificaram que a cinética de

adsorção para o carvão mesoporoso foi muito mais favorável do que para o CAP comercial, além disso, observaram que a adsorção de bisfenol A em valores de pH maiores que 9,0 diminui de 200mg de BPA/g de carvão para 64mg/g. Esse fato foi justificado pelos autores devido às propriedades físico-químicas do bisfenol, o que acarreta desprotonação em pH maior que 10, formando ânion bisfenolato e assim, provavelmente, houve repulsão eletrostática pelos grupos funcionais carregados negativamente presentes na superfície do carvão ativado.

Os processos de adsorção são geralmente exotérmicos e, desse modo, uma alta temperatura retarda esse processo. Baixas temperaturas podem incrementar a adsorção, porém o efeito nas soluções aquosas é pequeno e não justifica a mudança de uma temperatura alta para uma baixa visando à melhora no processo de adsorção (TREJOS, 2001)

A química da superfície do carvão ativado e as propriedades do adsorvato também podem afetar a adsorção. A capacidade de adsorção de uma molécula é função da sua afinidade com a água comparada a sua afinidade pelo adsorvente (SNOEYINK, 1990). A adsorção em carvão ativado granular, por exemplo, geralmente aumenta com o decréscimo da solubilidade do adsorvato (SNOEYINK, 1990).

Durante as análises de caracterização textural de carvão ativado é possível verificar através da análise de espectroscopia no infravermelho os grupos funcionais característicos da superfície. Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006) citam que os grupos químicos mais encontrados em carvões ativados de origem vegetal podem ter classes químicas distintas, tais como: carboxila, lactona, fenólico, carbonila, éter, pirona, cromeno, as quais podem ser visualizadas na Figura 13.

De acordo com Guilarduci et al (2006), o oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material. O adsorvente pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos (GUILARDUCI et

al., 2006). Atualmente, a literatura sobre o assunto é concordante de que a adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é controlada basicamente por interações físicas e químicas, em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície tem papel essencial no mecanismo do processo (DABROWSKI et al., 2005).

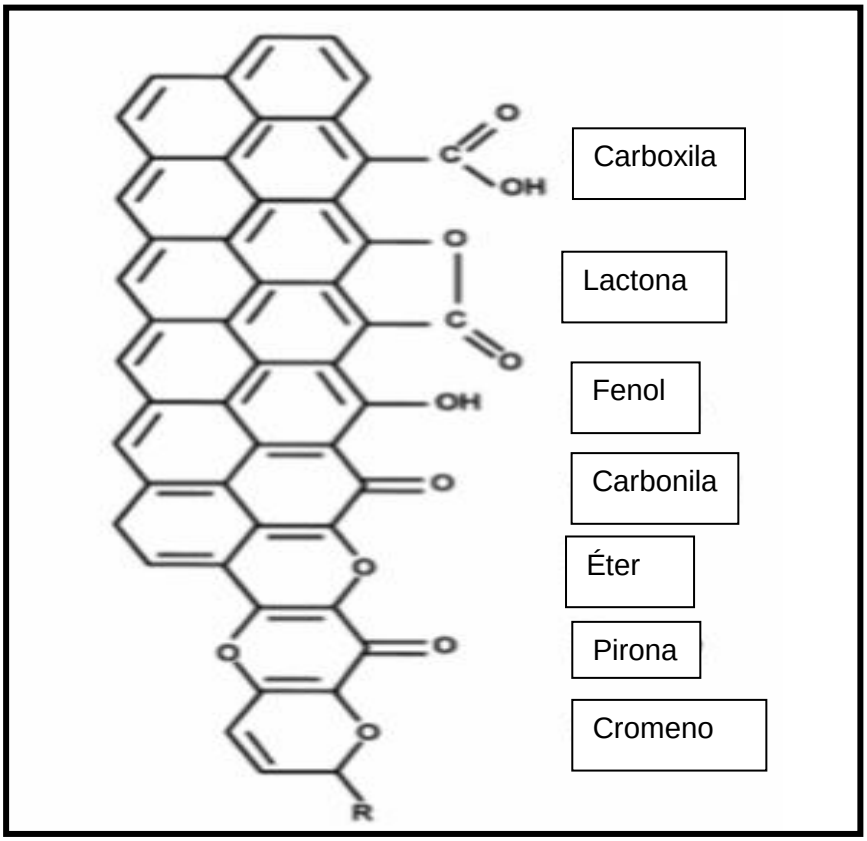


Figura 12. Grupos funcionais encontrados na superfície de carvão ativado. Fonte: Adaptado de RODRIGUEZ-REINOSO E MOLINA-SABINO (1998).

Segundo Masschelein (1992), o pH da solução muitas vezes tem um efeito significativo nas características de adsorção, pois para muitos compostos poluentes na água, a capacidade adsortiva aumenta com o descréscimo do valor do pH (WEBER,1972; *apud* MASSCHELEIN, 1992). No caso de bases e ácidos orgânicos fracos, a afinidade pelo carvão ativado é função principalmente do pH. Quando o pH está em uma faixa onde as moléculas

estão sob a forma neutra, a capacidade de adsorção é relativamente alta. Entretanto, quando o pH está em uma faixa onde as espécies estão ionizadas, a afinidade pela água é muito maior e a capacidade de adsorção do carvão ativado é muito baixa (SNOEYINK,1990).

Um outro parâmetro físico-químico importante para caracterizar o comportamento eletrocinético de uma interface sólido-líquido é a mobilidade eletroforética (FONTES et al., 2001). O valor do pH neste ponto é chamado de ponto isoelétrico (PIE) da interface. A curva de ligação dos íons H^+ que atravessa o eixo do pH é chamado ponto de carga zero (PCZ), que é definido como o valor de pH onde a carga da superfície do adsorvente é zero (FONTES *et al*., 2001), A alteração desta carga depende do tipo e número de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Assim, a adsorção de quaisquer compostos depende fortemente da química de superfície do material adsorvente. O ponto de carga zero refere-se à superfície interna e externa, enquanto que o ponto isoelétrico refere-se apenas à superfície externa do adsorvente (BEKER *et al*, 2010).

O ponto isoelétrico depende da natureza do sólido e do pH do meio aquoso, sendo representado a partir de um gráfico de potencial zeta (mV) versus pH, onde é possível verificar a relação entre variação da carga superficial do adsorvente e o pH da solução (BEKER *et al*., 2010).

Beker et al (2010) estudaram a remoção de fenol a partir de solução sintética utilizando carvão ativado de origem betuminosa comercial, carvão ativado produzido a partir de sementes de cereja e resinas poliméricas, com variação do pH do meio aquoso, trabalhando com os valores de 6,5 e 9,0. Os autores verificaram que o carvão ativado comercial e as resinas fenólicas possuíram maior potencial para remoção do fenol. No entanto, em pH 9,0 houve redução da adsorção de fenol. O resultado encontrado foi justificado possivelmente pelo aumento da solubilidade do fenol, a abundância de íons OH^- em solução funcionando como obstáculos à difusão de íons de fenolato ao adsorvente ou ainda, a repulsão eletrostática entre os sítios do adsorvente carregados negativamente e a carga do ânion fenolato.

2.5.4 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção expressa a capacidade adsortiva do material adsorvente, através da relação entre a quantidade de compostos adsorvidos, a massa inicial e a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução, à temperatura constante. Através da isoterma é possível prever a eficiência da adsorção para determinado adsorvato, considerando o modelo matemático em que melhor se ajustar os resultados obtidos.

A isoterma pode ser realizada para uma única substância a ser adsorvida, ou ainda para substâncias diferentes. Em caso de compostos orgânicos adsorvidos, os parâmetros de resposta para o experimento de adsorção podem ser em termo de DQO, absorbância em UV (frequentemente a 254nm), carbono orgânico total (COT), fenol e outros compostos específicos.

2.5.4.1 Classificação das Isotermas: As diferentes formas das curvas de adsorção/dessorção.

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 análise de área superficial é calculada com base na teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e, de acordo com CIOLA (1981), corrobora e completa a teoria de Langmuir empregando as mesmas considerações, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas.

Após seus estudos sobre adsorção e superfície de catalisadores, Bruanuer *et al*. **(**1938) propuseram uma classificação quanto às isotermas observadas baseada na adsorção entre um sólido poroso e um gás. Assim, definiram cinco tipos diferentes de isotermas de adsorção, considerando-se a interface sólido-gás como mostrado na Figura 14.

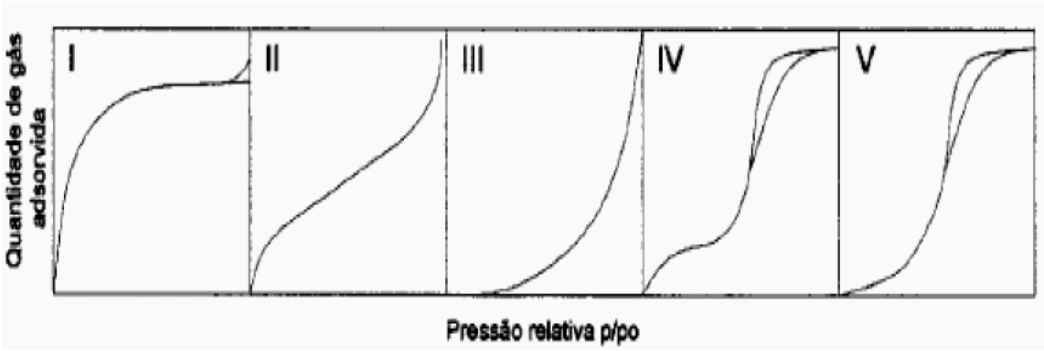


Figura 13. Isotermas de Adsorção classificadas de acordo com Brunauer, Emmet e Teller. Fonte: CIOLA, 1981

Os tipos de isotermas de adsorção/dessorção citados acima, estão relacionados à porosidade característica do material adsorvente, ao tipo de interação entre adsorvente e adsorvato e o tipo de adsorção (química e/ou física). A Tabela 6 apresenta as características associadas a cada tipo de curva.

Tabela 6. A classificação BET para as isotermas de adsorção.

Classificação	Característica
Tipo I	Comportamento associado à microporosidade de um material adsorvente, podendo ocorrer rápida saturação dos poros (Ruthven, 1984).
Tipo II	Ocorre quando os poros são maiores que o volume da molécula adsorvida, predominando a adsorção física (RUTHVEN,1984).
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.

Tipo IV	Apresenta duas inflexões, a primeira associada à cobertura de uma monocamada , enquanto que a segunda relaciona-se com a adsorção por condensação capilar (RUTHVEN, 1984),
Tipo V	Representa pouca interação entre adsorvente e adsorvato (CIOLA,1981).

2.5.4.2 Modelos de isotermas de Adsorção

a) Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é largamente utilizada para estudo de adsorção associados ao tratamento e controle de poluentes, devido à maior possibilidade de ajuste ao modelo (ECKENFELDER, 1999).

O modelo da isoterma de Freundlich é descrito pela equação 9. A equação 10 mostra sua forma linearizada

$$qe = K_f Ce^{1/n} \quad (9)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_f \quad (10)$$

Na equação supra, **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). De acordo com Masschelein (1992), para que o processo de adsorção seja eficiente, a constante 1/n deverá possuir valores entre 0,3-0,7.

b) Isoterma de Langmuir

Ao propor este modelo, Langmuir considerou que a adsorção ocorreria em superfície homogênea, onde a energia envolvida durante a acumulação em cada sítio seria igual. Cada sítio poderia apenas ser ocupado por uma única molécula. Adicionalmente, também haveria a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente (LANGMUIR,1918 *apud* SCHNEIDER, 2008).

O modelo propõe ainda que a adsorção está baseada no equilíbrio dinâmico entre as moléculas do adsorvato, assim, a velocidade de acumulação de adsorvato nos sítios livres (adsorção) seria igual à velocidade de dessorção (CIOLA,1981).

As equações propostas por Langmuir são expressas a seguir (11) e (12):

$$q_e = \frac{q_{max.} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (11)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx.} \cdot b C_e} + \frac{1}{q_{max.}} \quad (12)$$

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

A equação proposta por Langmuir em diversos sistemas não consegue representar o comportamento real do fenômeno de adsorção/dessorção que ocorre, pois o modelo tem como princípio que a superfície seja homogênea, e, no entanto, a maioria dos catalizadores assim como o carvão ativado possui geralmente superfície heterogênea (SNOEYINK, 1990). Ou ainda, um sistema que possui diferentes moléculas de adsorvato também pode influenciar no ajuste ao modelo de Langmuir.

Liu et al (2010) sugerem que a característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa por um parâmetro adimensional de separação (ou parâmetro de equilíbrio) denominado R_L (equação 13).

$$R_L = \frac{1}{1+b\,C_i} \quad (13)$$

Na equação supra, **b** é o parâmetro de Langmuir e **Ci** (mg/L) é a concentração inicial de poluente do sistema.

Então se $R_L > 1$ o processo é não favorável; se $R_L = 1$ a isoterma é linear; se $0 < R_L < 1$ a isoterma é favorável e por fim, se $R_L = 0$ o processo é irreversível.

Além dos modelos de Freundlich e Langmuir outros também são utilizados em estudos de adsorção, tais como: Isoterma de Temkin (considera os efeitos das interações indiretas adsorvato no processo de adsorção), Isoterma de Redlich – Peterson (melhor ajuste das isotermas de Freundlich e Langmuir), entre outros (SCHNEIDER, 2008).

2.6 Combinação de Carvão Ativado com Processos Biológicos

O carvão ativado na forma granular possui larga aplicação em colunas de adsorção de leito fixo, utilizadas uma ou mais em série como tratamento terciário após a etapa do tratamento biológico. Em determinadas configurações, o sistema pode ter a presença do carvão ativado antes do tratamento secundário, visando à redução da toxicidade do efluente antes do contato com a biomassa.

Alguns processos combinados vêm sendo estudados e otimizados para diversas finalidades, tais como remoção de matéria orgânica, redução de compostos fenólicos, metais pesados e entre outros (SANT'ANNA JR.,2010). Uma das vantagens relacionada à combinação de processos de tratamento é a minimização dos custos operacionais devido à redução das etapas de tratamento. Uma outra vantagem a ser considerada, consiste na presença dos microrganismos que seriam capazes de regenerar a capacidade adsortiva do carvão saturado (biorregeneração), aumentando assim, o tempo de vida do adsorvente (SIMPSON, 2008).

Nesta perspectiva, se inserem os processos PACT® (*Powered Activated Carbon Treatment*) e BAC (*Biofilter Activated Carbon*), discutidos a seguir.

2.6.1 - Processo PACT®

O processo PACT®, patenteado pela DuPont em 1970, une o processo de adsorção em carvão ativado em pó ao processo de Lodos Ativados, no qual ocorre simultaneamente a degradação biológica e a adsorção física reduzindo os poluentes biodegradáveis e recalcitrantes em apenas uma única etapa (ECKENFELDER,1999). O sinergismo entre estes processos apresenta algumas vantagens, tais como remoção de cor e odor, nitrificação ocorrendo em apenas uma etapa, remoção de metais pesados, menor produção de lodo, flexibilidade operacional quanto à dosagem de carvão no reator, estabilidade em períodos de choques de carga ou outras condições adversas quando comparado a um reator contendo apenas lodo ativado (ECKENFELDER, 1999). A Figura 15 ilustra a configuração do processo PACT®.

O processo consiste na adição de carvão ativado em pó ao reator biológico de mistura completa. Sob aeração e monitoramento dos parâmetros de controle, alguns autores (MACHADO, 2010; GUO *et al*., 2006) relatam a alta eficiência do processo na remoção da matéria orgânica, fenóis e outros indicadores comparado aos processos realizados em separado.

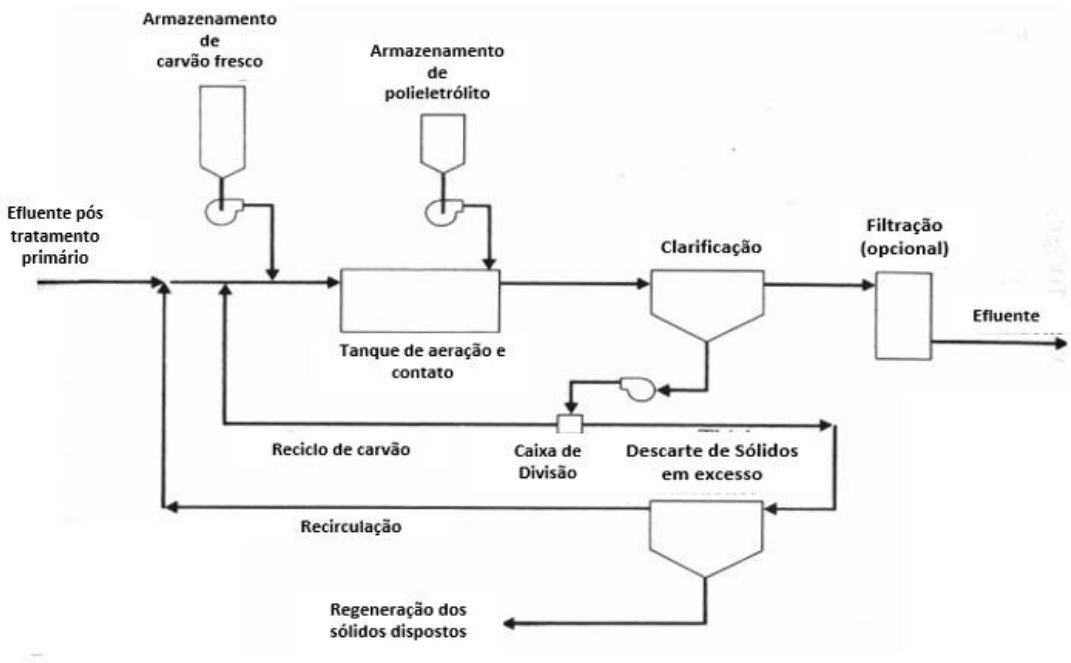


Figura 14. Esquema de reator utilizando o processo PACT®. Adaptado de Eckenfelder (1999).

Nayar e Silvester (1978) concluíram a eficiência do processo PACT® para choques de carga do efluente estudado contendo variações nos níveis de fenol, além de verificar um maior controle do sistema.

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 processo PACT® também foi aplicado e estudado para o tratamento do efluente de composição complexa produzido por uma indústria química por Costa *et al*. (1998). Neste trabalho, os autores concluíram sobre a importância do processo PACT® na estabilidade do sistema em choques de carga ou situações adversas, já que o efluente apresentava alta salinidade e elevada toxicidade. Além disto, os autores verificaram que a remoção de matéria orgânica e de nitrificação alcançaram 85% e 90%, respectivamente.

O processo PACT® vem sendo utilizado internacionalmente por diversas empresas: DuPont, General Electric, Nalco, BPOil, entre outras (ZIMPRO SYSTEMS). A Tabela 7 apresenta resultados referentes aos efluentes de algumas destas empresas

Tabela 7. 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 MACHADO (2010)

Compostos (µg/L)	**Desempenho com PACT®**		**Limite recomendado pela EPA**
	Afluente	**Efluente**	
Acrilonitrila	11700	-	96
Benzeno	290	1	37
Clorobenzeno	31	5	15
2-clorofenol	31,9	0,05	31
2,4 diclorofenol	19	1,33	39

Maia (2012) aplicou o processo PACT® ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário, obtendo os seguintes resultados: utilizando as condições operacionais de tempo de retenção de 48 h, idade do lodo de 120 dias, reposição de carvão de 83,5 mg/L de efluente tratado e concentração de CAP de 5g/L no reator foram alcançadas remoções de 74% de COT, 65% da DQO, 77% de Absorvância a 254nm e 79% do N-NH_3. Já a concentração de 5g/L removeu 74% do COT, 65% da DQO, 77% da Absorvância e 79% do nitrogênio amoniacal. Neste mesmo trabalho, somente o processo de lodos ativados não foi eficiente para o tratamento desse lixiviado, pois removeu apenas 20% do COT, 30 % da DQO, tornando evidente que o carvão desempenha importante papel no tratamento.

Devido ao sucesso da aplicação do processo PACT® para remoção de matéria orgânica degradação de compostos tóxicos, algumas empresas tais como Nalco, DuPont, General Eletric utilizam o processo no tratamento de seus efluentes contendo compostos orgânicos halogenados e outros compostos considerados tóxicos aos microrganismos. (MACHADO, 2010).

O processo PACT® tem sido aplicado para tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, os quais possuem alta complexidade em sua composição

e grande variabilidade devido aos inúmeros processos que ocorrem em uma refinaria.

Machado (2010) observou maior estabilidade do reator contendo carvão ativado e biomassa em situações de variabilidade nas características do efluente, em seus estudos sobre o processo PACT®® aplicado ao tratamento de efluente de refinaria. Também foi observada a remoção de 95% de compostos fenólicos e alcançando o limite exigido para descarte (0,2mg/L), enquanto que no reator contendo lodos ativados, a biomassa apresentou maior sensibilidade apresentando baixa sedimentação, removendo apenas 85% de compostos fenólicos, o que não foi suficiente para alcançar a meta para descarte.

O aumento da eficiência da etapa de nitrificação também é apontado em alguns estudos que utilizam o processo combinado. Stenstrom (1984) observou que ao usar carvão ativado adicionado a um sistema de lodos ativados houve aumento da conversão de nitrogênio amoniacal em nitrato quando comparado a apenas um sistema de lodos ativados. O autor atribui este resultado obtido experimentalmente à adsorção de compostos tóxicos pelo carvão ativado em pó, excluindo quaisquer outras possibilidades como o aumento da bioatividade ou microrganismos provenientes de culturas adaptadas.

Widjaja (2004) estudou a capacidade adsortiva do carvão ativado em pó (CAP) de choques de carga de 3,5-diclorofenol em sistema de lodos ativados, utilizando diferentes tipos de carvão. O autor verificou que o composto é preferencialmente adsorvido pelo carvão e não biodegradado, além disto, observou que a capacidade adsortiva do carvão foi afetada negativamente pela adsorção de moléculas de alta massa molar e pela formação de um biofilme na superfície do CAP que dificultou a difusão dos compostos para os poros.

2.6.2 Processo BAC

O processo BAC (*Biological Carbon Activated*) consiste em um sistema de carvão ativado granular (CAG) recoberto por uma fina camada de filme microbiano, onde a atividade microbiana dentro do carvão promove as etapas de adsorção e biodegradação simultaneamente aumentando o tempo de vida dos filtros de carvão (KALKAN *et al*,2011).

Souza (2010) utilizou o processo BAC para remoção de carbono orgânico total (COT) de um efluente bruto proveniente da saída de um biorreator com membrana oriundo da Refinaria Gabriel Passos (REGAP). Durante o monitoramento do tratamento que durou 84 dias, foi observada alta eficiência de remoção e COT (70 – 90%). Os baixos valores obtidos enquadram o efluente tratado dentro das especificações para reúso industrial em sistemas de resfriamento.

A maior vantagem do sistema BAC é que a remoção da matéria orgânica recalcitrante primeiro é adsorvida nos macroporos do carvão ativado, onde ficará retida tempo suficiente para sofrer degradação pelas bactérias fixadas (YAPSAKLI, *et al* 2010).

Scholz e Martin (1997) citam que com a saturação das partículas de carvão, a superfície áspera e porosa do leito fixo de CAG seria passível de uma significativa colonização microbiana ou biofilme.

Yamanaka *et al*. (2008) avaliaram a remoção de bisfenol A (BPA) utilizando o processo BAC, constituído de bactérias degradadoras de BPA (*Sphingomonas sp. BP 7* e *Sphingomonas yanoikuyae BP 11-R*) e carvão ativado granular. Os autores atribuíram a alta eficiência de remoção de bisfenol A à presença das bactérias específicas fixadas na superfície do carvão ativado, regenerando a capacidade adsortiva do carvão.

Mita *et al* (2015) estudaram a remoção de BPA com a utilização do processo BAC, através do crescimento de biofilme formado por *P. aeruginosas* em carvão ativado granular. A partir de seus resultados, concluíram que o processo BAC além de remover a concentração do poluente (BPA), não produziu nenhum outro composto com atividade estrogênica, verificado através do Teste YES (*Yeast Estrogen Screen*). Adicionalmente, apontaram como vantagens o maior tempo de uso da tecnologia BAC quando comparado ao sistema simples de biodegradação, levando a um menor custo do processo de tratamento.

A atividade deste biofilme no filtro de CAG promove a biodegradação de substratos orgânicos adsorvidos no carvão, fazendo com que diminua a frequência de retrolavagem do filtro. Além disto, a degradação renova a capacidade adsortiva do carvão saturado aumentando o seu tempo de vida útil (TAKEUCHI *et al*., 1997). A biorregeneração aumenta a vida útil do filtro de

carvão ativado que dura aproximadamente 6-12 meses para 2-5 anos (SCHOLZ e MARTIN, 1997).

2.6.3 Mecanismos envolvidos nos processos que combinam carvão ativado e biomassa microbiana

Embora seja conhecida a eficiência dos processos que combinam carvão ativado e biomassa microbiana, seus mecanismos ainda não foram elucidados. Vários trabalhos publicados citam o sucesso da tecnologia dos processos PACT® e BAC, mas apenas alguns sugerem mecanismos possíveis para os resultados encontrados.

Segundo Sublette *et al* (1982), várias observações levam a crer que haja a estimulação da atividade biológica. Os autores elencaram alguns mecanismos deduzidos a partir de resultados experimentais de diferentes trabalhos publicados até então:

- Adsorção de substâncias tóxicas e inibitórias no carvão;
- O carvão ativado serve como reservatório de O_2;
- Efeito da superfície do sólido adicionado: o carvão serve como meio de fixação de bactérias onde também haverá concentração de substrato e enzimas extracelulares excretadas;
- Diminuição da respiração endógena.

Segundo os autores, não há um consenso que explique o mecanismo de estimulação da atividade biológica. A ocorrência do aumento da atividade biológica é relacionada à adsorção de substâncias, pois o carvão retira as substâncias que causam toxicidade do meio e assim, a biomassa em suspensão tem melhor desempenho na degradação dos compostos. Porém, esse fato pode ser conflitante com um aumento de concentração de substratos biodegradáveis nas proximidades da superfície do sólido (partícula de carvão ativado) que farão com que haja uma concentração de enzimas excretadas nessa região, o que poderá resultar na degradação do composto adsorvido no interior dos poros.

Outro mecanismo citado por Sublette *et al* (1982) é a biorregeneração, definido com a renovação da capacidade adsortiva do carvão ativado pela ação de microrganismos.

Vários outros trabalhos [SPECCHIA & GIANETTO (1984); BENEDEK *et al* (1985); MÁRQUEZ E COSTA (1996); IMAI *et al* (1995); HORAN *et al* (1997); BORNHARDT *et al.* (1997); MEIDL (1997); COSTA E MÁRQUEZ (1998); SHER *et al*. (2000); WIDJAJA *et al* (2004); SIRIANUNTAPIBOON *et al.* (2007); AKATAS e ÇEÇEN (2007); SIRIANUNTAPIBOON & UNGKAPRASARCHA (2007); JIN *et al*. (2008) e OROZCO *et al* (2010)] foram publicados mostrando a aplicação dos processos PACT® e BAC a diferentes efluentes, sem acrescentar resultados experimentais comprobatórios dos mecanismos atuantes.

2.7 Biorregeneração de Carvão Ativado

A biorregeneração, citado inicialmente Sublette *et al* (1982), é um dos possíveis mecanismos mais discutidos em estudos sobre aplicação de processos combinados entre microrganismos e carvão ativado.

Aktas & Çeçen (2007) levantam a hipótese que o processo de biorregeneração é o mais significativo e pode envolver o gradiente de concentração (entre a superfície do carvão e o seio da solução) das substâncias adsorvíveis e reações enzimáticas que ocorrem nas proximidades das partículas de carvão. Assim, o carvão ativado teria sua capacidade adsortiva renovada a partir deste mecanismo.

A biorregeneração está relacionada diretamente ao tipo de matriz carbonácea que dá origem ao carvão ativado utilizado, ao método de ativação e à dessorção dos compostos adsorvidos. De acordo com Schultz e Keinath (1984), a biorregeneração é controlada pela reversibilidade da adsorção, assim, o carvão só poderá ser biorregenerado se for saturado por substâncias dessorvíveis.

A literatura cita que uma das possíveis causas da biorregeneração seria a consideração de que o processo de adsorção é mais rápido do que a biodegradação. Assim, as substâncias não adsorvidas seriam biodegradadas

em solução, diminuindo sua concentração no meio. No entanto, devido ao gradiente de concentração entre o seio da solução e a superfície do adsorvente, as moléculas aglomeradas ao carvão seriam dessorvidas à solução a fim de manter o equilíbrio químico (JONGE et al., 1996a; KIM et al., 1997).

A dessorção dos compostos depende do processo de ativação (térmica ou química) sofrido pelo carvão. Há estudos que sugerem que o carvão ativado quimicamente saturado com 2-clorofenol possui mais chances de ser biorregenerado, pois a adsorção nele é mais reversível em relação a um carvão ativado termicamente (AKTAS e ÇEÇEN,2006).

Uma outra hipótese para a ocorrência da biorregeneração relaciona-se à excreção de exoenzimas microbianas no meio, havendo difusão para o interior dos poros e a reação exoenzimática aconteceria na superfície do adsorvente (AKTAS e ÇEÇENS, 2006). Entretanto, estas reações estariam limitadas ao tamanho dos poros, pois Xiaojian et al. (1991) afirmam que as moléculas de enzimas são maiores que os microporos, e assim não teriam acesso ao substrato. Devido ao tamanho necessário para difusão das enzimas, as reações nos microporos e alguns mesoporos seriam consideradas inviáveis.

Scholz e Martin (1997) sugerem que a formação de biofilme microbiano estabelecido no BAC libera exoenzimas nos macroporos do carvão.

Ressaltando ainda o estudo de Aktas e Çecen (2006), que estuda a adsorção, dessorção e biorregeneração no tratamento de 2-clorofenol, foi observado que a biodegradação deste composto foi difícil na presença de microrganismos adaptados apenas com 2-clorofenol. Entretanto, outro estudo dos mesmos autores (AKTAS e ÇEÇEN, 2009) relata que a biorregeneração de carvão saturado com 2 –clorofenol possui maior eficiência quando a biomassa é adaptada na presença de 2-clorofenol e fenol como substrato de crescimento. Segundo Li e Loh (2005), há um aumento da biodegradação de clorofenóis na presença de substratos de crescimento (fenol, dextrose, glicose).

O fenol é considerado um substrato ideal de crescimento para induzir a síntese de enzimas necessárias devido a sua semelhança estrutural com os clorofenóis. O substrato de crescimento junto com um substrato de não crescimento (2-clorofenol, 4-clorofenol) induz a síntese de enzimas não específicas aumentando a degradação de compostos considerados de não-

crescimento e tóxicos (CHIAVOLA et al, 2004). Este fenômeno, como visto no item 2.2, é chamado de cometabolismo e influencia na capacidade de biorregeneração de carvão saturado com substratos de não crescimento.

Segundo LI Yi (2010), a degradação co-metabólica de organoclorados promovida por oxigenases não especificas induzidas por substratos de crescimento, podem por exemplo, ser considerado um meio importante de biotransformação para remoção dos orgânicos tóxicos. Entretanto, o autor também destaca que a aplicação do cometabolismo pode estar limitada devido à redução da atividade celular resultante do efeito tóxico apresentado pelos co-metabólitos e seus intermediários.

Aktas e Çeçen (2010) estudaram a biorregeneração co-metabólica de carvão ativado no tratamento de 2-nitrofenol e concluíram que o carvão pôde ser parcialmente biorregenerado na presença de fenol como substrato de crescimento.

De acordo com Aktas e Çeçen (2007), em seu trabalho, os principais fatores que podem influenciar na biorregeneração estão listados a seguir:

- A reversibilidade da adsorção (dessorção), pois os compostos dessorvidos serão, então, degradados pelos microrganismos e solução;
- Biodegradação do composto adsorvido, já que a dessorção e a biodegradação são fatores fundamentais na biorregeneração;
- Propriedades físicas, físico-químicas e biológicas do substrato;
- Porosidade do carvão;
- Processo de ativação do carvão;
- Propriedades físicas superficiais do carvão ativado (área superficial, grupos funcionais);
- Cinética de dessorção;
- Tempo de contato substrato-carvão;
- Saturação do carvão - quanto maior for a concentração de adsorvato no carvão, maior a eficiência da biorregeneração (CALDEIRA *et al*., 1999);
- Gradiente de concentração da substância adsorvida- quando o gradiente de concentração entre o adsorvente e a fase líquida for pequeno, haverá menor difusão para os poros do carvão;

- Tipo de microrganismos – para degradação de compostos recalcitrantes é necessário microrganismos específicos ou microrganismos adaptados ao substrato.

2.8 Quantificação da biodegradação utilizando técnicas respirométricas

A respirometria é uma técnica muito utilizada para a rápida determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) para a oxidação da matéria orgânica biodegradável através da biomassa. Esta é uma técnica que avalia a queda do OD em relação ao tempo, que permite, assim, avaliar a atividade do lodo ativado, podendo demorar horas ou até mesmo segundos dependendo do tipo de substrato utilizado (SPANJERS, 1998; FERNANDES, 2001).

A quantificação da degradação de compostos e afluentes, em geral, ocorre através de indicadores de poluição, como DQO (Demanda Química de Oxigênio), COT (Carbono Orgânico Total), concentrações residuais e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), sendo este último uma medida indireta da degradação biológica de substrato a partir do consumo de oxigênio dissolvido em solução.

A realização dos testes consiste na adição de um substrato, após um tempo de carência de substrato submetido ao lodo, que necessitando de energia para seu desenvolvimento e para estocar reservas celulares de energia, os microrganismos consomem rapidamente o oxigênio disponível. Este rápido consumo apresenta uma TCO bem intensa nos primeiros instantes e após algum tempo a TCO volta ao padrão de consumo antes de adicionar o substrato.

De acordo com Andreotolla (2004), nas estações de tratamento de efluentes baseadas em processos biológicos tem sido utilizado cada vez mais as técnicas respirométricas, envolvendo o consumo de oxigênio, como parâmetro de caracterização de biodegradabilidade dos afluentes e atividade biológica dos sistemas.

Com os testes respirométricos determina-se em tempo real a taxa de consumo do oxigênio pelo processo de lodos ativados. Esta determinação permite entender o funcionamento do metabolismo dos lodos ativados, onde

baixo consumo do OD indica algum agente intoxicante ou inibitório, quando não houver redução na carga orgânica oferecida ao sistema. Sendo assim, este método é uma alternativa para acompanhar o crescimento da biomassa, da eficiência da degradação da matéria orgânica, e para estudar os efeitos metabólicos do meio (FERNANDES, 2001).

Os testes de TCO consideram as variações na taxa de consumo de oxigênio pela população do lodo em consequência do tipo de substrato acrescentado, avaliando a velocidade de degradação de parte da biomassa.

A absorção do oxigênio pelo lodo ocorre através de duas etapas:

Etapa 1 - **Respiração endógena**: é o oxigênio necessário para a respiração do lodo ativado, ou seja, a energia requerida para manter as funções básicas de sobrevivência das células; realiza-se a fase endógena da taxa de absorção de oxigênio.

Etapa 2 - Degradação do substrato: representa o consumo de oxigênio pelos microrganismos para realizar a degradação dos substratos presentes no líquido alimentado, neste caso tem-se a fase exógena da taxa de absorção de oxigênio.

O comportamento de acordo com Andreottola (2002), é apresentado na Figura 16.

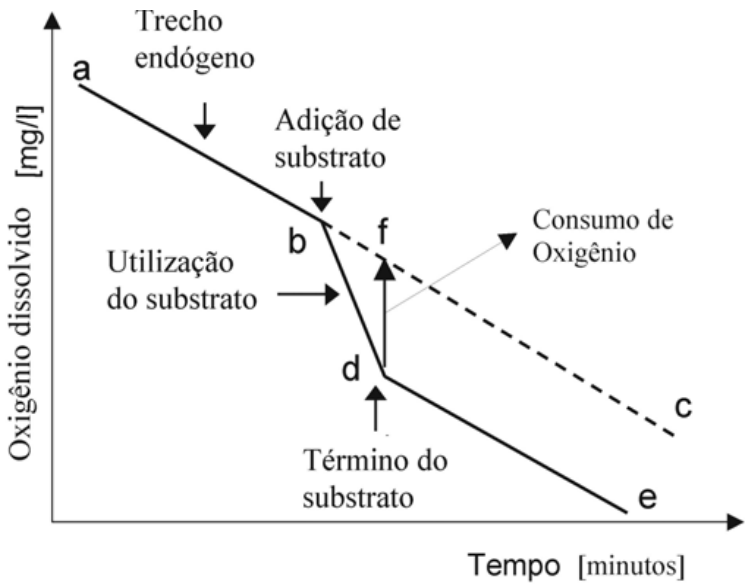


Figura 15. Efeito sobre a concentração de oxigênio dissolvido, após adição ao lodo ativado de uma limitada quantidade de substrato (ANDREOTTOLA *et al*, 2002).

Na literatura há diversos estudos que ilustram a utilização e aperfeiçoamento da técnica respirométrica aplicada a sistemas biológicos.

Orhon *et al* (1995) utilizaram a técnica de respirometria para caracterizar a fração biodegradável de diferentes efluentes de confecções, a fim de avaliar a sua tratabilidade. Os autores concluíram com a técnica e com medidas da DQO residual que o efluente era facilmente biodegradável.

Andreotolla *et al* (2002) compararam diferentes métodos para avaliação da atividade biológica em lodo ativado, tais como concentração de sólidos em suspensão, razão de consumo de oxigênio, contagem microbiana em meios de cultura e outros métodos de biologia molecular. Os autores concluíram que tanto as técnicas mais tradicionais quanto as mais inovadoras, tal como a medida da TCO e técnica de PCR (Reação em Cadeia da Polimerase) contribuíram para o monitoramento mais preciso dos sistemas biológicos.

Andreotolla *et al* (2007) investigaram um procedimento através da técnica de respirometria para medir a cinética biológica da oxidação e nitrificação da matéria orgânica em planta de *wetlands* (leitos cultivados com

plantas para tratamento de efluentes domésticos e industriais). Neste estudo foram levantados parâmetros cinéticos para controle e configuração de *wetlands*.

As técnicas respirométricas podem ser aplicadas também para caracterizar o solo e os microrganismos existentes no meio.

2.8 Quantificações da biodegradação utilizando técnicas termogravimétricas

As análises térmicas se constituem de um conjunto de técnicas que possuem a função de acompanhar propriedades físicas de uma amostra, observando a variação da massa a partir do controle de temperatura em fornos com condições específicas (DENARI, 2012).

O conhecimento das propriedades térmicas leva à potencialização de diversos processos, tais como moldagem, conservação, transporte e aplicação de determinados materiais. Dentre estes materiais estudados pela análise térmica estão: materiais biológicos, catalisadores, compostos inorgânicos e orgânicos, minerais, solos, argilas, polímeros, fibras, tecidos etc.

Algumas das principais aplicações dos métodos térmicos consistem nas análises quantitativas de misturas, caracterização de materiais, estudos cinéticos, estabilidade térmica de compostos, efeitos de hidratação, análises quantitativas, determinação de constantes térmicas, grau de pureza e entre outras. A Tabela 8 mostra as técnicas termoanalíticas e as propriedades estudadas.

A análise termogravimétrica (TG) é a técnica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo e da temperatura. E a derivada primeira da TGA, chamada de DTG (derivada termogravimétrica) é a derivada da variação da massa em relação ao tempo, registrada em função da temperatura. A presença da DTG junto a curva TG auxilia na investigação dos fenômenos térmicos ocorridos na amostra.

Tabela 8. Técnicas analíticas mais difundidas e suas aplicações (Adaptado de DENARI, 2012).

Técnica	Abreviatura	Propriedades	Usos
Análise Termogravimétrica Termogravimetria Derivada	TG DTG	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria Exploratório Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de Calor Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudança Mecânica

A Figura 17 mostra o esquema de um equipamento genérico de análise termogravimétrica, composto basicamente por uma termobalança, que faz a pesagem contínua da amostra em função da temperatura.

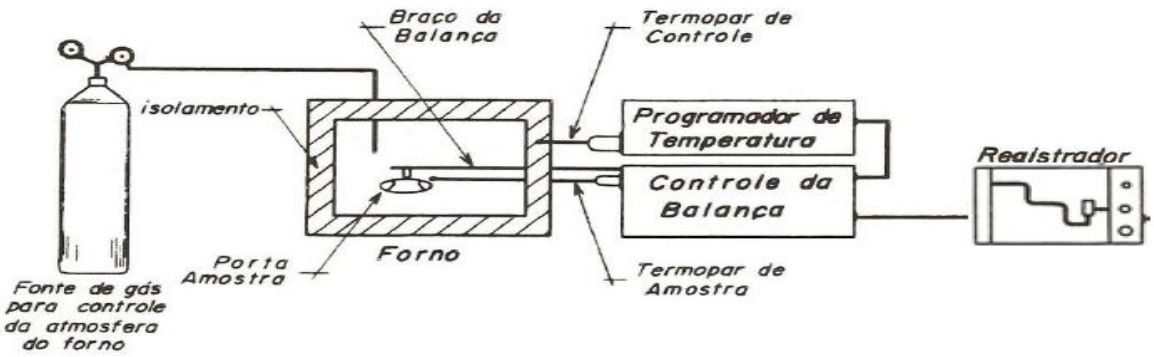


Figura 16. Esquema de equipamento de análise térmica e seus principais componentes (Fonte: DENARI, 2012).

Dependendo da fabricação, o equipamento pode variar suas configurações, tais como a sensibilidade da termobalança, a razão de aquecimento do forno e entre outras. Em geral, os gases mais utilizados para a análise termogravimétrica estão o oxigênio e o nitrogênio.

A análise termogravimétrica é muito utilizada na caracterização e preparação de materiais adsorventes. Pimentel et al., utilizaram TG e DTG para caracterizar o potencial do xisto retortado (um rejeito sólido da transformação térmica do xisto oleígeno) como adsorvente na remoção de metais pesados.

Viana (2013) estudou a obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso, tais como fenol e tartrazina. Para caracterizar e investigar o potencial do adsorvente produzido, foram utilizadas as técnicas de TG, DTG e DTA, além de outros métodos de análise elementar. No entanto, para quantificar a concentração de fenol e tartrazina no produto de pirólise, foi utilizada a análise de COT (Carbono Orgânico Total), um indicador direto do teor de matéria orgânica. Então, foi feita a diferença entre a concentração inicial e residual, o que resultou na quantidade adsorvida. Costa *et al*. (2015) utilizaram a técnica de TG para investigar a estabilidade térmica de carvão preparado a partir de casca de nozes.

Diante desses dados, é possível observar o uso das técnicas de TG/DTG são utilizadas, em grande parte, para caracterização de materiais adsorventes e em menor escala para quantificação de materiais adsorvidos.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

A Figura 18 ilustra um diagrama de blocos das etapas de caracterização físico-química dos carvões, dos ensaios de adsorção, de biodegradação e de biorregeneração realizados e as medidas de quantificação/caracterização realizadas a cada etapa.

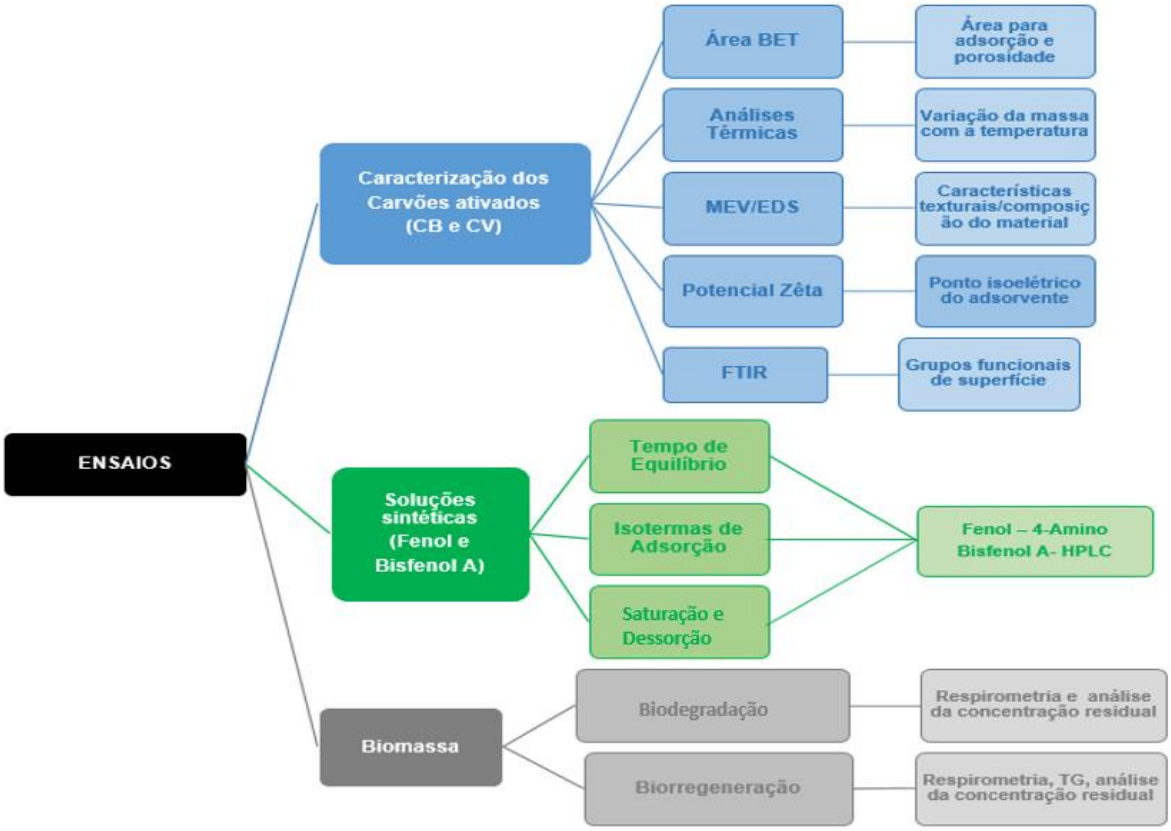


Figura 17. Resumo dos ensaios realizados neste estudo.

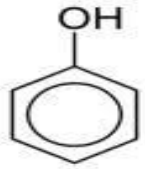
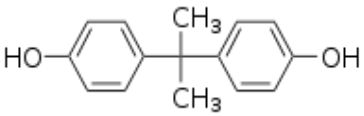
Para estudo dos mecanismos do processo de biorregeneração do carvão ativado, foram estudados dois tipos de carvão ativado, um de origem betuminosa, importado (CB) e outro de origem vegetal, nacional (CV), cujas descrições estão detalhadas no item 3.3. Neste estudo, foram utilizadas

soluções sintéticas de dois compostos, selecionados por apresentar comportamento tóxico e biodegradabilidade diferenciados. Estas substâncias foram: fenol e bisfenol A (BPA), que em geral, são encontradas em efluentes industriais, tais como efluentes da indústria do petróleo (SARATHY *et al*, 2002 e ZAROONI *et al*, *2006*).

O fenol foi escolhido como adsorvato por ter sua adsorção e biodegradação conhecida e estudada funcionando, assim, como referência neste estudo. O bisfenol A (BPA) foi escolhido por ser um poluente persistente, estando presente em águas residuárias tratadas por tecnologias tradicionais. Considerado como desregulador endócrino, o BPA em pequenas concentrações vem causando efeitos nocivos à saúde humana.

A Tabela 9 apresenta algumas características dos compostos estudados nos testes de adsorção/biodegradação.

Tabela 9. Características dos compostos testados nos ensaios adsorção/biodegradação.

Composto	**Biodegrada-bilidade**	**Massa Molar (g/mol)**	**Fórmula Estrutural**	**Solubilidade em água (g/L)**
Fenol	elevada (24h)	94,1		8,4 g/100 mL de água a 20 °C (IFA, 2013)
Bisfenol A	Baixa*	228,28		0,03g/100 mL de água a 20 °C (IFA, 2013)

* WEST et al. (2001) e LEITE et al. (2010).

3.2 Soluções sintéticas

Em todos os experimentos realizados, utilizou-se como efluente sintético, solução constituída de água deionizada e fenol ou bisfenol A (BPA). A concentração da solução de fenol utilizada foi de 100 mg/L e a solução de bisfenol A foi de 20 mg/L. Os reagentes utilizados foram fornecidos por Sigma Aldrich com 99,5% de pureza (padrão para cromatografia gasosa). No preparo da solução sintética de bisfenol A, foi utilizada acetonitrila na proporção de 5% v/v (3,9 g/L) para solubilizar o bisfenol e posteriormente, avolumado com água deionizada. Cabe ressaltar que a presença de acetonitrila não causa efeito inibitório nos ensaios biológicos, pois Li *et al* (2007) relataram em seus estudos que a acetonitrila só apresenta inibição em concentrações maiores que 7g/L.

As condições experimentais aplicadas ao fenol e bisfenol A foram escolhidas a fim de reproduzir as quantidades encontradas nas águas residuárias. Assim, o BPA é encontrado em concentrações bem menores do que o fenol. Portanto, as concentrações dos carvões também foram ajustadas de acordo com a metodologia ASTM 3860.

Após cada experimento, a concentração de fenol foi medida utilizando-se o método fotométrico direto da 4-aminoantipirina, de acordo com o Standard Methods (5530D) (APHA, 2005). A concentração residual de bisfenol A foi medida através de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao UV, utilizando o comprimento de onda 223nm (descrito no item 3.8.2).

3.3 Caracterização do Carvão Ativado

Os carvões utilizados nos experimentos foram: o Carvão Ativado Granular da marca Norit 1240W (**CB**), de origem betuminosa e fabricação importada, ativado fisicamente (altas temperaturas); e o Carvão Ativado Granular da marca Carbomafra C119 (**CV**), de origem vegetal e fabricação nacional, ativado quimicamente. A granulometria utilizada para os carvões foi entre 0,6 e 0,7mm, de acordo com a ficha técnica fornecida pela empresa responsável.

Foram realizadas análises de caracterização textural para os carvões utilizados, a fim de verificar a morfologia dos materiais e à posteriori, relacionar suas propriedades com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e biorregeneração. As análises realizadas foram: área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectro de energia dispersiva (EDS), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de infravermelho.

3.3.1 Análise Área Superficial BET (Brunauer, Eminett e Teller)

Representa a medida da capacidade de adsorção gasosa para formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente, resultante da adsorção química.

A análise de área superficial disponível para adsorção foi realizada para os dois carvões ativados granulares selecionados, pelo método BET com adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia Verde (Escola de Química, UFRJ), utilizando o equipamento TriStar 3000 V6.07 A.

3.3.2 Análises Térmicas (TG e DTG)

Análises térmicas tais como a análise termogravimétrica (TG) e sua derivada primeira (DTG) apresentadas a seguir, foram realizadas para medida da variação da massa de carvão em ambiente oxidativo. O equipamento de análise térmica utilizado foi o Analisador Simultâneo SDT Modelo 2960, no Laboratório de Análises Térmicas, da Escola de Química da UFRJ.

A Análise Termogravimétrica é utilizada para avaliar o comportamento térmico da massa percentual em atmosfera onde está presente o ar oxidante. E a sua diferencial (DTG) detalha a variação da massa da amostra em função do tempo (t) ou da temperatura (T).

Análises termogravimétricas foram realizadas para os dois carvões, segundo as condições indicadas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições experimentais do ensaio de TG e DTG das amostras dos carvões ativados granulares CB e CV.

Condições	Carvão CB	Carvão CV
Massa	7,956 mg	6,780 mg
Atmosfera	Ar	Ar
Razão de aquecimento	10°C/min.	10°C/min.
Temperatura	10 a 1000°C	10 a 1000°C

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica representa a caracterização textural que permite avaliar a forma e textura do adsorvente e presença de impurezas minerais.

A análise de microscopia foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise, na COPPE/UFRJ. O equipamento utilizado foi um Microscópio de Varredura Zeiss DSM 940 dotado de detector EDS para análise composicional, como ilustrado na Figura 20.

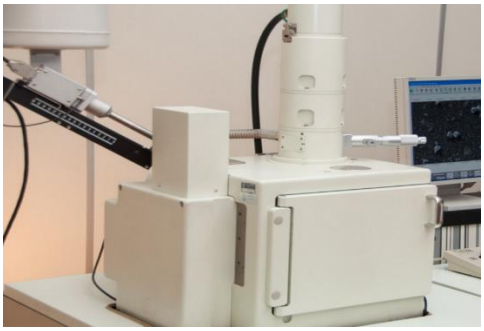


Figura 18. Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com EDS.

3.3.5 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes na superfície da amostra de carvão ativado foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, em um Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700IR, operando com faixa espectral de 400 a 4000cm^{-1}e resolução de 4 cm^{-1}.A amostra foi preparada e analisada por pastilha de KBr, realizada no laboratório do Departamento de Química Orgânica, do Instituto de Química/UFRJ.

3.3.6 Análise do Potencial Zeta

As medições de potencial zeta das partículas coloidais foram realizadas em um equipamento *Zetasizer Nano (Nano-ZS)* acoplado a um titulador multiuso *(MPT–2)*, ambos do fabricante Malver. As medições foram realizadas para diferentes valores de pH, visando a obtenção do pH que a carga da partícula apresenta o Ponto Iso-Elétrico (PIE). Na determinação do potencial zeta das partículas, empregou-se como eletrólito inerte uma solução de 0,01 mmol/L de KCl preparada com água deionizada. A suspensão coloidal em água foi preparada na concentração de 0,5% m/V. Foram feitas soluções independentes de 0,1 mol/L de HCl e de 0,01 mol/L de NaOH para ajuste de pH pelo titulador automático. Este ensaio foi realizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

3.4 Ensaios de adsorção-dessorção

Os ensaios de adsorção-dessorção foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare), localizado na Escola de Química, da UFRJ. Para representatividade e confiabilidade dos resultados, todos os experimentos foram realizados por pelo menos 2 vezes consecutivas e amostrados em triplicatas para o cálculo do desvio padrão. O desvio padrão é uma medida do grau de dispersão das amostras em relação ao valor médio entre elas.

Assim, a análise dos resultados consistiu na avaliação do desvio padrão das amostragens (calculado pela função DESVPADA) e análise do coeficiente de determinação R^2.

Como descrito a seguir, a concentração de fenol foi medida pelo método 5530D. APHA (2005), a partir de curva de calibração variando a concentração entre 0,1 e 5 mg/L. E a concentração de BPA foi medida no equipamento descrito no item 4.8, utilizando curva de calibração com variação da concentração de detecção entre 0,25 a 50 mg/L. Em todos os ensaios, os carvões ativados granulares foram secos a 105°C.

3.4.1 Ensaio Cinético e Isotermas de Adsorção

O tempo de contato para alcançar o equilíbrio foi obtido através de testes de adsorção onde foram avaliados diferentes tempos de contato. Estes testes foram realizados para os dois carvões selecionados em contato com os diferentes compostos orgânicos anteriormente citados.

O ensaio cinético foi realizado com carvão ativado granular na concentração de 2,0g/L para o fenol e 0,5g/L para o BPA e um volume de 50 mL de efluente com concentração de 100mg/L da solução sintética de fenol e 20mg/L da solução sintética de bisfenol. Para os ensaios serão realizados em tubo tipo falcon fechados em uma mesa agitadora/incubadora com rotação de 200 rpm e temperatura constante de 25 ºC (Figura 21). Em diferentes tempos de contato, os tubos foram retirados, o seu conteúdo filtrado a vácuo, utilizando membrana de 0,45µm e a caracterização do filtrado realizada.

Após o levantamento dos dados, foi realizado um estudo do modelo cinético que melhor descreve a adsorção envolvendo o fenol e o bisfenol A com o carvão betuminoso e vegetal, descritos no item 3.4.1.b.

Figura 19. Mesa agitadora/incubadora – Ensaio Cinético de Adsorção

Posteriormente, para o tempo de equilíbrio obtido nestes ensaios, foram realizados os experimentos para levantamento de isotermas de adsorção com concentrações de carvão ativado variando de 0,5 a 4,0 g/L em contato com a solução contendo o composto orgânico. Para o fenol, a solução sintética continha concentração em torno de 100 mg/L e para o bisfenol A, a concentração do adsorvente foi de 20 mg/L, utilizando o pH natural das amostras. As amostras foram filtradas antes das análises.

Ensaios de isotermas de adsorção utilizando diferentes condições também foram realizadas, a saber:

- Fenol/água deionizada – solução sintética contendo fenol (100mg/L), utilizada nos testes de adsorção em pH natural;
- Fenol/nutrientes – fenol dissolvido em uma solução contendo compostos inorgânicos (macro e micronutrientes) necessário para crescimento da biomassa, com pH 7,2, descrito no item 4.5.1 da metodologia;
- pH 5 – solução de fenol ou BPA com pH ajustado para 5, utilizando H_2SO_4;
- pH 10 - solução de fenol ou BPA com pH ajustado para 10, utilizando NaOH.

Todos os ensaios tiveram seus resultados ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir.

3.4.1.a. Modelos de Isotermas de Adsorção

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir, a fim de descrever a característica da adsorção analisando-se cada um de seus parâmetros experimentais, como discutido no item 2.5.4.

3.4.1.b. Cinética de Adsorção

O estudo da cinética do fenômeno de adsorção, bem como o mecanismo que controla o processo pode ser avaliado por modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de difusão intrapartícula e entre outros com maior grau de complexidade. Estes modelos matemáticos descrevem o transporte do adsorvato até o poro do adsorvente e sua velocidade de difusão.

Considerando a complexidade matemática, os modelos que descrevem com sucesso e de forma prática os fenômenos da adsorção são os modelos de primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Assim, os resultados obtidos foram ajustados a estes dois tipos de modelos cinéticos.

O modelo de pseudo-primeira ordem, em geral, não se ajusta de forma satisfatória a todo o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, tendo melhor aplicação a partir de 20 ou 30 minutos de reação.

O modelo de pseudo-segunda ordem é aplicável durante todo o tempo de andamento da adsorção.

No ajuste aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, os valores de qe ajustados foram comparados com os valores de qe obtidos experimentalmente.

3.4.2 Ensaios de Saturação no Carvão

A avaliação do tempo de saturação de seus sítios ativos é importante, já que a capacidade máxima de adsorção relaciona-se diretamente com o custo do processo quando aplicado em larga escala. Para a solução contendo fenol, o ensaio foi realizado com uma solução sintética de fenol de concentração 700mg/L, utilizando um volume de solução de 100mL e massa de carvão de 0,2 gramas, a fim de obter em torno de 2g/L de carvão. Enquanto que para o bisfenol, foi utilizada solução com concentração de 50 mg/L de BPA, volume de 100mL e massa de carvão de 0,5g, como já descrito no item 3.2.

O teste foi dividido em ciclos de 1 ou 2 horas para que não houvesse gradiente de concentração de fenol entre o seio da solução e o que estava

adsorvido no carvão, ocorrendo uma possível dessorção antes da saturação. Portanto, a cada duas horas o efluente foi trocado, restaurando sua concentração inicial. A concentração de fenol residual foi medida em diferentes intervalos de tempos.

A quantidade do composto saturado (q1) foi calculada de acordo com a equação 19.

$$q_1 = \frac{\sum(Xi - Xr)}{M} \quad (19)$$

Na equação supra, **Xi** é a massa inicial do composto (mg) utilizada na solução para a adsorção, **Xr** é a massa residual medida por tempo (mg) e **M** é a massa do carvão (g).

3.4.3 Ensaios de Dessorção

A dessorção pode ser definida como a capacidade de reversibilidade da adsorção, a qual está relacionada diretamente com a matriz adsorvente, tamanho de partícula, adsorbabilidade do composto e entre outros fatores.

Este ensaio constituiu-se do carvão ativado saturado com fenol ou bisfenol colocado em contato com água deionizada. Devido ao gradiente de concentração, espera-se que parte do fenol adsorvido seja dessorvido para a solução aquosa. Para este estudo, a concentração residual em solução foi medida em intervalos de 1 hora.

Neste teste foi utilizada a concentração de carvão de 2,0g/L e volume de água deionizada de 100mL, que foi substituída integralmente em intervalos de 1 hora. Para o mesmo teste com bisfenol A, foi utilizada a concentração de carvão de 0,5g /L de ambos carvões.

Para cada dessorção realizada em tempos sucessivos, uma nova quantidade adsorvida no carvão saturado foi calculada (q_2) subtraindo-se a

quantidade saturada pela quantidade residual em cada tempo, de acordo com a equação 20.

$$q_2 = \frac{Xa - \sum(Xd)i}{M} \quad (20)$$

Na equação supra, **Xa** é a massa saturada no carvão (mg), **Xd** é a massa dessorvida por tempo (mg) e **M** é a massa do carvão ativado usada no experimento (g).

3.5 Ensaios com a biomassa

3.5.1 Aclimatação da biomassa utilizada

Os experimentos de biodegradação combinada com adsorção e biorregeneração, foram realizados com biomassa oriunda de estação de tratamento de esgoto.

Parte desta biomassa foi adaptada foi adaptada ao fenol gradativamente junto com uma solução de nutrientes e outra parte com bisfenol A e a solução de nutrientes, de acordo com Aktas & Çeçen (2007):

- 5000 mg/L $(NH_4)_2SO_4$;
- 2000 mg/L KH_2PO_4;
- 2000 mg/L K_2HPO_4, 2000 mg/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;
- 500 mg/L $CaSO_4 \cdot 2H_2O$;
- 200 mg/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$;
- 3000 mg/L $NaHCO_3$.

A solução de fenol foi utilizada como única fonte de carbono, aumentada gradativamente até alcançar 60mg/L de fenol. Enquanto que para o bisfenol A, a solução inicial possui concentração de 2 mg/L até alcançar 10 mg/L.

Ainda parte da biomassa continuou a ser alimentada com o esgoto oriundo da própria estação. A alimentação de ambos os sistemas funcionou em batelada de 24 horas, a aeração foi realizada através de um compressor de aquário. As análises da concentração residual de fenol e bisfenol A, pH e sólidos sedimentáveis foram realizadas duas vezes por semana.

3.6 Ensaios de Biodegradação combinado com carvão ativado

Foram realizados ensaios de degradação biológica e ensaios de biodegradação combinado com adsorção simultaneamente. O objetivo destes testes foi avaliar a degradação biológica dos compostos com e sem carvão ativado no meio e a influência da biomassa na degradação do bisfenol A. Os testes foram divididos em três etapas: ensaios com fenol, ensaios com BPA e biomassa não adaptada e ensaios com BPA e biomassa adaptada ao fenol.

Os testes foram realizados em provetas de 1litro, com 25% v/v de biomassa e alimentação constituiu-se de solução sintética e nutrientes. Os ensaios realizados com fenol tiveram tempo de batelada de 24 horas. Enquanto que para o bisfenol, devido a sua baixa biodegradabilidade, foram utilizados os tempos de 24 horas e 72 horas.

Os reatores possuíram as seguintes configurações:

- Reator LA – Reator com biomassa;
- Reator Carvão + LA – Reator com biomassa e carvão ativado;
- Reator Carvão – Reator contendo apenas carvão ativado.

Na Tabela 11 estão descritos os ensaios realizados com fenol, o tempo de retenção e a configuração do reator.

Tabela 11.Reatores de biodegradação e biodegradação-adsorção simultâneos utilizando solução sintética de fenol 50 mg/L com nutrientes.

Reator	Descrição
Reator LA	Reator com biomassa
	Solução sintética/nutrientes
	Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CB + LA	Reator com biomassa
	2,0g/L de carvão CB
	Solução sintética e nutrientes
	Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CV + LA	Reator com biomassa
	2,0g/L de carvão CV
	Solução sintética/nutrientes
	Tempo de batelada de 24h

Nas Tabelas 12 e 13 estão descritos os ensaios de biodegradação e biodegradação-adsorção simultâneos realizados com bisfenol A e a biomassa adaptada e não adaptada com fenol, respectivamente e os tempos de retenção.

Tabela 12. Reatores de biodegradação e biodegradação-adsorção simultâneos utilizando solução sintética de bisfenol A 5 mg/L com nutrientes e biomassa adaptada ao fenol.

Reator	Descrição
Reator LA 72h	Reator com biomassa adaptada Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator LA 24h	Reator com biomassa adaptada Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CB + LA 72h	Reator com biomassa adaptada 0,5 g/L de carvão CB Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator Carvão CB + LA 24h	Reator com biomassa adaptada 0,5 g/L de carvão CB Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CV + LA 72h	Reator com biomassa adaptada 0,5 g/L de carvão CV Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator Carvão CV + LA 24h	Reator com biomassa adaptada 0,5 g/L de carvão CV Solução sintética/nutrientes

Tabela 13. Reatores de biodegradação, biodegradação-adsorção simultâneos e adsorção utilizando solução sintética de bisfenol A 5 mg/L com nutrientes e biomassa não- adaptada.

Reator	Descrição
Reator LA 72h	Reator com biomassa não-adaptada Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator LA 24h	Reator com biomassa não-adaptada Solução sintética e nutrientes Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CB + LA 72h	Reator com biomassa não-adaptada 0,5 g/L de carvão CB Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator Carvão CB + LA 24h	Reator com biomassa não-adaptada 0,5 g/L de carvão CB Solução sintética e nutrientes Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CB 72h	Reator com carvão CB 0,5g/L Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h

CONTINUAÇÃO. Tabela 13. Reatores de biodegradação, biodegradação-adsorção simultâneos e adsorção utilizando solução sintética de bisfenol A 5 mg/L com nutrientes e biomassa não- adaptada.

Reator Carvão CV + LA 72h	Reator com biomassa não-adaptada 0,5 g/L de carvão CV Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator Carvão CV + LA 24h	Reator com biomassa não-adaptada 0,5 g/L de carvão CV Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 24h
Reator Carvão CV 72h	Reator com carvão CV 0,5g/L Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 72h
Reator Carvão CV 24h	Reator com carvão CV 0,5g/L Solução sintética/nutrientes Tempo de batelada de 24h

Nestes ensaios foram medidas as concentrações residuais de fenol, bisfenol e a DQO de cada sistema.

3.7 Ensaios de Biorregeneração

A reversibilidade da adsorção é um dos mecanismos possíveis para o fenômeno da biorregeneração do carvão e que pode colaborar com a explicação da grande eficiência dos processos PACT e BAC, citados no capítulo da revisão bibliográfica.

Assim, a fim de investigar o teor de regeneração do carvão em contato com a biomassa, foram realizados os testes sequenciais ilustrados na Figura 24.

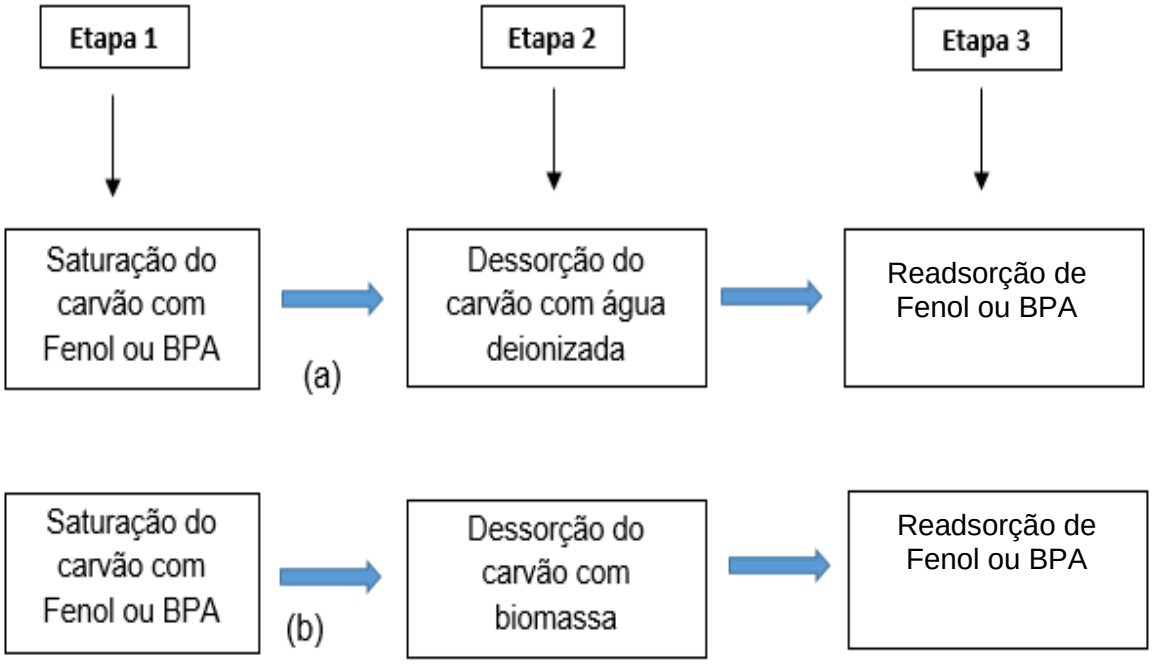


Figura 20. Esquema dos ensaios de biorregeneração (a) abiótico – dessorção sem biomassa. (b) biótico – dessorção com biomassa e nutrientes.

O ensaio de saturação seguiu metodologia descrita anteriormente, assim como a dessorção abiótica (sem biomassa). A dessorção na presença de biomassa foi realizada com 20% de lodo adaptado ao fenol e um volume total de 100mL de solução de nutrientes junto ao carvão saturado. As soluções utilizadas para saturação e readsorção de fenol e BPA possuíam concentrações de 700mg/L e 50mg/L, respectivamente.

A concentração residual dos compostos na dessorção abiótica foi medida após cada etapa, de acordo com o método analítico para cada substância. Enquanto que para a dessorção biótica, a quantidade biodegradada foi calculada com base na quantidade do composto readsorvida, em contato novamente com o carvão que havia sido saturado.

Após os testes de dessorção, as amostras de carvão foram analisadas por termogravimetria para quantificar o teor de fenol e bisfenol ainda adsorvido.

Nas amostras contendo fenol adsorvido em ambos os carvões, foram realizados testes de respirometria (descrita no item 4.8.1) para determinar a massa de fenol consumido pela biomassa através do consumo de oxigênio (ANDREOTOLLA, 2007). Esta técnica foi comparada ao método utilizando dessorção e readsorção dos compostos

Como os resultados de dessorção sem biomassa já eram conhecidos, foi então avaliada a influência da biomassa na reversibilidade da adsorção, com possível regeneração biológica do carvão ativado. A quantificação da biorregeneração foi realizada a partir da quantidade do composto readsorvido, identificada na etapa 3.

3.8 Metodologia Analítica

A Tabela 14 ilustra os métodos analíticos utilizados em cada ensaio planejado.

Tabela 14. Análises realizadas durante os ensaios de adsorção, biodegradação, saturação e biorregeneração com os compostos orgânicos selecionados.

Método Analítico	Ensaio	Medida	Referência
Respirometria	Biodegradação	Taxa de consumo de oxigênio - Concentração de oxigênio por oxímetro	STANDARD METHODS. APHA (2005)
4-aminoantipirina	Adsorção, dessorção, biorregeneração e saturação	Fenol	STANDARD METHODS, 5530D. APHA (2005)
Cromatografia Líquida de alta eficiência/UV	Adsorção, dessorção, biorregeneração e saturação	Bisfenol A	Peng et al. (2015)

3.8.1 Quantificação de fenol biodegradado utilizando a técnica de Respirometria

A respirometria está baseada na taxa de consumo de oxigênio dissolvido resultante da atividade microbiana ao degradar matéria orgânica. Assim, foram realizados ensaios de respirometria para diferentes concentrações de fenol a fim de construir uma curva padrão de consumo de oxigênio dissolvido (ΔOD) versus concentração consumida de fenol (mg/L).

Os ensaios de respirometria foram realizados com o oxímetro WTW OXI 7310 acoplado ao software criado especificamente para o aparelho, que consistia na aquisição de dados de OD em determinado período de tempo. Durante o ensaio foi utilizada uma placa agitadora e um agitador magnético, para manter a biomassa em suspensão durante o período de teste.

As Figuras 25 (a) e (b) ilustram o equipamento utilizado para ensaios de respirometria.

(a)

(b)

Figura 21. Sistema de respirometria (a) computado acoplado ao medidor de oxigênio dissolvido. (b) detalhamento do aparelho de medida de OD e a sonda de OD imersa na mistura biológica.

A quantificação de fenol consumido pela biomassa utilizando a curva padrão da respirometria foi aplicada ao carvão saturado com a substância, na presença de nutrientes.

3.8.2 Quantificação de Bisfenol A (BPA) por HPLC/UV

A concentração de bisfenol A foi analisado pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV a partir do equipamento HPLC Autosampler 2707 (Waters PAH C18, 250 mm x 4.6, 186001265) e detector Photodiodo Array Detector 2998 (Water Technologies). O método de análise constitui-se de uma mistura de água ultra pura e acetonitrila (30:70) usada como fase móvel em modo isocrático (razão de fluxo: 1,0mL/min.; volume de injeção 20 µL). A absorbância foi medida em 223nm. A curva de calibração foi realizada com sete pontos de concentração e R^2 = 0,9989. O limite de quantificação do método foi a concentração de 0,3 mg/L de bisfenol A.

Para as amostras de bisfenol A saídas de sistemas biológicos houve a necessidade de filtração em membranas de PVDF 0,20 µm, a fim de eliminar os possíveis interferentes da leitura (Adaptado de SAGGIORO et al, 2014). O sistema de filtração está ilustrado na ilustrado na Figura 26.

As análises utilizando o HPLC foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária, na Universidade do Estado do Rio de Janeiro/UERJ.

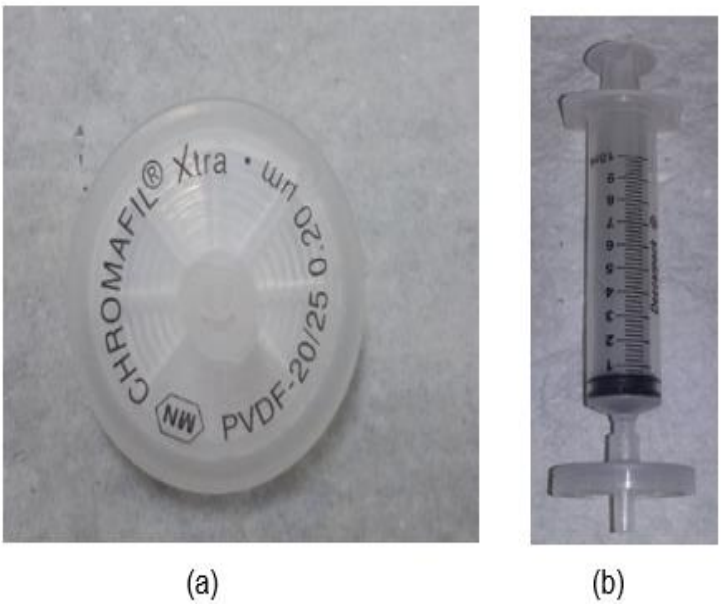


Figura 22. (a) filtro seringa de membrana em PVDF 0,25µm. (b) sistema utilizando seringa acoplada ao filtro de PVDF.

Considerando a perda por adsorção na membrana, foi realizado teste de recuperação de bisfenol adsorvido na membrana de filtração. A metodologia consistiu em filtrar um volume conhecido da amostra residual (bisfenol + interferentes) e utilizar o mesmo volume de acetonitrila, avolumando em balão. Assim, o fator de diluição para todas as amostras foi dois.

A Tabela 15 apresenta os resultados dos testes de filtração e recuperação realizados para o bisfenol em diferentes concentrações.

Tabela 15. Resultados obtidos nos testes de filtração e recuperação do bisfenol A após a membrana de PVDF.

Concentração da amostra (mg/L)	**Concentração após a filtração (mg/L)**	**Concentração após a recuperação com acetonitrila (mg/L)**
5,02	3,946 ± 0,012	4,90 ±0,021
10,01	7,84 ± 0,012	9,83 ± 0,009
20,03	15,6 ± 0,012	19,6 ± 0,09

Os resultados mostraram que durante a filtração para eliminação de interferentes decorrentes do sistema biológico, houve perda de 20-23% do bisfenol A por adsorção na membrana. A fim de minimizar esta perda, a recuperação foi feita com filtração do mesmo volume de acetonitrila na mesma membrana, resultando na diluição de duas vezes do composto.

Após a leitura, utilizou-se o fator de diluição para calcular a concentração de bisfenol. A recuperação foi de 97 - 98% da concentração inicial de bisfenol A. Estes dados foram extensivos a todos os resultados dos ensaios onde houve quantificação de bisfenol A.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos carvões ativados

4.1.1Análise de Área BET

Com base no método BET, foi possível calcular a área superficial disponível para adsorção, assim como o volume e área dos microporos presentes no material adsorvente.

A Tabela 16 apresenta os resultados sobre porosidade e área superficial caracterizado pelo método BET para os carvões ativados granulares CB e CV. Os resultados obtidos para área superficial BET, mostram que há uma grande diferença nas áreas disponíveis para adsorção dos dois carvões, sendo que o carvão de origem betuminosa (CB) apresenta valor mais elevado.

Tabela 16. Resultados de área superficial e porosidade dos carvões CB e CV.

Parâmetros de caracterização		**Carvão CB**	**Carvão CV**
Área Superficial	Área BET	971,8 m²/g	634,5 m²/g
	Área microporo	423,9 m²/g	546,4 m²/g
	Área externa	547,9 m²/g	88,1 m²/g
Tamanho de Poro	Tamanho médio do microporo	22,1 Å	19,8 Å
Volume de Poro	Volume do microporo	0,26 cm^3/g	0,19 cm^3/g

Os resultados das áreas podem estar relacionados tanto com a matriz carbonácea como como o modo de ativação dos adsorventes. De acordo com os fabricantes dos carvões, o carvão CB possui ativação térmica e o carvão CV, é ativado quimicamente.

Os resultados mostram que de acordo com a classificação da IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, os microporos de adsorvente são caracterizados por apresentar diâmetro do poro menor que 20 Å, enquanto

que os mesoporos devem apresentar diâmetros entre 20 e 500 Å (GREGG, 1982). Apesar dos valores de tamanho de poro serem próximos, o CB se classifica na faixa de carvão mesoporoso, enquanto que o CV, de carvão microporoso.

Florido (2011) em seus estudos sobre adsorção de efluente de refinaria de petróleo em carvão ativado em pó de origem vegetal, analisou as áreas específicas dos adsorventes. Encontrou para o carvão Crosscarbo 3062-LC e Carbomafra 118 CB os seguintes valores de área BET 837 m^2/g e 742 m^2/g, respectivamente. Ambos os carvões com características mesoporosas. A partir de seus dados, concluiu que o maior desempenho do carvão Carbomafra 118 CB não estava relacionado somente a características texturais, já que sua área disponível para adsorção foi menor, mas provavelmente com propriedades físico-químicas dos adsorventes.

Nas Figuras 27 e 28 são ilustradas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos carvões estudados.

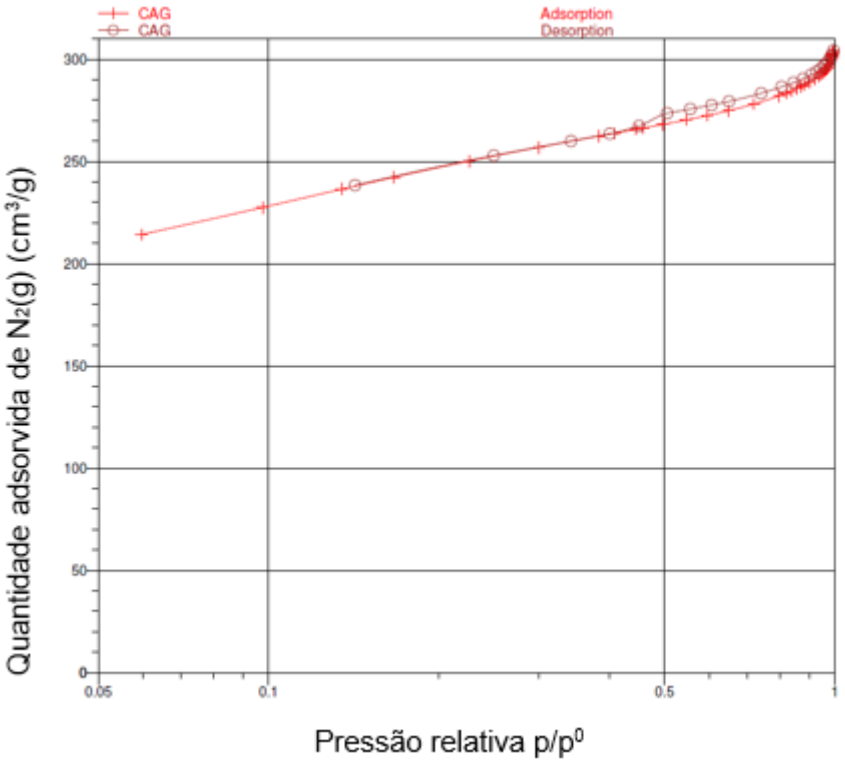


Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a 77K para o carvão CB.

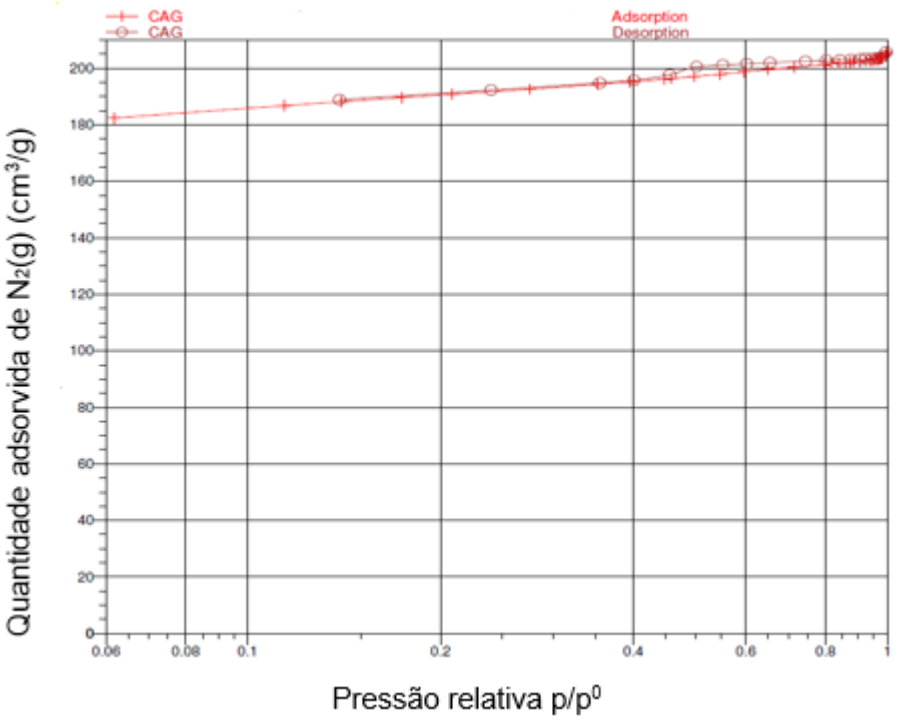


Figura 24. Isotermas de adsorção-dessorção de N2(g) a 77K para o carvão CV.

As Figuras 27 e 28 indicam que a taxa de adsorção gasosa é elevada em baixas pressões e temperatura constante. Estas isotermas são características das isotermas II, para os carvões CB e CV. De acordo com a classificação IUPAC 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.

Adicionalmente, de acordo com a classificação de Weber e Chakravorti (1974), a isoterma obtida para os carvões CB e CV se assemelham mais ao tipo 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.

PASSE-COUTRIN *et al*. (2009) indicaram que o fenômeno de histerese deve-se, além de outros fatores, à presença de poros em formato de gota ou garrafa (entrada estreita com posterior alargamento) e poros tipo fenda. E, além disso, revelaram que a isoterma do tipo II é característica de superfície com alta densidade de grupos oxigenados.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) e a derivada termogravimétrica (DTG) realizadas com os carvões ativados CB e CV, estão representadas na Figura 29 e 30, respectivamente. Pode-se observar nas curvas obtidas que a primeira perda de massa (16%) ocorre próximo a 59°C correspondendo à perda de umidade do material adsorvente. A partir de 100°C, verifica-se uma pequena perda, associada à combustão dos grupos funcionais presentes no material adsorvente até a temperatura de 800°C, o máximo atingido pelo equipamento.

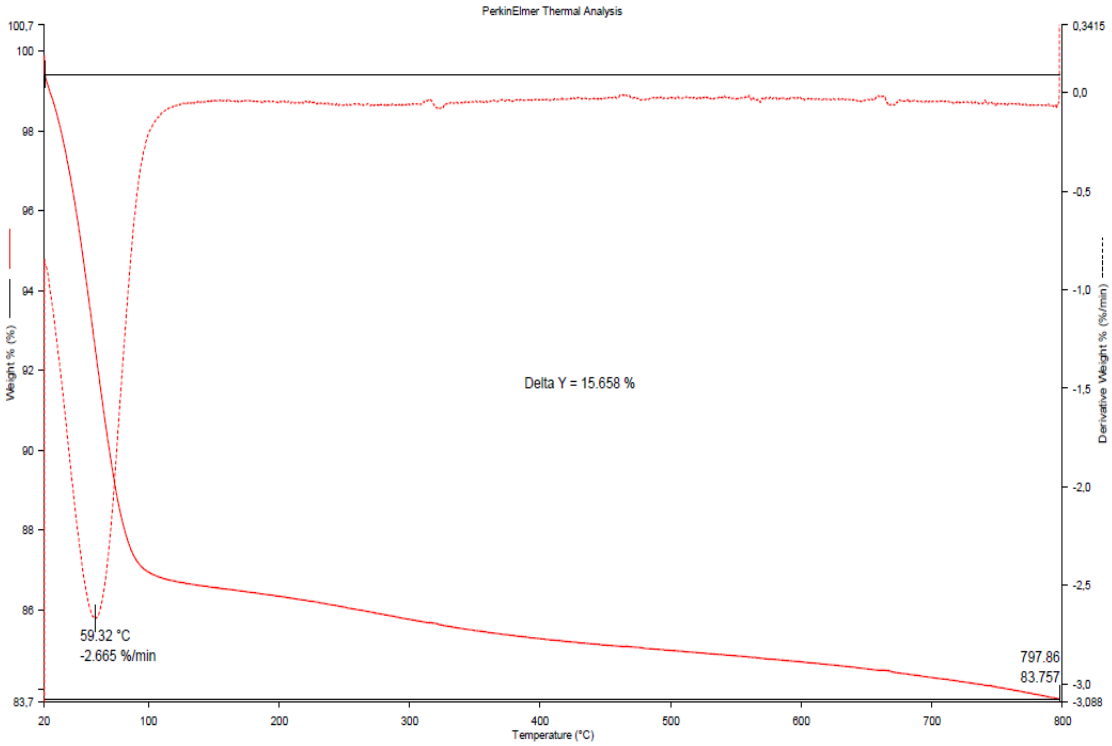


Figura 25. Análise termogravimétrica do CAG CB.

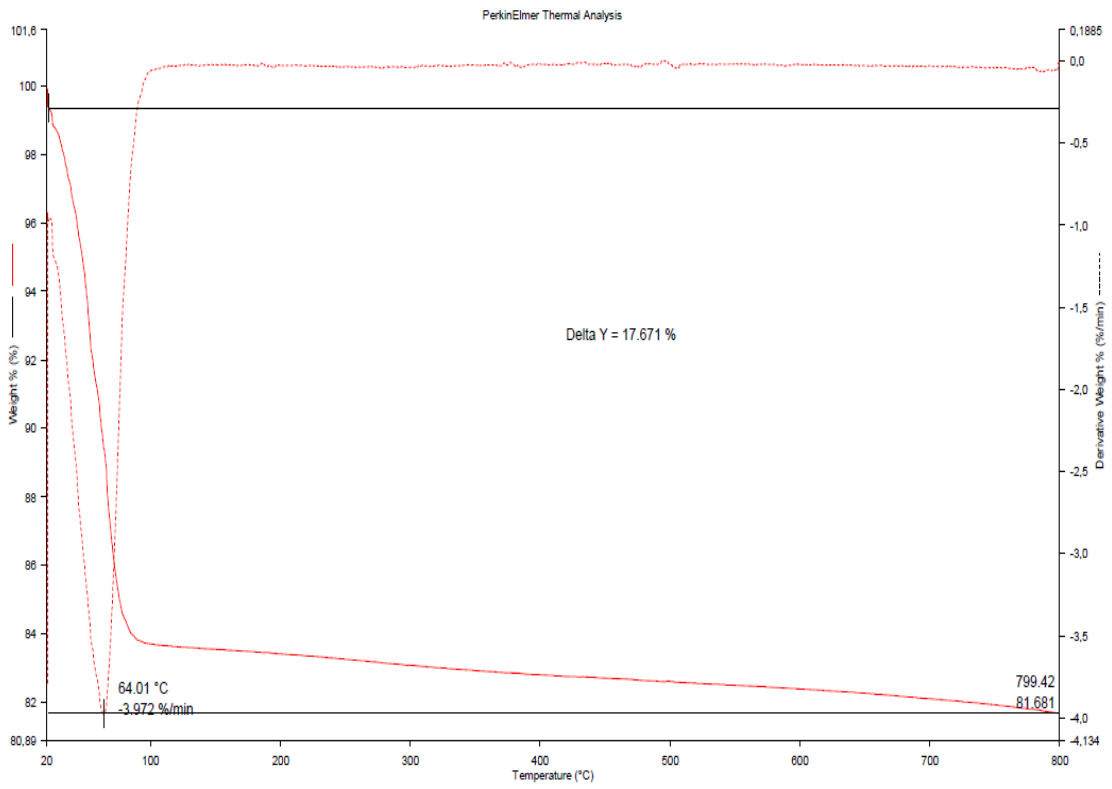


Figura 26. Análise Termogravimétrica do CAG CV.

Para o carvão CB, foi verificada que a primeira perda de massa (18%) ocorre em torno 64°C, indicando a perda de umidade do material, como mostrado na Figura 30. Outra perda de massa bastante reduzida é observada entre 100° e 800°C, correspondente à combustão de grupos funcionais ou de sua matriz carbonácea.

Para os dois carvões, não foram observadas perdas significativas de massa que indicassem uma provável combustão do material. Portanto, ambos os carvões apresentam alta estabilidade térmica até 800°C, com baixa perda ao fogo. Comumente, verifica-se a combustão do material carbonáceo entre 400 e 500ºC em análise termogravimétrica. No entanto, a partir dos resultados obtidos, a combustão do material ocorreu a partir de 800ºC e como provável causa tem-se que o tamanho da partícula pode influenciar a temperatura em que a transformação ocorrerá.

Giolito (1974), de acordo com seus estudos de análises termoanalíticas, afirma, de um modo geral, que a diminuição do tamanho de partículas, provoca uma diminuição das temperaturas nas quais a reação de decomposição se inicia e termina. Assim, como o carvão utilizado tem natureza granular, com

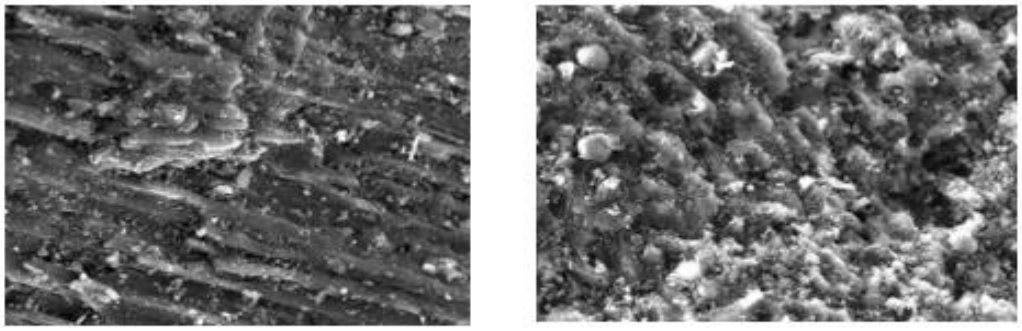
tamanho de partículas maiores, a combustão, provavelmente, ocorre acima de 800ºC.

Diferente deste trabalho, Schettino Jr. *et al.* (2007) analisaram carvões produzidos a partir de casca de arroz e com diferentes modos de ativação por análise termogravimétrica. Assim, encontraram perdas de massa para os materiais próximo a 100°C, atribuída a umidade e entre 300 e 400°C, relacionada à oxidação da matriz carbonosa.

Florido (2011) analisou dois carvões ativados em pó, de origem vegetal, a partir de análises termogravimétricas e encontrou duas significativas perdas de massa para ambos. A primeira perda, a autora atribuiu à perda de umidade dos carvões, até próximo de 100°C, enquanto que a segunda perda, inicia-se próximo a 400°C, atribuída a decomposição de grupos funcionais de superfície.

4.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 31 (a) e (b) representam as fotomicrografias obtidas a partir da análise de microscopia eletrônica do CAG CB e CV.



(a) (b)

Figura 27. Fotomicrografia dos carvões ativados. (a) Carvão CB com aumento de 700 vezes (b) Carvão CV com aumento de 700 vezes.

Pela análise das fotomicrografias, foi possível observar que as partículas do carvão ativado granular CB, avaliadas no microscópio, apresentam uma superfície heterogênea, dividida em partes lisas e outras rugosas. Enquanto

que na análise do CV, foi possível observar superfície rugosa, apresentando ranhuras resultantes de poros superficiais na maior parte de sua extensão.

Estas características estruturais encontradas pela análise do MEV junto com outras análises de caracterização dos adsorventes, mostraram que as propriedades texturais estão relacionadas diretamente com a matriz que originou o carvão ativado (MACHADO, 2010).

4.1.4 Espectro de Energia Dispersiva (EDS) – Análise Elementar

Nesta análise buscou-se a presença de minerais presentes na superfície do carvão, assim como mostrado na Figura 32 (a) e (b).

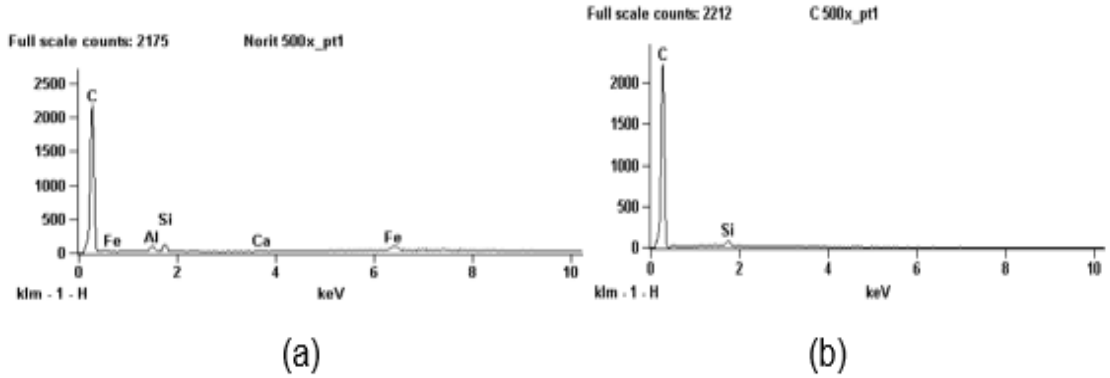


Figura 28. (a) Análise de EDS para o Carvão CB. (b) Análise de EDS para o carvão CV.

Foram observados picos de baixa intensidade de energia para os elementos ferro, alumínio e silício no carvão CB, provavelmente oriundos de impurezas minerais da matriz carbonácea mineral. Apenas o elemento carbono apresentou picos de forte intensidade de acordo com os resultados esperados para materiais carbonáceos.

Para o carvão CV, foram detectados somente os elementos silício e carbono, como mostrado na Figura 32(b). O teor de carbono, assim como no carvão anterior, apresentou-se em elevada intensidade.

O teor de silício identificado para ambos os carvões pode estar associado à presença de quartzo (SiO_2), proveniente do processo de fabricação dos carvões (MACHADO, 2010). O fabricante do carvão CB informa, através de ficha de especificação técnica, que o carvão possui menos que 10% total de sílica cristalina.

4.1.5 Análise do Potencial Zeta para os carvões

A Figura 33 mostra a análise do comportamento de cargas na superfície dos materiais adsorventes utilizados.

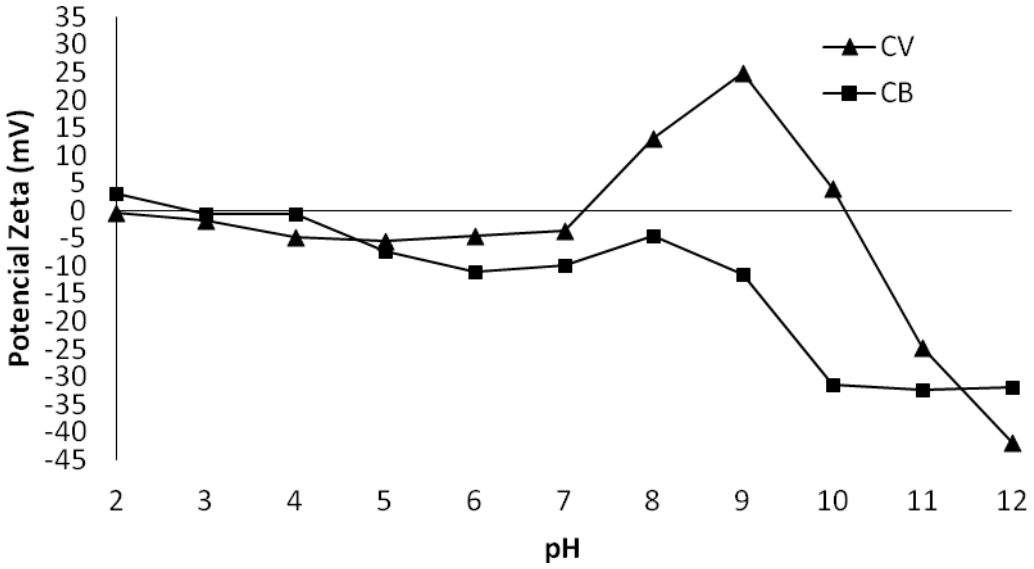


Figura 29. Análise do ponto de carga zero para os carvões granular CV e CB.

O carvão CV apresenta dois pontos isoelétricos (PIEs): um em pH 7,11 e outro em pH 10,2. Então, a partir da Figura 33, verifica- se que abaixo de 7,11 e acima de 10,2, o carvão possui cargas negativas na sua superfície. Enquanto na faixa entre os PIEs a superfície possui cargas positivas. O carvão CB apresenta cargas positivas na sua superfície em pH < 2,72, o qual é o seu único ponto isoelétrico. Desse modo, de acordo com a curva obtida, em valores de pH acima de 2,72; o carvão CV possui concentração de carga negativas na sua superfície.

Beker *et al* (2010) compararam diferentes materiais adsorvente, tais como resinas poliméricas contendo estireno-divinilbenzeno, carvão ativado comercial de matriz betuminosa e carvão ativado preparado a partir de semente de cereja, com ativação química em diferentes proporções de KOH e $ZnCl_2$. Para cada material foram encontrados diferentes pontos isoelétricos, nos carvões preparados e ativados quimicamente os PIEs ficaram entre pH 1 e 3, para o carvão de origem betuminosa foi em pH 4,2, assim como para as resinas que ficaram entre os valores de pH 4,2 e 4,5.

Zhang *et al* (2013) analisaram o potencial zeta para nanotubos de carbono de paredes múltiplas como adsorvente para BPA. Encontraram que o ponto isoelétrico para o adsorvente foi em pH igual a 3, o que significa que em valores de pH > 3 o carvão adquire carga negativa. Os autores associam este dado à estrutura altamente compacta do adsorvente, o que influenciaria na adsorção de bisfenol A.

4.1.6 Análise de Espectroscopia no Infravermelho

A natureza físico-química do carvão, bem como suas características relacionadas aos grupos funcionais de superfície, podem ser resultantes do tipo de matriz carbonácea e do método de ativação do carvão (física ou química).

As Figuras 34 e 35 ilustram os espectros obtidos para os carvões CB e CV, respectivamente.

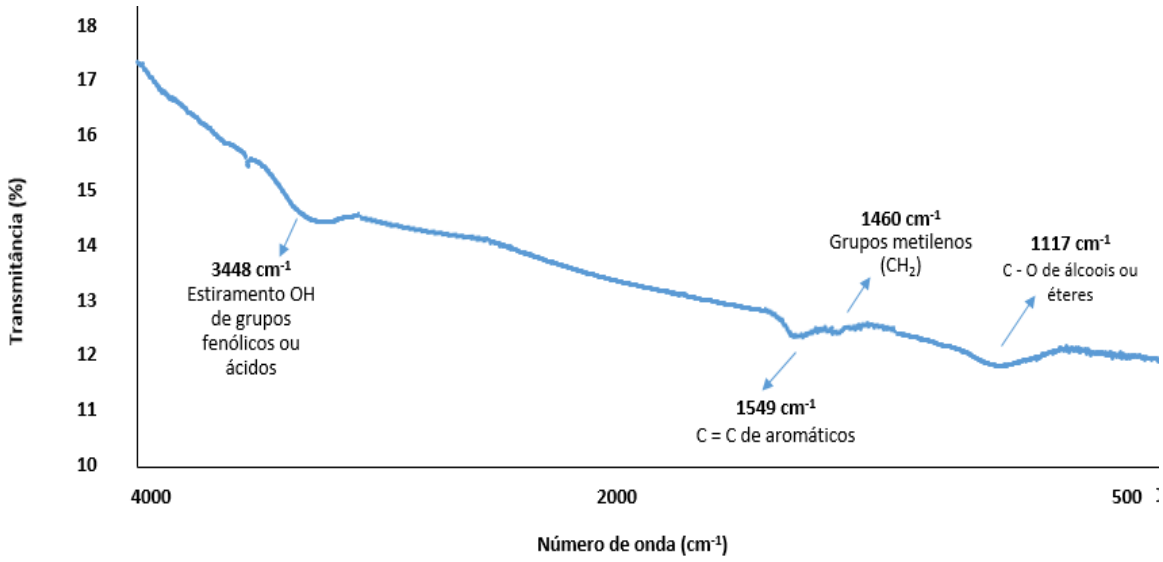


Figura 30. Espectro de Infravermelho para o Carvão CB ilustrando as bandas mais intensas observadas.

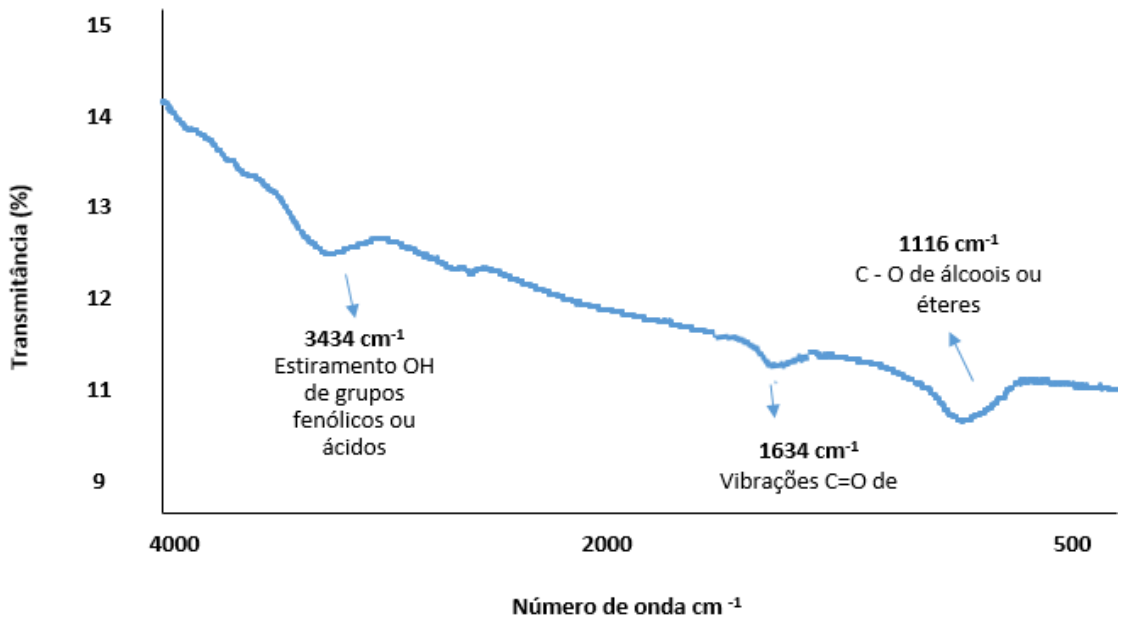


Figura 31. Espectro de Infravermelho para o Carvão CV ilustrando as bandas mais intensas observadas.

No espectro do infravermelho, foi possível identificar importantes regiões características de materiais adsorventes carbonáceos. Em ambos os carvões é possível observar uma banda larga na faixa entre 3400-3500 cm^{-1}, caracterizando estiramento de ligação O-H de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN E BASSLER, 2006).

Para o carvão CB não foi observada a presença da banda característica de carbonila, que normalmente apresenta-se em torno de 1700 cm^{-1}, com forte intensidade. No entanto, no carvão CV é observada a banda em 1634 cm^{-1}, atribuída às vibrações C=O dos carboxilatos, provenientes da matéria orgânica (PIMENTEL et al., 2006), podendo indicar também a presença de ácidos, anidridos e lactonas, muito comuns em carvões ativados.

Bandas entre 1570-1580 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} aparecem nos espectros dos dois carvões, caracterizando a presença de ligação C =C de aromáticos e a vibração da ligação C – O de éteres ou álcoois, respectivamente, como encontrado por Guilarduci *et al*. (2006). Bandas específicas correspondentes ao carvão CB, de origem betuminosa, aparecem em torno de 1460 cm^{-1} e 875 cm^{-1}, ilustrando a presença de grupos metilenos e a deformação da ligação C – H fora do plano respectivamente. Uma banda em torno de 476 cm^{-1} foi

observada apenas no carvão CV, indicando presença de SiO_2, como mostrado na análise de EDS. Portanto, infere-se que o carvão CV possui maior característica ácida em comparação ao carvão CB, provavelmente resultante de sua matriz carbonácea precursora.

Segundo Dandekar *et al.* (1998) *apud* Florido (2011), é reconhecido que os mais importantes grupos de superfície em ordem decrescente de acidez são: ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas, fenóis e quinonas.

Aktas e Çeçen (2007), em seus estudos sobre adsorção, dessorção e biorregeneração no tratamento de solução contendo 2-clorofenol com carvão ativado, relatam que a capacidade de adsorção tem relação com os grupos ácidos presentes na superfície do carvão. Assim segundo os autores, quando houve menor presença de grupos ácidos no carvão, o que ocorre, em geral, quando o carvão é ativado termicamente, a adsorção do 2-clorofenol foi maior.

Nabais *et al*. (2008) estudaram a influência das condições de preparação nas características texturais e propriedades químicas dos carvões ativados feitos a partir de grãos de café. Eles realizaram diferentes métodos de ativação e caracterizaram os adsorventes através do infravermelho. Para ambos os carvões foi notada a presença de grupos fenólicos, quinonas e lactonas. Ao comparar os métodos de ativação, concluíram que os carvões ativados quimicamente possuíam maior quantidade de grupos oxigenados, como lactonas, quinonas e carbonilas.

Florido (2011) estudou carvões ativados em pó, de matrizes vegetais no tratamento de efluente de refinaria de petróleo contendo diversos compostos aromáticos. Assim, encontrou que o carvão Crosscarbo A 3062 possuía maior quantidade de grupos oxigenados, resultando em maior acidez, apresentou desempenho mais baixo do que o carvão Carbomafra118-CB, com poucos grupos ácidos, na remoção de compostos orgânicos.

4.2 Ensaios de Adsorção

4.2.1 Tempo de Equilíbrio

O ensaio cinético consistiu em avaliar o tempo de equilíbrio da adsorção, utilizando-se os carvões CB e CV em contato com fenol e bisfenol A (BPA). A Figura 36 ilustra os resultados obtidos nos ensaios realizados com os dois carvões, e os compostos fenol e bisfenol A (BPA).

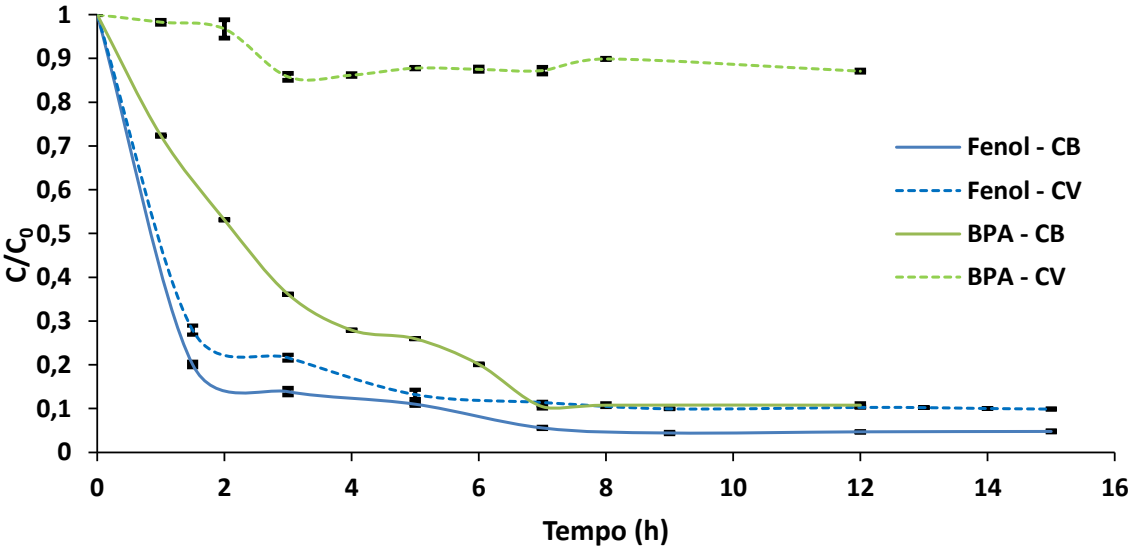


Figura 32. Resultados de adsorção de fenol e bisfenol A ao longo do tempo de adsorção com carvão CB e carvão CV (Ensaios com Fenol: Co = 100 mg/L e 2 g CAG/L; Ensaios com BPA: Co= 20 mg/L e 0,5g CAG/L).

Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio obtido para adsorção de fenol foi em torno de 8 horas para CB, alcançando adsorção de 96% de fenol. Para o carvão CV, o tempo de equilíbrio da adsorção foi em torno de 12 horas, com 91% de remoção de fenol.

A adsorção do fenol é maior nos tempos iniciais, pois há grandes quantidades de sítios vazios. Decorrido tempo de contato na adsorção, o número de poros disponíveis diminui e inicia-se o fenômeno de repulsão das moléculas já adsorvidas, e então, a adsorção de novas moléculas reduz para maiores tempos de contato (SRIVASTAVA *et al*. 2005 apud SCHNEIDER, 2008).

Para o BPA, os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio obtido foi em torno de 8 horas para o carvão CB, com adsorção de 90% do bisfenol A. Para o carvão CV, o tempo de equilíbrio da adsorção foi em torno de 4 horas, com adsorção em torno de 20% da concentração inicial de bisfenol A.

A partir destes resultados, foi também possível observar que a adsorção de bisfenol A no carvão CV, de origem vegetal, foi menos favorável do que no carvão de origem betuminosa. Relacionando estas observações com a análise de área BET, é possível observar que embora os tamanhos dos poros de ambos os carvões sejam muito próximos, o carvão CV possui características de menor porosidade, e assim, a adsorção do bisfenol é dificultada por seu maior tamanho quando comparado com o fenol.

4.2.2 Modelagem cinética dos dados de adsorção

Como citado no item 3.4.1.b, os modelos cinéticos de primeira ordem e pseudo segunda ordem foram utilizados para descrever o comportamento da adsorção. Embora haja outros modelos cinéticos, os modelos de primeira ordem e pseudo-segunda ordem representam de forma satisfatória a transferência de massa global.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos para a adsorção de fenol em ambos os carvões, ajustado ao modelo de primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 17. Parâmetros cinéticos obtidos no ajuste de dados na adsorção de fenol.

	Modelo de Primeira Ordem		**Modelo de Pseudo Segunda Ordem**	
Parâmetros	**Carvão CB**	**Carvão CV**	**Carvão CB**	**Carvão CV**
qe ajustado (mg/g)	22,26	14,18	54,65	38,31
qe exp*.(mg/g)	53,65	37,59	53,65	37,59
K (/h)	0,57	0,41	0,0059	0,068
R^2	0,9857	0,9859	1	0,9996

qe_{exp}.* : quantidade de fenol adsorvida por unidade mássica de carvão obtida experimentalmente (mg/g)

A partir dos dados, foi possível observar que a adsorção de fenol com os carvões CB e CV ajustaram-se bem ao modelo de pseudo-segunda ordem, pois o valor do **qe** calculado após ajuste foi semelhante aos valores experimentais obtidos nos ensaios, utilizados nos ajustes lineares para o modelo. Embora os valores do coeficiente de determinação R^2 para o ajuste ao modelo de primeira ordem sejam satisfatórios, os valores encontrados para qe estão muito distantes dos valores experimentais.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representa o comportamento da adsorção ao longo de todo o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, enquanto que o modelo de primeira ordem não se aplica, em geral, de forma satisfatória aos tempos iniciais da adsorção. (HO e MACKAY, 1998). Então, provavelmente a adsorção do fenol mostrou-se favorável durante todo o tempo de contato devido ao baixo tamanho da molécula de fenol que foi facilmente adsorvida, quando comparada ao bisfenol A.

Lorenc-Grabowska *et al* (2012) verificaram, em seus estudos de adsorção de fenol em carvões ativados enriquecidos com nitrogênio, que os resultados obtidos ajustaram-se com sucesso ao modelo de pseudo-segunda ordem. A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para a adsorção de bisfenol A em ambos os carvões, ajustados tanto ao modelo de primeira ordem quanto ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 18. Parâmetros cinéticos obtidos no ajuste de dados na adsorção de BPA.

	Modelo de Primeira Ordem		**Modelo de Pseudo Segunda Ordem**	
Parâmetros	**Carvão CB**	**Carvão CV**	**Carvão CB**	**Carvão CV**
qe ajustado (mg/g)	35,637	13,693	47,62	5,168
qe exp.(mg/g)	37,567	5,127	37,567	5,127
K (/h)	0,3669	1,008	0,0083	2,1896
R^2	0,9813	0,9479	0,983	0,999

qe_{exp}.* : quantidade de BPA adsorvida por unidade mássica de carvão obtida experimentalmente (mg/g)

A partir dos dados ilustrados na Tabela 18, foi possível verificar que a adsorção do BPA no carvão CB ajustou-se de forma mais satisfatória ao modelo de primeira ordem, pois o valor encontrado para **qe** é mais próximo ao valor experimental quando comparado ao modelo de pseudo-segunda ordem. Em contrapartida, a adsorção do BPA no carvão CV ajustou-se com sucesso ao modelo de pseudo-segunda ordem, onde os valores de **qe** ajustado e **qe** experimental foram muito semelhantes.

Tsai *et al* (2006) estudaram a cinética da adsorção de BPA em carvões ativados de origem vegetal e betuminosa e alguns minerais, tais como andesita, terra diatomácea, dióxido de titânio. Os autores encontraram maior adsorção de BPA para o carvão betuminoso e a cinética foi melhor ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de bisfenol A também foi encontrado por Zhang et al (2013). Os autores relatam que os dados obtidos da remoção de BPA por nanotubos de carbono de múltiplas paredes ajustaram-se bem aos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

4.2.3 Isotermas de Adsorção

As Figuras 37 e 38 ilustram as isotermas de adsorção plotadas considerando os pontos experimentais e o ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir, realizadas em pH natural das amostras para o fenol (pH=6,2) e para o bisfenol (pH= 6,8).

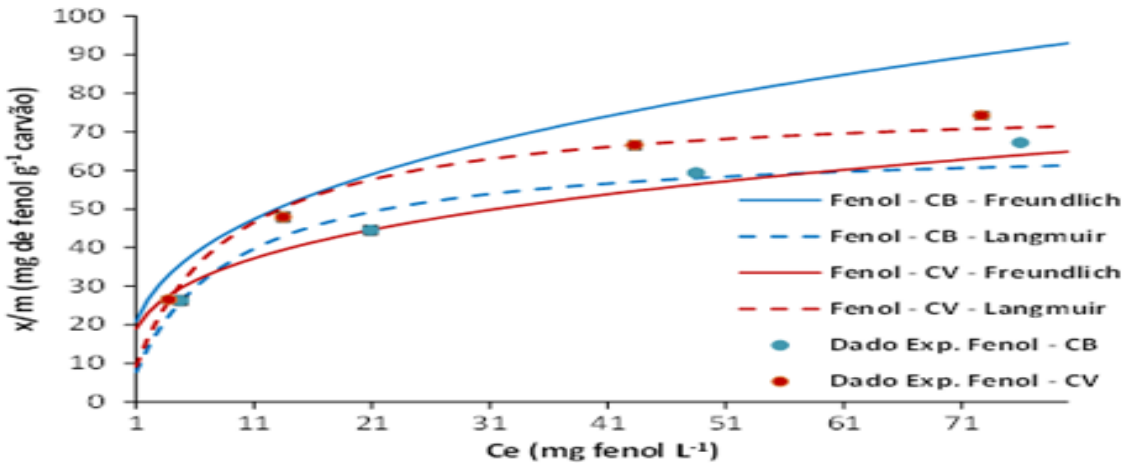


Figura 33. Isotermas de Adsorção de fenol ajustadas aos Modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CB e CV (Carvão=0,5; 1,0; 2,0 e 4,0g/L; Fenol=100mg/L; tempo de contato = 12 horas).

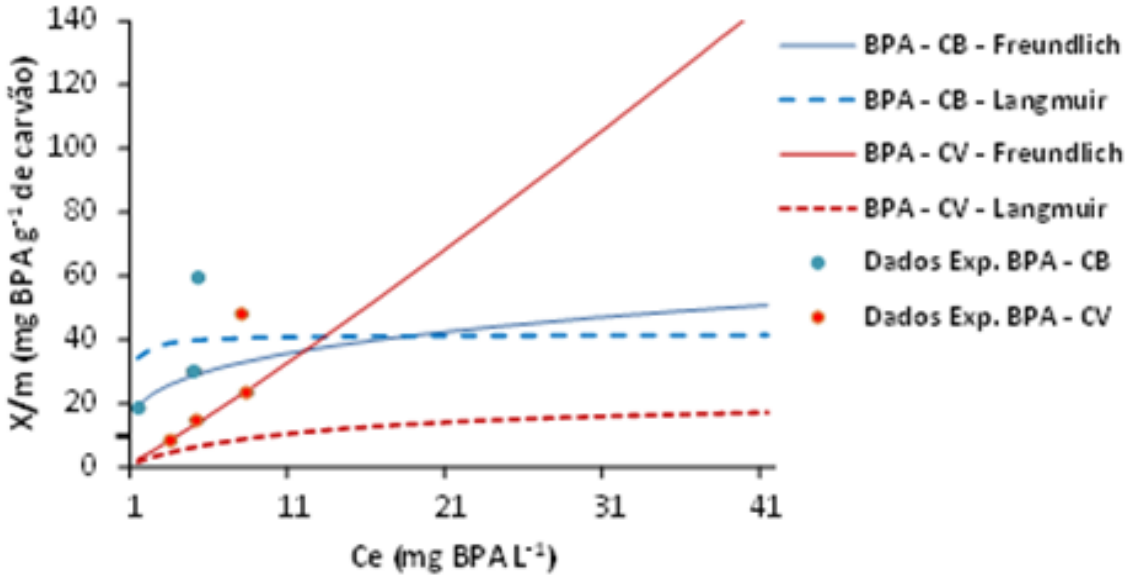


Figura 34. Isotermas de Adsorção de BPA ajustadas aos Modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CB e CV (Carvão = 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 g/L; BPA= 20mg/L; tempo de contato = 12 horas).

A Tabela 19 apresenta os parâmetros experimentais obtidos no ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir para a adsorção com fenol. A Tabela 20 apresenta os parâmetros experimentais obtidos nos ajustes aos modelos de Freundlich e Langmuir para a adsorção com bisfenol A.

Tabela 19. Parâmetros obtidos nas isotermas dos carvões CB e CV com o fenol ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir.

Parâmetros	**Freundlich**			**Langmuir**			
Carvão	**Kf***	**n**	**R^2**	**$Q_{máx.}$***	**b**	**R_L**	**R^2**
CB	20,96	2,94	0,8180	67,11	0,1317	0,06457	0,9962
CV	19,03	3,57	0,8357	78,11	0,1342	0,08709	0,9981

Unidades: *Kf (mg/g)$(L/mg)^{1/n}$ **;** Qmáx, (mg/g); b (L/mg)

Tabela 20. Parâmetros obtidos nas isotermas dos carvões CB e CV com BPA ajustados ao modelo de Freundlich e Langmuir.

Parâmetros	**Freundlich**			**Langmuir**			
Carvão	**Kf***	**n**	**R^2**	**$Q_{máx,}$***	**b**	**R_L**	**R^2**
CB	19,36	3,85	0,9897	41,66	4,6161	0,0109	0,8872
CV	2,46	0,91	0,9153	22,02	0,0868	0,3691	0,8561

Unidades: *Kf (mg/g)$(mg/L)^{1/n}$ **;** Qmáx, (mg/g); b(L/mg)

De acordo com a literatura, sabe-se que o parâmetro Kf indica a capacidade adsortiva para o carvão ativado e o valor de 1/n indica a força da ligação, assim quanto maior for o valor de n, maior a irreversibilidade do processo e ainda que o valor de n deve estar entre 2-10 (MASSCHELEIN, 1992) para indicar uma adsorção favorável. Durante os ensaios de isoterma, verificou-se que o processo mostrou-se favorável, pois foram obtidos para o modelo de Freundlich, os valores de n iguais a 2,94 e 3,57 para os carvões CB e CV, respectivamente.

Valores de 1/n próximos aos encontrados neste estudo foram verificados em estudos de adsorção de fenol com carvões ativados granulares e pulverizados oriundos de modos de ativação diferentes. Aktas e Çeçen (2006) encontraram valores de **n** correspondente a 5,35 e 4,36 para adsorção de fenol em carvões ativados termicamente e quimicamente, respectivamente. Dobbs e

Cohen (1980) investigaram a adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado comercial Filtrasorb 300 (Calgon Corporation), assim encontraram valor de K_f 21 mg/g para adsorção de fenol aproximadamente e n de 1,85. Enquanto que para a adsorção de 2-clorofenol, obtiveram K_f correspondente a 51 mg/g e n igual a 2,43.

Embora a teoria de Langmuir tenha limitações quanto à energia e as condições para formação da monocamada, foi considerado que como a solução em questão é monocomponente e assim, de menor complexidade, os parâmetros poderiam ser ajustados de forma conveniente.

A adsorção do fenol para os carvões ajustou-se bem ao modelo de Langmuir, obtendo-se valores de $Q_{máximo}$ (capacidade máxima de adsorção de uma monocamada) de 67,11 e 78,11mg/g para CB e CV, respectivamente. O parâmetro **b** é a constante de Langmuir em, sendo essa constante uma medida direta da intensidade de adsorção e, por isso, é também denominada constante de afinidade (GUILARDUCI *et al*, 2006). O fator R_L é uma característica essencial da isoterma, indicando a viabilidade da adsorção e deve ter valores entre 0 e 1 para que o processo seja favorável.

Assim, de acordo com os valores obtidos para os parâmetros do modelo de Langmuir, a adsorção de fenol para ambos os carvões mostrou-se favorável e de grande intensidade.

Guilarduci *et al* (2006) citam que as características principais de adsorção de um carvão ativado são provenientes de sua área superficial e seus grupos funcionais de superfície (carbonilas, hidroxilas, enóis). Assim, a sorção de compostos orgânicos em carvão ativado é controlada basicamente por interações físicas e químicas, em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície tem papel essencial no mecanismo do processo. Estas características são provenientes da matriz carbonácea do adsorvente. Diante dos resultados obtidos para a adsorção do fenol em ambos os carvões, foi possível inferir que os mecanismos que justificam estas interações adsorvato-adsorvente foram semelhantes.

Na literatura, dentre os mecanismos discutidos para a adsorção de fenol estão a interação de elétrons π do anel aromático do fenol com o sistema π das camadas grafíticas do carvão, a formação de complexos doador-receptor entre os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a hidroxila

do composto fenólico, resultando então, em uma interação de natureza química o que pode corroborar para a baixa dessorção do fenol após a saturação (GUILARDUCI *et al*., 2006).

Outro possível mecanismo que conduza a adsorção de grupos fenólicos seria a formação de uma “barreira” para a entrada do composto nos poros menores, a partir da formação dos complexos doador-receptor nos micro e mesoporos, dificultando a difusão do adsorvato para o carvão (Dabrowski *et al.*, 2005, Nevskaia *et al.*, 2004 , Terzyk *et al.*, 2004).

Castilla (2004) propõe um terceiro mecanismo a partir da formação de ligações de hidrogênio entre a água e os grupos funcionais da superfície do carvão, resultando no bloqueio do fenol aos poros internos do carvão.

O ajuste tanto ao Modelo de Freundlich quanto ao de Langmuir foram realizados de forma satisfatória, indicando que a natureza da adsorção foi tanto física quanto química, como discutido nos mecanismos propostos.

O resultado da adsorção de bisfenol A para o carvão CB ajustou-se de forma satisfatória ao modelo de Freundlich, obtendo-se como parâmetros experimentais os valores de Kf igual a 19,36 e n de 3,85. Enquanto que o mesmo comportamento não foi observado na adsorção do composto no carvão CV, obtendo-se para Kf e n os valores de 2,46 e 0,91, respectivamente. Verifica-se, então, que a adsorção de BPA em CV não é favorável, pois o valor de Kf resultou num valor muito baixo em relação ao carvão CB e o valor de n que se apresentou muito baixo, fora da faixa de entre 2-10 indicando a pouca interação entre adsorvente e adsorvato.

O comportamento da adsorção do bisfenol A repetiu-se no ajuste ao modelo de Langmuir, pois a partir dos valores encontrados para o $Q_{máx}$. e para o parâmetro b, quando comparado os dois carvões, é possível verificar que a adsorção com o carvão CV possui menor intensidade do que com o carvão CB.

A teoria de Langmuir admite que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de bisfenol A. Assim, a formação da monocamada para o carvão CV causa um impedimento estérico à formação das camadas posteriores na adsorção, pois o bisfenol possui maior tamanho quando comparado ao fenol e este adsorvente possui características

microporosas, Enquanto que o carvão CB adsorve melhor o bisfenol A devido a sua característica mesoporosa.

Park *et al.* (2015) compararam a adsorção de bisfenol A em diferentes tipos de adsorventes, incluindo carvões ativados e minérios como hematita e magnetita. Então, verificou que o carvão que continha teores de íon ferro adsorveu maior quantidade do composto, através da formação de complexos de coordenação entre os grupos hidroxila e o ferro. De acordo com a análise de EDS para os carvões CB e CV, verifica-se também a presença de ferro em CB, o que pode corroborar para maior adsorção de bisfenol.

No presente trabalho, este comportamento foi também observado na baixa adsorção de bisfenol A no carvão CV, pois de acordo com a análise de FTIR, este adsorvente apresenta grupo ácido específico (1634 cm^{-1}), o que pode torná-lo mais ácido que o carvão CB.

A partir destes valores, é possível verificar que a adsorção de bisfenol não é preferencial quando comparada ao fenol, visto que o valor obtido para a formação da monocamada ($Q_{máximo}$) está duas vezes menor do que valor encontrado para o fenol.

Os resultados encontrados referentes às baixas adsorções do carvão CV para o bisfenol podem estar relacionados às características químicas da superfície do carvão. De acordo com a análise de infravermelho, o carvão CV possui uma banda específica em 1643cm^{-1} que trata-se de grupos carboxilatos, que deixam a superfície mais carregada negativamente em comparação ao carvão CB, que não possui esta banda. E então, pode ocorrer repulsão eletrostática entre a superfície polar do adsorvente e a estrutura hidrofóbica do bisfenol A, já que seu coeficiente octanol-água (K_{ow}) tem valor em torno de 3,4 que confere elevada hidrofobicidade ao composto.

Essa observação também foi feita por Tsai *et al* (2006), que estudaram a adsorção de bisfenol A em diferentes materiais adsorventes, tais como carvões ativados e minérios (andesita, terra diatomácea). Os autores verificaram que a baixa adsorção de bisfenol estava relacionada com o aumento da quantidade de grupos ácidos na superfície, o que ocorria para os minerais. Adicionalmente, é necessário considerar, além da polaridade entre adsorvato e adsorvente, também as características de área superficial e porosa entre os carvões aqui estudado.

Adicionalmente, foram realizados ensaios de isotermas de adsorção em diferentes condições de pH e adição de outros componentes, tanto para o fenol quanto para o BPA. As Tabelas 21 e 22 ilustram os parâmetros de Freundlich e Langmuir obtidos para o fenol e BPA, respectivamente. A seguir estão detalhados os sistemas estudados.

Tabela 21. Dados obtidos a partir do ajuste aos Modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de fenol com os carvões CB e CV.

Isotermas	**Carvão CB**						**Carvão CV**					
Soluções/	**Freundlich**			**Langmuir**			**Freundlich**			**Langmuir**		
Parâmetros	**K**	**n**	**R^2**	**Qmáx.**	**b**	**R^2**	**K**	**n**	**R^2**	**Qmáx.**	**b**	**R^2**
Solução sintética de fenol[1]	20,96	2,94	0,9986	67,11	0,13	0,9982	19,03	3,57	0,9764	78,11	0,13	0,9961
Solução sintética de fenol+nutrientes[2]	42,69	4,00	0,9801	73,00	0,93	0,9967	30,5	4,17	0,9969	78,13	0,94	0,9890
pH 5[3]	27,26	3,71	0,9684	81,97	0,10	0,9878	24,5	2,86	0,9691	79,44	0,11	0,9981
pH 10[4]	13,65	3,33	0,9548	62,36	0,15	0,9736	4,4	1,67	0,9999	75,23	0,08	0,9986

[1] solução sintética contendo fenol (100mg/L), utilizada nos testes de adsorção em pH natural

[2] solução sintética contendo fenol (100 mg/L) e compostos inorgânicos (macro e micronutrientes) necessários para crescimento da biomassa, com pH 7,2, descrito no item 4.4.1 da metodologia

[3] solução sintética de fenol (100 mg/L) com pH ajustado para 5, utilizando H_2SO_4.

[4] solução sintética de fenol (100 mg/L) com pH ajustado para 10, utilizando NaOH.

Tabela 22. Dados obtidos a partir do ajuste aos Modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de BPA com os carvões CB e CV.

Isotermas	**Carvão CB**						**Carvão CV**					
Soluções/	**Freundlich**			**Langmuir**			**Freundlich**			**Langmuir**		
Parâmetros	**K**	**n**	**R^2**	**Qmáx.**	**b**	**R^2**	**K**	**n**	**R^2**	**Qmáx.**	**b**	**R^2**
Solução sintética de BPA[1]	19,36	0,26	0,9897	41,06	4,61	0,9675	2,46	1,1	0,9873	22,01	0,07	0,9953
Solução sintética de BPA+nutrientes[2]	1,72	0,71	0,9563	1,345	0,31	0,7153	1104	-2,38	0,6476	1,239	0,18	0,8125
pH 5[3]	15,75	4,35	0,9782	37,85	0,09	0,9587	17,06	2,5	0,9805	9,81	0,006	0,9435
pH 10[4]	7,57	4,55	0,9745	1,99	0,003	0,9797	1848	0,5	0,8272	0,44	0,01	0,8665

[1] solução sintética contendo BPA (20 mg/L), utilizada nos testes de adsorção em pH natural

[2] solução sintética contendo BPA (20 mg/L) e compostos inorgânicos (macro e micronutrientes) necessários para crescimento da biomassa, com pH 7,2. descrito no item 4.4.1 da metodologia

[3] solução sintética de BPA (20 mg/L) com pH ajustado para 5, utilizando H_2SO_4.

[4] solução sintética de BPA (20 mg/L) com pH ajustado para 10, utilizando NaOH.

De acordo com os resultados da Tabela 21, houve influência da presença de sais na adsorção do fenol, pois o parâmetro K (Freundlich) aumentou seu valor para ambos os carvões, representando aumento da capacidade adsortiva dos carvões. Isto pode relacionar-se com a presença de formas catiônicas na solução, protonando o fenol e tornando-o menos ácido, favorecendo a adsorção a partir de interações eletrostáticas com a superfície ácida do carvão (SCHENEIDER, 2009). No entanto, o valor de 1/n, que representa a força da interação, foi reduzido passando de 0,34 para 0,25.

Os valores de $Q_{máximo}$ para o carvão CV (Langmuir) não apresentaram diferenças muito significativas quando comparados aos dados obtidos nos ensaios realizados apenas com água deionizada. As isotermas realizadas em faixa ácida e alcalina tiveram por objetivo avaliar o comportamento da adsorção de fenol e bisfenol em diferentes condições aquosas

As soluções de fenol e bisfenol A utilizadas nos ensaios de adsorção possuem valores de pH em torno de 6,0 e 6,2, respectivamente. Assim, como os valores de pH das soluções são menores que seus valores de pKa, as espécies mantêm-se no meio em suas formas neutras (Srivastava et al,, 2005). Então, nestes valores de pH, ambos os carvões apresentam cargas negativas nas suas superfícies, o que diferenciaria pouco a adsorção destes compostos.

A partir destes resultados, é possível inferir que as cargas presentes na superfície do carvão podem não influenciar de forma tão significativa a adsorção quando em pH natural das soluções. No entanto, foram realizados também ensaios de isotermas de adsorção com pH 5 e 10, nos quais a carga superficial do adsorvente influenciou nos resultados de adsorção obtidos. Então, de acordo com os resultados obtidos foi possível verificar que em pH 5,0 a adsorção de fenol foi favorecida para ambos os carvões, quando ajustada tanto ao modelo de Freundlich quanto ao de Langmuir, pois houve aumento nos valores de K e $Q_{máx}$.

Castilla (2004) observou que a máxima capacidade de adsorção é alcançada em meio ácido, porque os fenóis não estão dissociados e predominam as forças de interação, resultando na ligação entre o grupo hidroxila e a superfície do carvão. Em meio básico, a adsorção diminui, causando forças repulsivas eletrostáticas, entre a carga negativa da superfície dos ânions fenolatos, e entre os ânions fenolatos entre si.

Em pH ácido, estão presentes as espécies H^+, que competem com o fenol em solução. Assim, como o carvão CB possui maior área superficial e tamanhos de poros maiores, não houve redução de sua capacidade adsortiva.

A adsorção do fenol em pH alcalino reduziu a capacidade adsortiva para ambos os carvões, quando ajustados ao modelo de Freundlich, principalmente para o carvão CV. De acordo com Guilarduci *et a*l (2006), nesta faixa de pH, estão presentes no meio aquoso os compostos hidroxilas, que podem desprotonar o fenol o levando a íon fenolato, como ilustrado na Figura 39. E então, pode ocorrer repulsão eletrostática entre a superfície negativa do carvão e o ânion, além da maior interação do ânion com o solvente.

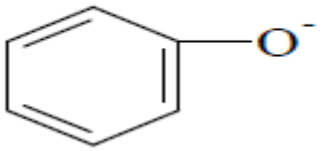


Figura 35. Íon fenolato resultante da presença de fenol em meio alcalino.

A Tabela 22 apresenta os dados obtidos utilizando-se as mesmas condições discutidas na adsorção de BPA e ambos os carvões, com ajustes aos modelos de Freundlich e Langmuir.

A adsorção de BPA em ambos os carvões foi influenciada negativamente pela presença de sais em solução aquosa, pois todos os parâmetros referentes aos dois modelos (Freundlich e Langmuir) apresentaram valores muito menores quando comparados ao ensaio realizado apenas com água deionizada. Para o carvão CV, o valor de K aumentou bastante, porém o valor de 1/n mostrou-se negativo. Portanto, infere-se que o modelo não descreveu bem a adsorção da solução em questão ao carvão, visto que os parâmetros dos modelos devem possuir valores maiores que zero.

Zhang *et al* (2013) investigaram a influência de sais presentes em efluentes na remoção de BPA em nanotubos de carbono. Os pesquisadores citam que a presença de íons fosfato podem gerar adsorção competitiva com bisfenol A, reduzindo sua remoção. Portanto, a presença de íons fosfato nesta solução de nutrientes (4g/L) foi um provável fator para redução da capacidade adsortiva em relação ao BPA.

Adicionalmente, os mesmos autores relataram que a adsorção de BPA foi mais favorável na faixa de pH entre 3 e 8, quando o composto está em sua forma neutra, pois o pH<pKa (8,3). Assim, para o adsorvente utilizado por eles, caracterizado por possuir superfície negativa, a interação foi maior com a forma não-ionizada do BPA. As ligações de hidrogênio formadas entre os grupos superficiais do adsorvente e o grupo hidroxila do composto também foram consideradas como causa do aumento da adsorção.

A isoterma realizada em pH ácido influenciou a adsorção de BPA para ambos os carvões quando ajustados aos modelos, resultando em redução de suas capacidades adsortivas (K e Qmáx,). Este resultado, provavelmente, é devido à adsorção competitiva com os íons H^+ em solução. Em pH natural, a adsorção de BPA no carvão CV já havia sido pouco significativa.

A adsorção de BPA em ambos os carvões, ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir mostrou-se pouco favorável, pois todos os parâmetros obtidos nestas isotermas foram reduzidos em relação aos ensaios realizados em pH natural e seus valores de interação foram muito baixos. A presença de hidroxilas no meio aquoso dificulta ainda mais a adsorção do BPA, que já é reduzida para ambos os carvões quando comparada a adsorção de fenol.

Tsai *et al* (2006) verificaram que não houve influência na cinética da adsorção na faixa de pH entre 3 e 8 para o BPA. A redução da constante de adsorção diminui fracamente em pH 9 e mais significativamente em pH 11. Os autores atribuem este efeito também à presença de ânion fenolato na solução e repulsão eletrostática entre o carvão e a espécie aniônica.

4.2.4Teste de Saturação de fenol e bisfenol A em carvões ativados

Os testes de saturação foram realizados com a finalidade de verificar o tempo aproximado em que os sítios livres do carvão ativado granular estariam saturados, relacionando à concentração inicial de fenol. O tempo de saturação está relacionado direto com o custo da operação dos processos que envolvem a aplicação de carvão ativado, assim como sua regeneração e possível reativação da superfície adsorvente.

A Figura 42 mostra os resultados obtidos no teste de saturação com solução sintética de fenol em contato com ambos os carvões. A partir dos testes de

saturação dos sítios livres dos carvões foi possível verificar que ao utilizar solução fenólica com concentração em torno de 700mg/L por 3 horas foi suficiente para saturar os poros, com dois ciclos de troca de solução sintética. No entanto, o carvão CB, proveniente de ativação térmica possui adsorção máxima de 125 mg fenol/g carvão e o carvão CV, proveniente de ativação química, possui adsorção máxima de 99 mg fenol/g carvão.

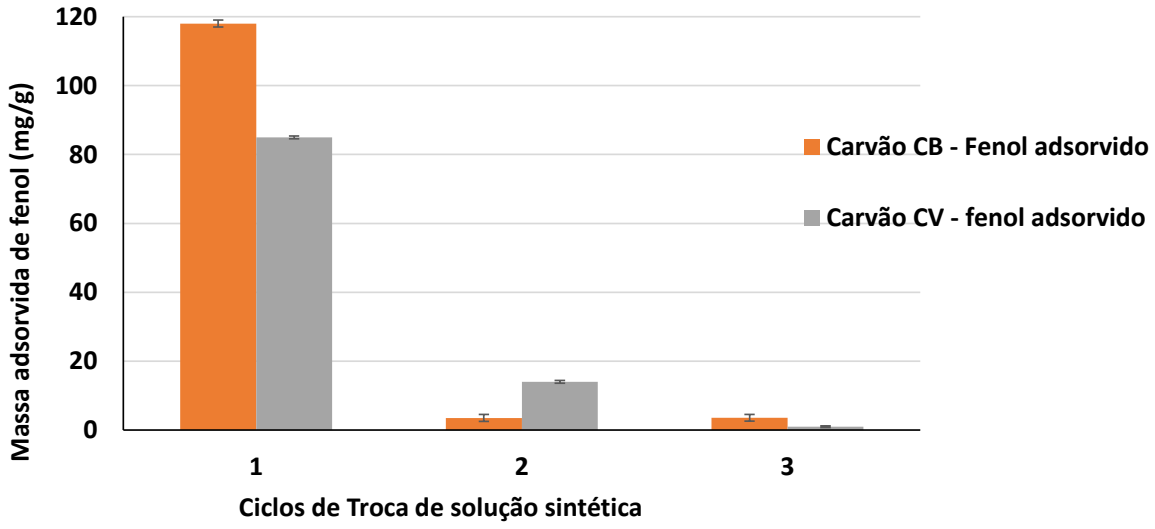


Figura 36. Saturação dos carvões CB e CV com solução sintética de fenol (carvão = 2g/L; Fenol inicial = 700mg/L; Volume total = 100mL; T = 25°C).

Diferente dos resultados encontrados neste estudo, Aktas e Çeçen (2006) investigaram a capacidade adsortiva de carvões ativados granulares vegetais com diferentes métodos de ativação, térmica e química. Encontraram os seguintes valores de massa acumulada de carvão 170mg/g e 140,3mg/g para os carvões ativados termicamente e quimicamente, respectivamente.

Aktas e Çeçen (2009) em seus estudos de biorregeneração cometabólica para fenol e clorefenol, utilizaram dois tipos carvões ativados granulares, baseados em madeira e turfa, na concentração de 2g/L. As capacidades adsortivas encontradas para os carvões em testes de saturação foram 99,9 e 96,1mg fenol/g carvão para os carvões de turfa e madeira, respectivamente.

Beker *et al.* (2010) utilizaram diferentes adsorventes para investigar a influência da matriz carbonácea e métodos de ativação na adsorção de fenol. A capacidade adsortiva encontrada para o carvão comercial de origem betuminosa

(área BET 648,5 m^2/g e concentração de fenol de 25mg/L) foi em torno de 75mg fenol/ g carvão.

Os testes de saturação também foram realizados para ambos os carvões e bisfenol A, A concentração inicial da solução sintética foi de 50 mg/L e a concentração de carvão foi 0,5 g/L.

A Figura 41 mostra os resultados dos ensaios obtidos no teste de saturação com solução sintética de BPA em contato com ambos os carvões.

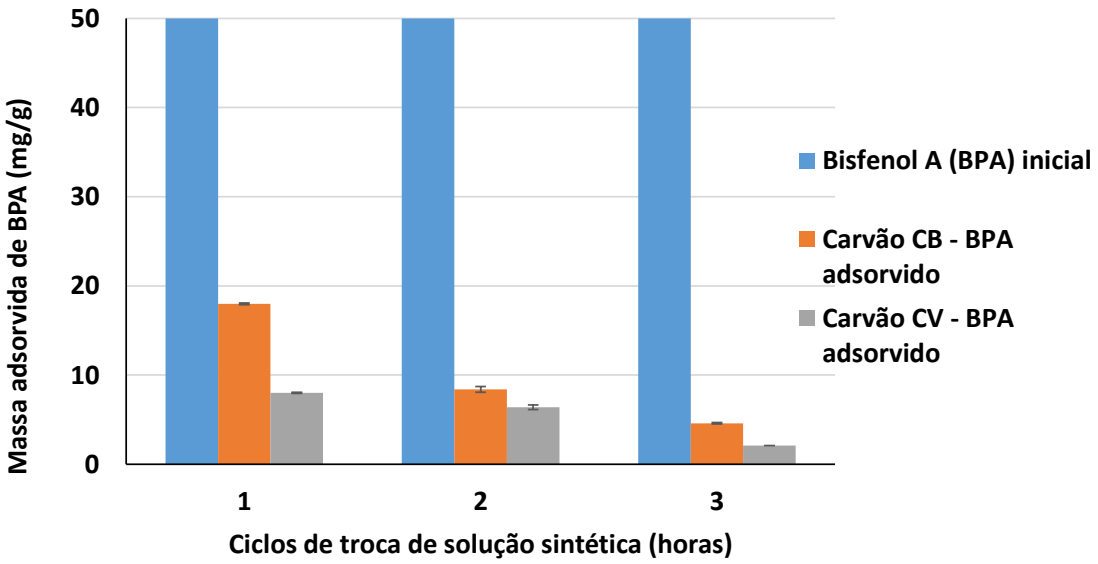


Figura 371. Saturação dos carvões CB e CV com solução sintética de BPA (Carvão = 0,5g/L; BPA inicial = 50mg/L; Volume total = 100mL; Temperatura = 25°C).

O teste para o bisfenol A seguiu a mesma metodologia do teste para o fenol. A partir dos resultados, foi possível verificar que o carvão CB acumulou maior quantidade de massa de BPA após os três ciclos de troca, quando comparado ao carvão CV, as massas de BPA adsorvidas foram em torno de 31,1mg BPA/g carvão e 14,4mg BPA/g carvão para os carvões CB e CV, respectivamente. Estes resultados corroboram com os ensaios de tempo de equilíbrio e isotermas de adsorção, mostrando menos adsorção entre os carvões ou ainda, quando comparado ao fenol.

Tsai *et al.* (2006) calcularam a capacidade adsortiva de carvões vegetal e betuminoso, utilizando a concentração inicial de BPA de 20g/L e de carvão de 0,25mg/L. As massas de BPA acumuladas, para os autores, foram de 78,13 mg/g

para ambos os carvões, valores maiores quando comparados aos valores obtidos neste estudo. Os carvões utilizados pelos autores possuíam área BET bastante próximas, 916 e 1060 m^2/g para os carvões vegetal e betuminoso, respectivamente.

Para os ensaios de dessorção e biorregeneração com carvões saturados, foram utilizadas as mesmas metodologias de saturação deste ensaio.

4.2.5 Teste de Dessorção de fenol e bisfenol adsorvidos em carvões ativados

A Figura 42 ilustra a dessorção do fenol adsorvido nos carvões CB e CV, utilizando a troca de água deionizada nos tempos indicados no gráfico.

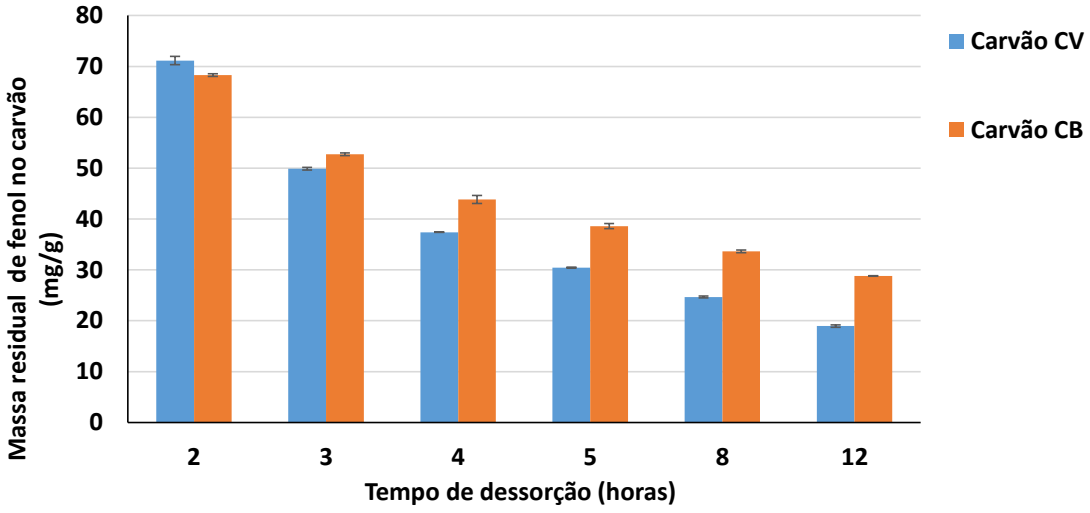


Figura 38. Acompanhamento da dessorção de fenol dos carvões CB e CV (Carvão = 2g/L; CB = 125 mg feno/g carvão; CV = 100mg fenol/ g carvão; Volume total = 100mL), com troca de água deionizada a cada tempo de dessorção.

A partir dos resultados obtidos, é possível observar que durante as primeiras 4 horas é dessorvida a maior massa de fenol que está adsorvida no carvão ativado. A eficiência da dessorção ficou em torno de 87% e 76% para os carvões CB e CV, respectivamente.

Aktas e Çeçen (2006) avaliaram a dessorção de carvões ativados na forma pulverizada e granular e ativados por modos diferentes (termicamente e quimicamente). Eles encontraram valores de eficiência de dessorção para o

carvão ativado granular originário de ativação térmica adsorvido com fenol em torno de 25-29%, enquanto que para o carvão quimicamente ativado foi em torno de 87%.

Assim, o valor de 87% de fenol dessorvido encontrado neste estudo indica que a reversibilidade da adsorção é equivalente ao valor encontrado no trabalho de Aktas e Çeçen (2006), considerando que o carvão CB utilizado no presente trabalho é ativado termicamente,

A Figura 43 apresenta a dessorção do BPA adsorvido nos carvões CB e CV, utilizando a troca de água deionizada nos tempos indicados no gráfico.

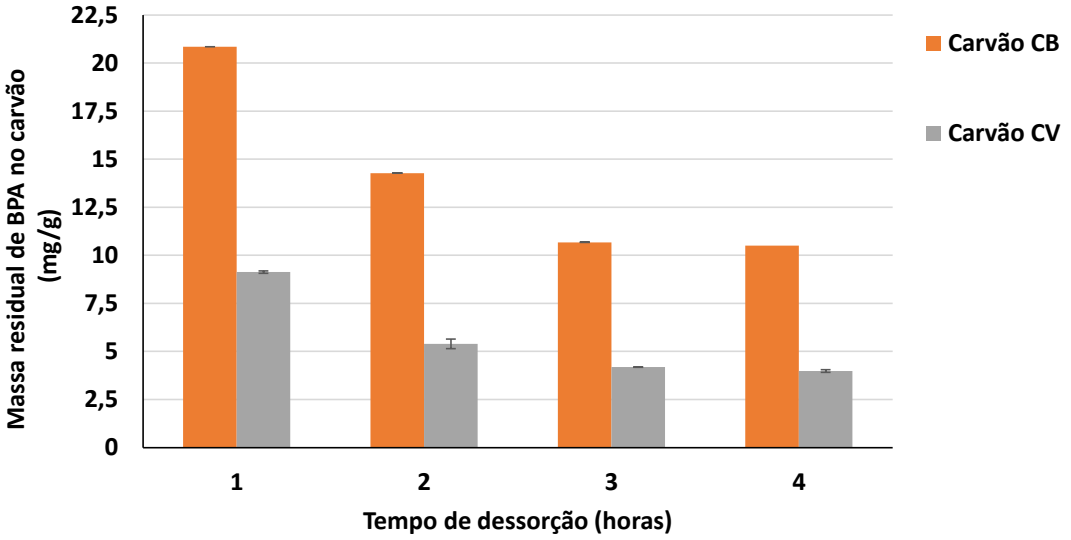


Figura 39. Acompanhamento da dessorção de BPA dos carvões CB e CV (Carvão = 0,25 g/L; CB = 31,1 mg BPA/g carvão; CV = 14,4mg BPA/ g carvão; Volume total = 100mL), com troca de água deionizada a cada tempo de dessorção.

Para o bisfenol A, ambos carvões apresentaram porcentagem de dessorção semelhantes, apesar do CB alcançar maiores valores de adsorção por massa de carvão. A concentração saturada no carvão CB ficou em torno de 31,1mg/g e a a dessorção foi em torno de 65,5% deste valor (20,3mg/g). Enquanto que para o carvão CV, a concentração saturada foi de 14,4 mg/L e a dessorção desta quantidade foi em torno de 70% deste valor (10,2mg/g), como ilustrado na Figura 43.

Estes resultados corroboram para os dados obtidos nos ensaios de tempo de equilíbrio e isotermas de adsorção, onde o desempenho do carvão CB foi maior que o carvão CV.

No entanto, ao se comparar as dessorções entre bisfenol A e fenol, observou-se que o fenol possuiu maior quantidade tanto adsorvida quanto dessorvida, Esta observação pode ser explicada por alguns fatores mencionados anteriormente, tais como a natureza físico-química do fenômeno da adsorção, relacionando a menor dessorção à maior força de interação entre o adsorvente e o adsorvato e entre o adsorvato e o solvente, além da hidrofobicidade dos compostos orgânicos e ao tamanho da molécula em comparação ao tamanho do poro.

O estudo da reversibilidade da adsorção (dessorção) teve por finalidade avaliar a reversibilidade da adsorção, pois este fenômeno segue como uma das etapas mais importantes para verificar o mecanismo de regeneração biológica do carvão que confere maior eficiência aos processos PACT e BAC.

Os dados de adsorção e dessorção auxiliarão no entendimento nos ensaios de biorregeneração e de biodegradação combinado com carvão ativado, mostrados nos itens 5.3.1 e 5.3.2.

4.3 Ensaios Bióticos com fenol e bisfenol A

4.3.1 Aclimatação da biomassa

Para adaptação da biomassa, o monitoramento dos reatores foi realizado por um mês através de análises da concentração residual do composto introduzido (fenol e bisfenol A), DQO e teor de sólidos sedimentáveis em cone de Imhoff (apenas para os reatores adaptado com bisfenol).

A Figura 44 mostra o monitoramento dos reatores alimentados com fenol e com bisfenol A e nutrientes.

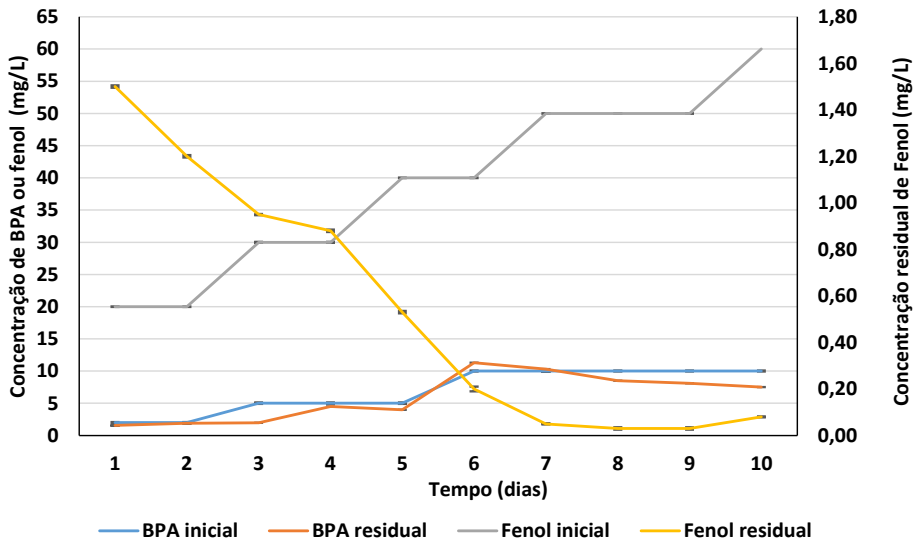


Figura 40. Monitoramento da concentração de fenol e bisfenol em etapa de adaptação da biomassa com efluente contendo fenol e bisfenol A (Volume do reator = 1L; Volume Biomassa = 25% v/v; Solução sintética de bisfenol ou Fenol com nutrientes; Tempo de Batelada = 24 horas).

A Figura 45 mostra o monitoramento da concentração de sólidos sedimentáveis nos reatores alimentados com fenol e bisfenol A e nutrientes.

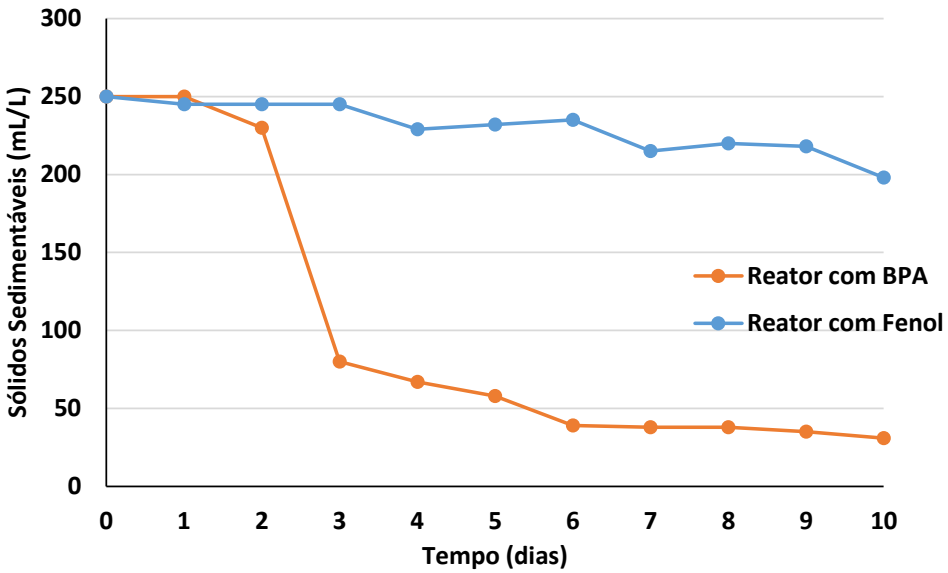


Figura 41. Monitoramento da concentração de sólidos sedimentáveis em cone de Imhoff para adaptação da biomassa às soluções sintéticas de fenol e bisfenol A com nutrientes (Volume do reator = 1L; Volume Biomassa = 25% v/v; Solução sintética de bisfenol ou Fenol com nutrientes; Tempo de Batelada = 24 horas).

A partir dos dados de monitoramento, foi possível verificar que a adaptação da biomassa ao fenol foi realizada com sucesso para o tempo de batelada de 24 horas, já que a concentração residual alcançou concentrações em torno de 0,03 mg/L, com remoção de 99,9%. O fenol é um composto bastante estudado e possui biodegradabilidade elevada a partir de rápida adaptação (AL-KHALID, 2012).

Aktas e Çeçen (2006) relataram elevadas remoções de fenol em reatores biológicos, variando a concentração inicial, no período de 48 horas. Foram investigadas concentrações de alimentação variando entre 160 e 265 mg/L de fenol e obtidas concentrações residuais em torno de 1mg/L de fenol.

Em contrapartida, a aclimatação ao bisfenol A foi bastante difícil, pois houve várias tentativas e a concentração da biomassa era reduzida a cada dia, não havendo uma eficiente remoção. Dessa forma, os resultados mostrados nas Figuras 46 e 47 serve para ilustrar uma de várias tentativas de adaptação. Nestes resultados, foi verificado remoção máxima de 25% após 10 dias de operação, porém não se tem como precisar se o BPA foi removido por adsorção no lodo ou metabolizado.

Chen *et al.* (2014) estudaram a relação entre a biodegradação de bisfenol A e a toxicidade do lodo ativado proveniente de estações de tratamento de esgoto. Os autores concluíram que a concentração inicial de BPA (entre 2,5 – 20mg/L) e a etapa de adsorção do composto no floco microbiano causa toxicidade, que reverbera através das substâncias poliméricas extracelulares e na parte interior do floco. Em ensaios em batelada de 12 horas, a concentração inicial aumentou a toxicidade ao lodo nas primeiras 8 horas, indicando que durante este tempo houve produção de substâncias tóxicas. E então, a biodegradação do BPA exige tempo grande de adaptação e controle da produção dos intermediários,

Zhao *et al*. (2008) estudaram a sorção em flocos microbianos e a biodegradação do bisfenol A por lodo ativado proveniente de estação de tratamento de esgoto municipal. A partir dos dados obtidos, concluíram que a sorção do bisfenol no floco esterilizado, como primeira etapa da biodegradação, foi de 81% da concentração inicial (20µg/L) em 15 minutos e a remoção de bisfenol após 5 horas de tempo de contato não ultrapassou 50%.

O monitoramento do teor de sólidos sedimentáveis corrobora para a discussão sobre a difícil degradação do BPA, A partir da Figura 45, foi possível

observar que a concentração de biomassa reduz significativamente nos dez dias de experimento, Assim, inferiu-se que a biodegradação inicial do BPA pode ter resultado em toxicidade para a biomassa.

Diante dos resultados apresentados, foi verificada dificuldade de adaptação da biomassa ao BPA e a baixa eficiência do sistema biológico em degradar o composto. Assim, tentou-se avaliar a degradação cometabólica utilizando o fenol como fonte de carbono e energia para as células.

4.3.2 Ensaios de Biodegradação combinado com carvão ativado

Nestes ensaios foram verificadas a degradação biológica e a biodegradação com a adsorção simultaneamente. Os resultados serão discutidos inicialmente para o fenol e em seguida para o bisfenol A.

As Figuras 46 e 47 ilustram os resultados obtidos nos ensaios realizados para remoção de fenol e DQO solúvel nos reatores LA (contendo apenas biomassa), Carvão CB + LA (carvão com biomassa) e Carvão CV + LA (carvão CV com biomassa).

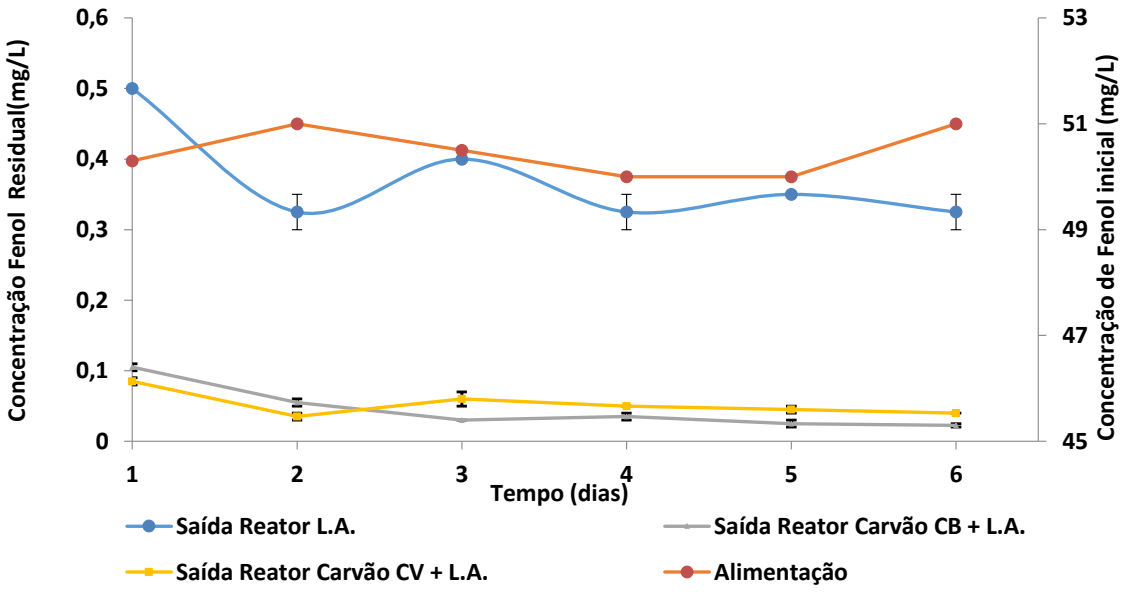


Figura 42. Monitoramento de Fenol residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com fenol em reator batelada sequencial (Fenol = 50mg/L; Carvão = 2g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

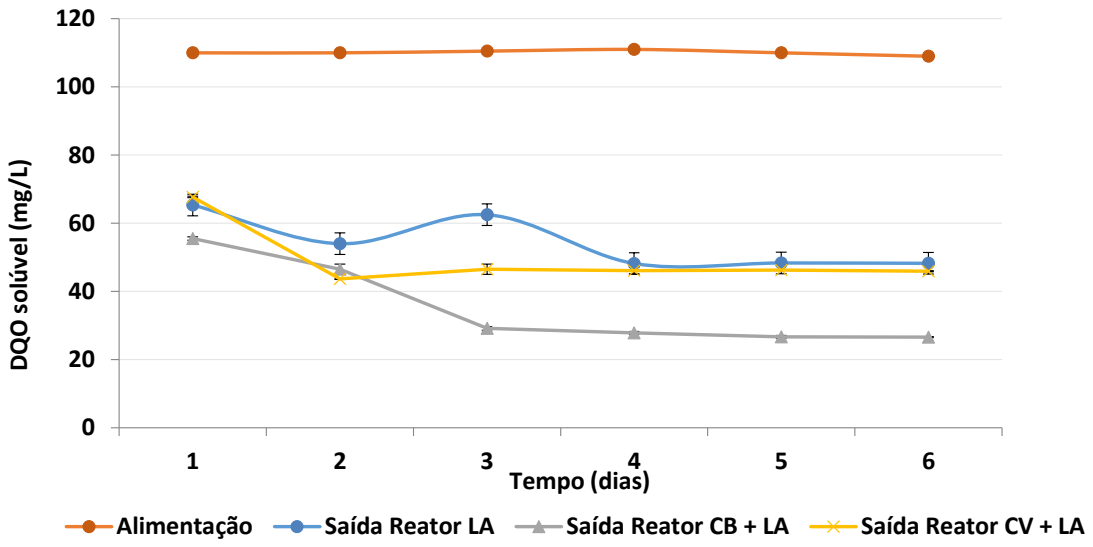


Figura 43. Monitoramento de DQO residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com fenol em reator batelada sequencial (Fenol = 50mg/L; Carvão = 2g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Carvão = 2g/L; Tempo de batelada = 24 h).

Os dados obtidos para remoção de fenol mostraram que o reator LA apresentou valores baixos para o fenol residual, mas os reatores onde ocorreram os processos de biodegradação e adsorção combinados apresentaram melhores resultados quando comparados ao reator contendo apenas biomassa.

Estes resultados estão em acordo com Machado (2010) que estudou o sistema PACT® para remoção de matéria orgânica de efluentes de refinaria de petróleo. Os dados obtidos permitiram concluir que a adição de carvão ativado em pó melhora a eficiência do sistema na remoção de fenol, passando de 100mg/L para 0,2mg/L, enquanto que no sistema contendo apenas lodos ativados a remoção alcançou apenas 50%. Foram utilizados neste estudo carvões de origem vegetal e betuminosa, sendo este último o que apresentou a maior eficiência também em choques de carga.

A Figura 47 mostra que embora a DQO tenha atingido 50% de remoção, o sistema com pior desempenho foi o reator contendo apenas biomassa (LA) quando comparado aos reatores contendo biomassa e carvão. Através dos dados, observou-se que o máximo da remoção de fenol ocorreu a partir do 3º dia

de operação. A DQO residual apresentada nos gráficos corresponde a concentração residual de fenol junto dos produtos de metabolismo celular.

A adição de carvão aos reatores biológicos aumentou a remoção da DQO solúvel, principalmente para o reator contendo o carvão CB onde a remoção máxima foi de 76%, pois o material provavelmente consegue também remover os produtos de metabolismo celular em solução. Já o reator contendo carvão CV também apresentou resultados melhores de remoção até o 4º dia de operação, pois após disso o resultado praticamente foi o mesmo do reator contendo apenas biomassa.

Estes resultados corroboram com os dados de adsorção e monitoramento de reatores biológicos apresentados anteriormente. A presença do carvão nos sistemas pode reduzir a toxicidade do fenol no tempo inicial da operação do reator, ocorrendo adsorção antes da biodegradação pois como discutido anteriormente, a adsorção ocorre em um tempo menor do que a adaptação da biomassa ao lodo.

As Figuras 48 e 49 ilustram os resultados obtidos para remoção de BPA e DQO nos ensaios realizados com BPA e biomassa não adaptada ao fenol com tempo de batelada de 24 horas. Neste ensaio, foram adicionados dois reatores contendo apenas carvão.

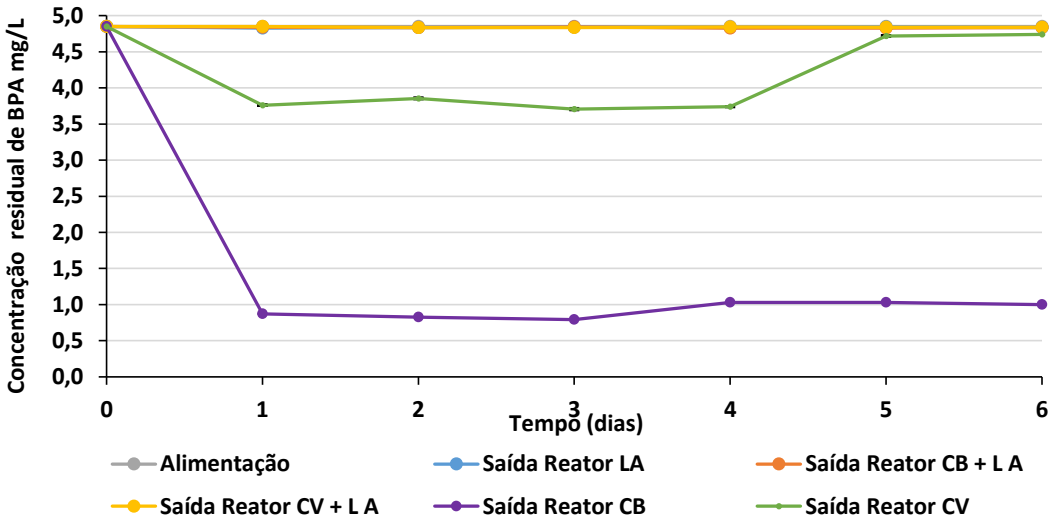


Figura 44. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

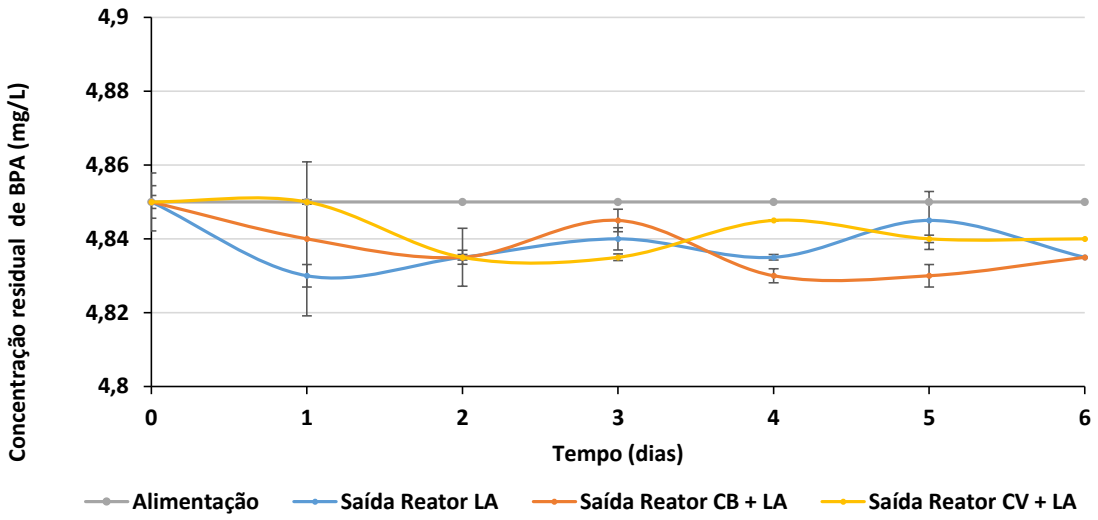


Figura 45. Detalhamento do monitoramento de BPA nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

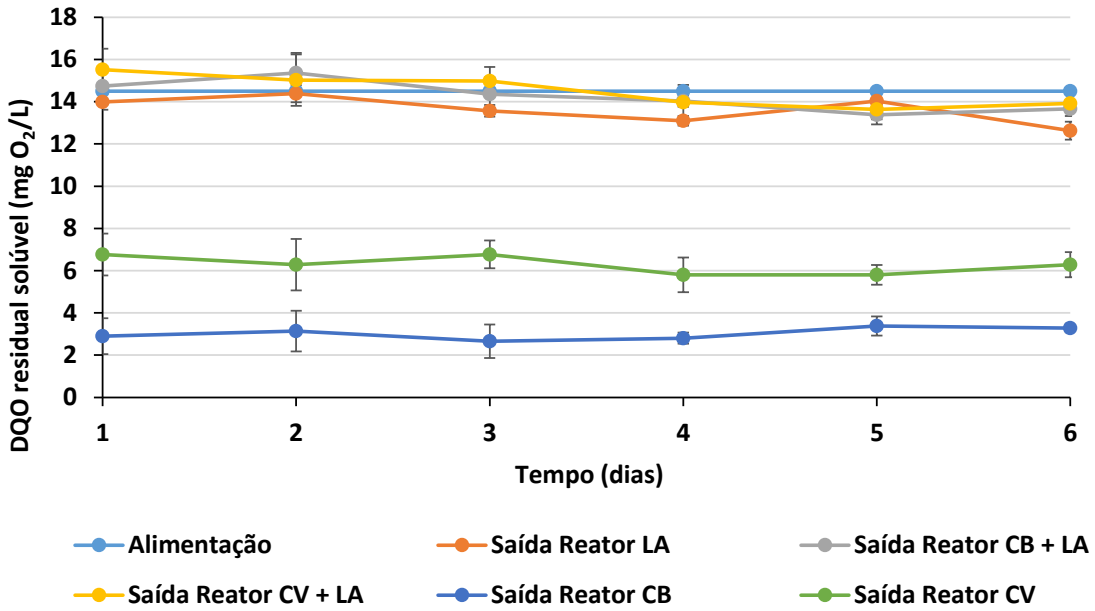


Figura 46. Monitoramento de DQO solúvel nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol

(BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

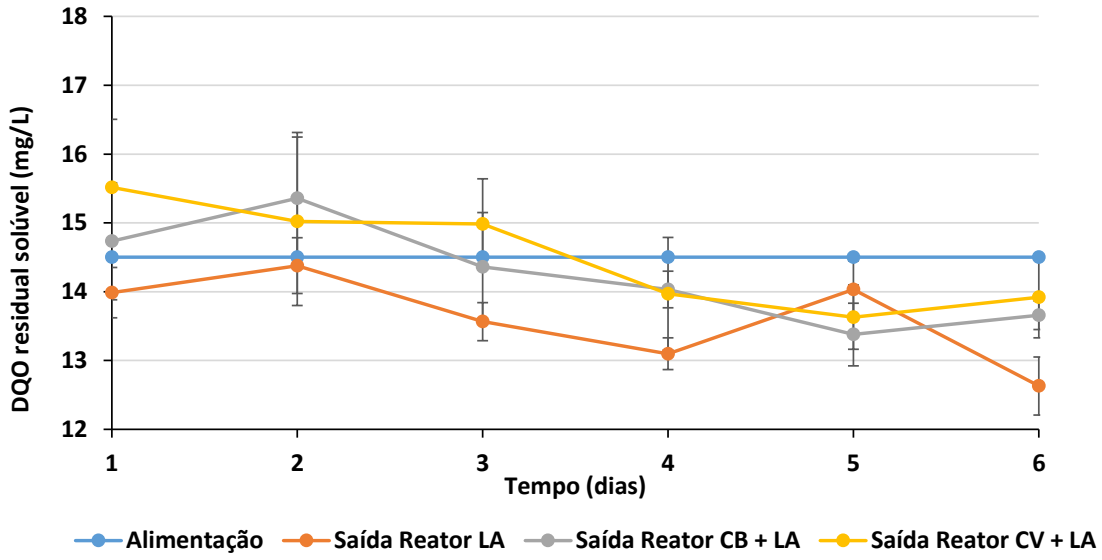


Figura 47. Detalhamento do monitoramento de DQO solúvel nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não-adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

Os resultados obtidos para a concentração residual de BPA nos sistemas mostraram que não houve redução significativa do composto em todos os sistemas contendo biomassa. O contato entre o composto e a biomassa pode gerar toxicidade, através da sorção no floco microbiano, reduzindo a eficiência de remoção de BPA. Além disso, a biodegradação do BPA nestes sistemas pode ter resultado em metabólitos de alta toxicidade ao sistema biológico e qualquer remoção fica relacionada apenas à adsorção.

Apenas o reator contendo carvão CB apresentou eficiência de remoção mais elevada para o BPA, enquanto que o reator CV apresentou redução da concentração de BPA até o 4º dia de ensaio, após este tempo praticamente não houve remoção. De acordo com os resultados de adsorção discutidos anteriormente, possivelmente esta redução na remoção de BPA pelo carvão CV deve-se a saturação de seus poros.

De acordo com os resultados para a baixa remoção de BPA nos sistemas, o mesmo ensaio foi realizado com o tempo de batelada sequencial de 72 horas, utilizando o mesmo tipo de biomassa.

As Figuras 52 e 53 ilustram os resultados obtidos para remoção de BPA e DQO nos ensaios realizados com BPA e biomassa não adaptada ao fenol com tempo de batelada de 72 horas.

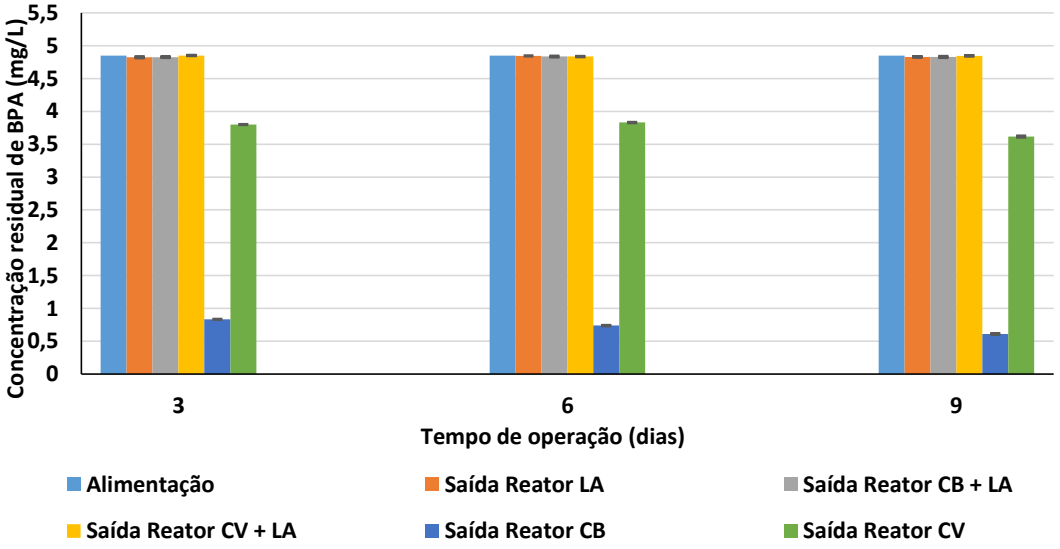


Figura 48. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas).

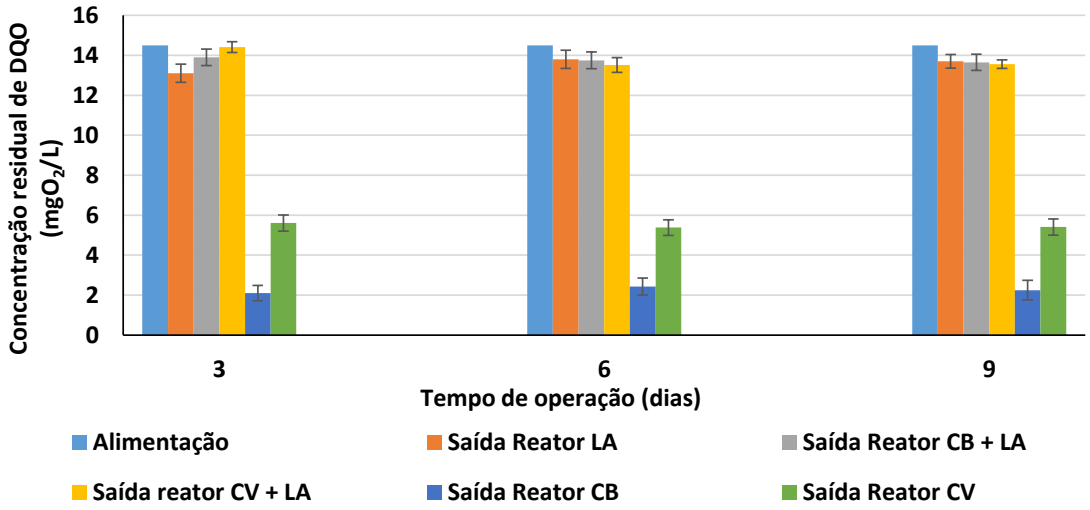


Figura 49. Monitoramento de DQO solúvel nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa não adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas).

Os resultados de concentração residual de BPA mostraram que não houve remoção de BPA para todos os sistemas contendo biomassa, Apenas os sistemas contendo carvão apresentaram remoções, sobretudo o sistema com carvão CB que apresentou em torno de 85 % de remoção.

A partir dos gráficos, foi possível observar que a DQO residual dos sistemas contendo biomassa e carvão apresentaram valores muito semelhantes, com reduzida ou nenhuma remoção de BPA, dependendo do tempo de ensaio. Apenas os reatores contendo carvão ativado apresentaram remoções significativas, como esperado após os testes de adsorção. E o carvão CB mais uma vez se destacou pela eficiência na remoção de matéria orgânica, conforme os resultados anteriores de adsorção.

Diante dos dados obtidos, foram realizados novos ensaios de biodegradação e adsorção simultâneos com BPA utilizando biomassa adaptada ao fenol, para os tempos de batelada sequencial de 24 horas e 72 horas, a fim de investigar a influência da adaptação da biomassa na remoção de bisfenol A.

As Figuras 54 e 55 ilustram os resultados obtidos para remoção de BPA e DQO nos ensaios realizados com BPA e biomassa adaptada ao fenol com tempo de batelada de 24 horas.

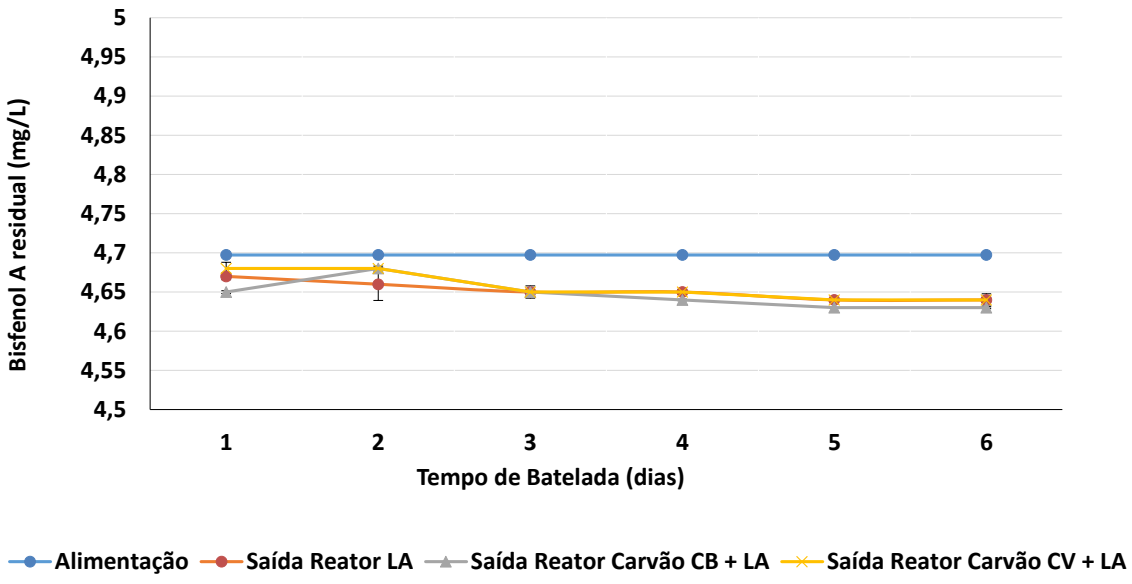


Figura 50. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

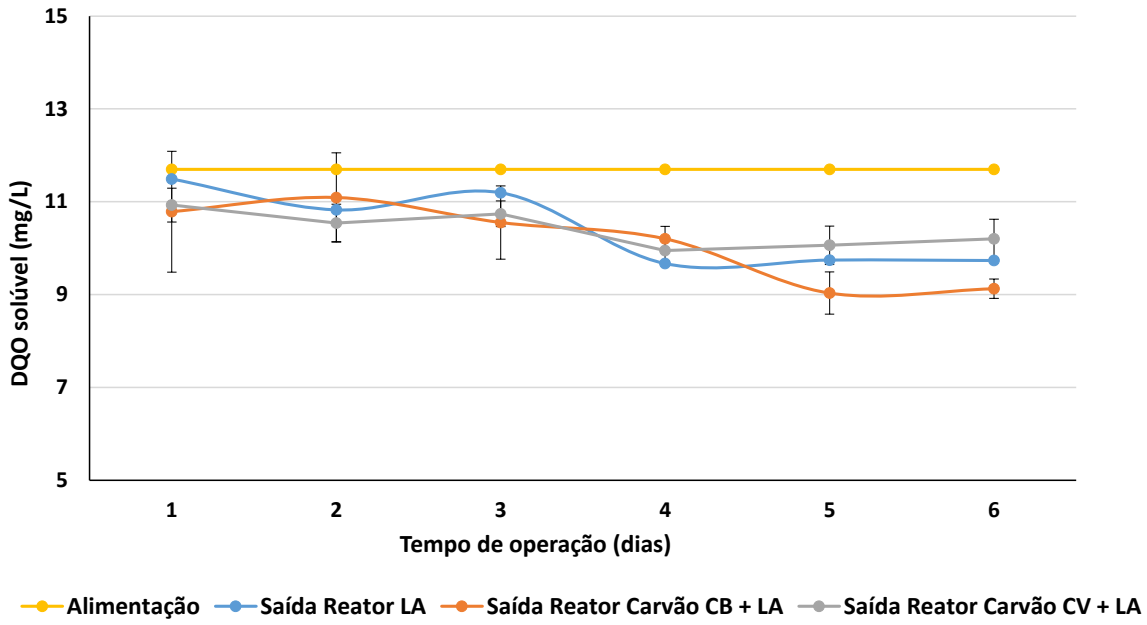


Figura 51. Monitoramento de DQO solúvel residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 24 horas).

Para os ensaios com tempo de 24 horas houve pequena remoção de bisfenol A. A concentração residual de BPA nos reatores LA e CV com biomassa, a partir do 3º dia de ensaio, apresentaram os mesmos resultados. No entanto, o reator CB com biomassa apresentou valor residual um pouco menor do que os dois sistemas (4,63mg/L).

A DQO praticamente não apresentou redução no reator contendo apenas biomassa. Os reatores contendo carvão ativado junto à biomassa apresentaram valores menores de DQO residual quando comparados ao reator LA. A partir do 3º dia de ensaio, o reator com carvão CB e biomassa apresentou a maior remoção de DQO, em torno de 24%.

Adicionalmente, a adsorção é provavelmente o mecanismo inicial quando os processos de degradação biológica e adsorção ocorrem simultaneamente, pois o carvão CB apresentou, mesmo que com pequenas diferenças, resultados um pouco melhores do que os outros sistemas, que possuíam a mesma quantidade de biomassa. Assim como nos ensaios de adsorção, sistemas com o carvão CB apresentou maior taxa de adsorção de BPA quando comparado ao carvão CV.

De acordo com Michałowicz (2014), dependendo do tipo de microrganismo utilizado para degradar o bisfenol A, pode haver produção de metabólitos tóxicos. Na literatura, em geral, a biodegradação do composto alcança grandes porcentagens quando são utilizadas cepas específicas de biomassa (KANG e KONDO,2002; OSHIMAN et al.,2007; YAMANAKA et al.,2006). Então, é necessário considerar a produção de intermediários resultantes da biodegradação que podem provocar toxicidade à biomassa e seu baixo desempenho durante a operação dos reatores.

As Figuras 56 e 57 ilustram os resultados obtidos para remoção de BPA e DQO nos ensaios realizados com BPA e biomassa adaptada ao fenol com tempo de batelada de 72 horas.

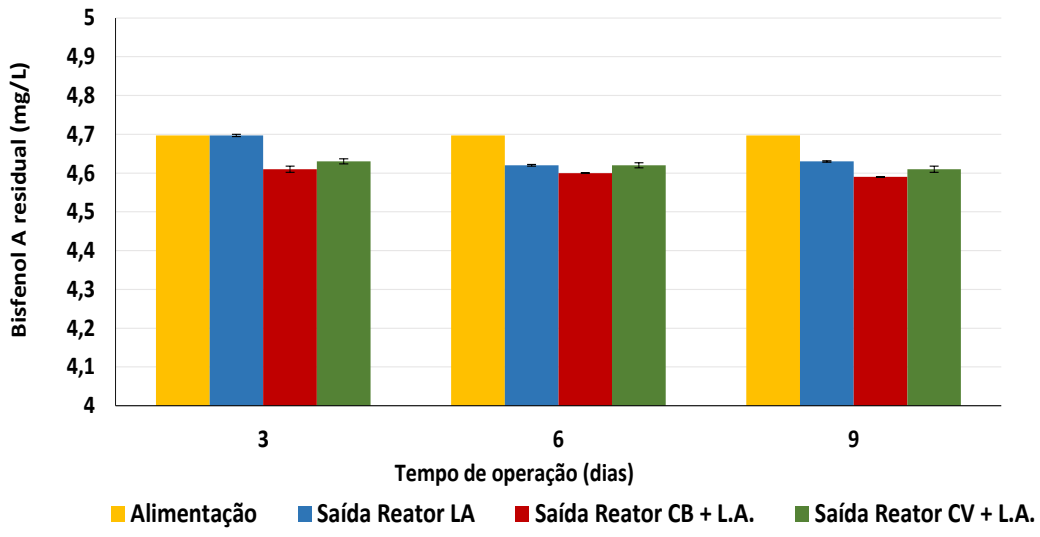


Figura 52. Monitoramento de BPA residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas).

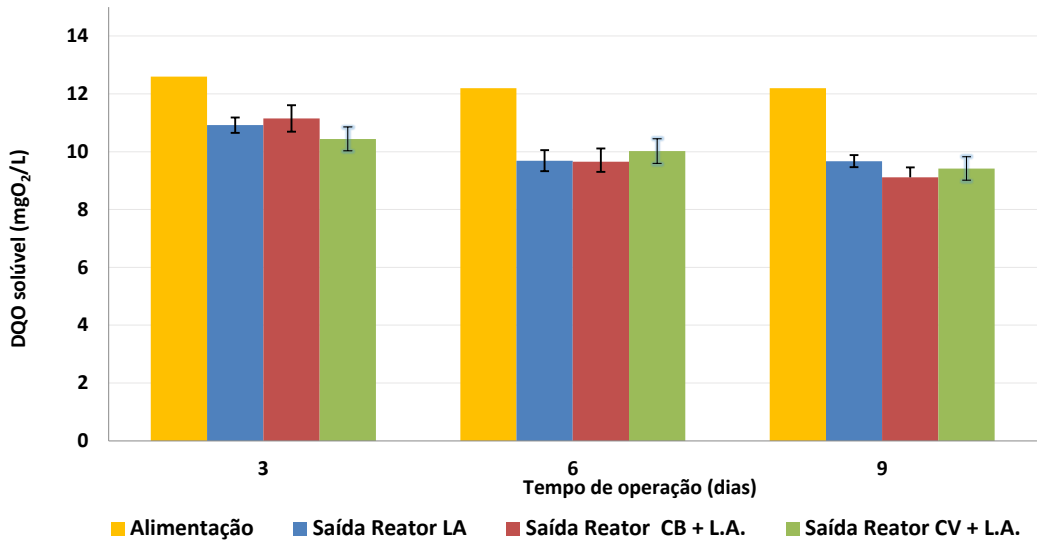


Figura 53. Monitoramento de DQO solúvel residual nos ensaios de biodegradação e degradação-adsorção simultâneos com bisfenol A com biomassa adaptada ao fenol (BPA = 5mg/L; Carvão = 0,5g/L; Volume total = 1L; Volume de biomassa = 250mL; Tempo de batelada = 72 horas).

Os resultados de monitoramento do BPA e da DQO ilustrados nas Figuras 54 a 57 mostraram que tanto nos ensaios em batelada de 24 horas quanto nos ensaios de 72 horas, houve reduzidas eficiências de remoção. A partir do 3º dia de todos os ensaios, as concentrações residuais diminuíram. Para o tempo de 72 horas, o resultado com melhor remoção foi o sistema contendo carvão CB e biomassa (28%). No entanto, durante o tempo total do ensaio, as remoções de DQO dos sistemas com e sem carvão foram muito próximas, na média de 21,5%.

A remoção de BPA com o tempo de batelada de 72 horas com biomassa não adaptada quando comparada ao mesmo ensaio com biomassa adaptada ao fenol mostrou diferença na eficiência dos sistemas, com maior redução para o ensaio com biomassa adaptada.

Os resultados para DQO residual no tempo de 24 horas são próximos aos valores encontrados para a mesma remoção no tempo de 72 horas. Em contrapartida, quando comparou-se as remoções utilizando o tempo de 72 horas, o percentual de remoção de DQO foi menor quando utilizou-se biomassa não-adaptada (17%) em relação a biomassa adaptada ao fenol (24%). Já os reatores contendo apenas carvão continuaram apresentando os melhores resultados,

foram encontrados os valores de remoção de DQO de 77,3% e 57% para os carvões CB e CV, respectivamente.

A partir destes resultados, foi possível inferir que a adsorção foi o mecanismo principal para a remoção do BPA nos sistemas. Adicionalmente, nos ensaios com biomassa adaptada e não-adaptada junto ao carvão para a remoção de BPA, no tempo de 72 horas, foi possível verificar que houve redução na concentração residual do BPA. Assim, quando comparou-se para o mesmo ensaio os tempos de 24 e 72 horas, não foi possível notar resultados significativos nos sistemas contendo carvão e biomassa. No entanto, quando foram comparados os resultados dos ensaios utilizando biomassas de diferentes adaptações, no mesmo tempo de 72 horas, foi possível observar o efeito dos processos combinados.

A presença do fenol na adaptação da biomassa tem a função de atuar como substrato de crescimento e estimular a produção de enzimas ou cofatores que auxiliam na degradação de substratos de não-crescimento (TRAN *et al*., 2013). De acordo com os resultados, mesmo o fato da biomassa adaptada ao fenol apresentar diferença de resultado na remoção do bisfenol (3%) quando comparada a biomassa não-adaptada (sem remoção), não houve diferença significativa na eficiência dos sistemas.

Tobajas *et al*. (2012) estudaram a biodegradação cometabólica do 4-clorofenol, adaptando a biomassa com fenol como fonte de carbono e energia. Eles encontraram que sem a presença do fenol, a remoção máxima de 4-clorofenol do meio alcançou 17%. Na adição de fenol, a remoção do composto foi total em 10 horas de experimento.

Embora o cometabolismo seja um mecanismo para otimizar a remoção de poluentes persistentes e de difícil biodegradabilidade como o BPA, foi possível concluir a partir destes ensaios que reatores contendo carvão e biomassa para ocorrência de adsorção e degradação simultaneamente não seria a tecnologia mais adequada de tratamento de efluentes contendo BPA.

Adicionalmente, a utilização de processos que combinem degradação biológica e adsorção necessitam da alta biodegradabilidade do composto a ser tratado, pois como observado nestes ensaios, o uso de biomassa e carvão possui menor eficiência quando comparados apenas à adsorção.

A Tabela 23 mostra o detalhamento dos resultados obtidos nos ensaios de biodegradação e adsorção simultâneos obtidos para o bisfenol A.

Tabela 23. Detalhamento dos resultados obtidos nos ensaios de degradação biológica e adsorção simultâneos para o bisfenol A.

Reatores	Biomassa Adaptada		Biomassa não adaptada		Biomassa Adaptada		Biomassa não adaptada	
	Remoção de BPA	Remoção de DQO	Remoção de BPA	Remoção de DQO	Remoção de BPA	Remoção de DQO	Remoção de BPA	Remoção de DQO
LA	1,2%	17%	0,21%	10%	1,7%	23%	0,41%	5,5%
CB + LA	1,5%	23%	0,41%	6%	2,4%	28%	0,61%	5,9%
CV + LA	1,2%	15%	0,21%	4%	1,9%	25%	0,21%	6,8%
TEMPO DE BATELADA = 24 HORAS					TEMPO DE BATELADA = 72 HORAS			

4.3.3 Ensaios de Biorregeneração

4.3.1.1 Ensaios com Fenol

Nestes ensaios foram realizadas as etapas sequenciais de saturação do carvão ativado, dessorção (com e sem biomassa) e readsorção. Essa etapa teve como objetivo avaliar a capacidade de readsorção de fenol ou BPA no carvão ativado, utilizando como mecanismo a dessorção e metabolização na presença de biomassa.

Para o fenol foi utilizado o tempo de 16 horas de dessorção/metabolização e tempos de readsorção de 8 horas para o carvão CB e 12 horas para o carvão CV. Os ensaios sem biomassa (CB4, CB5, CV4 e CV5) foram utilizados como parâmetro de comparação para a influência da presença da biomassa no sistema.

As Figuras 58 ilustra os resultados obtidos nos ensaios com o fenol.

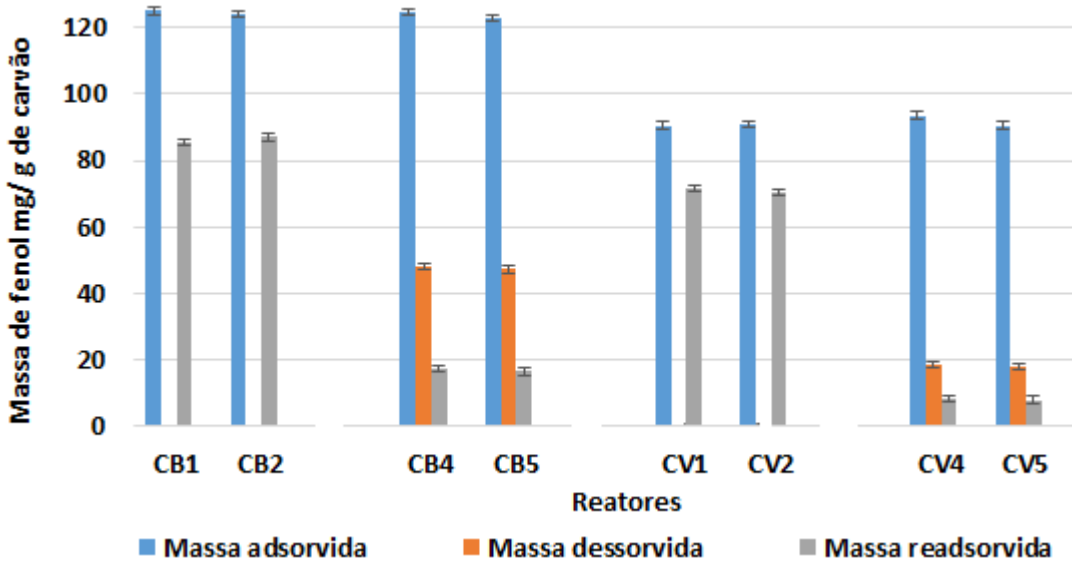


Figura 54. Ensaios de biorregeneração com carvão saturado com fenol e tempo de dessorção/metabolização de 16 horas.
(Carvões CB e CV = 2g/L; volume da biomassa = 20%v/v; volume total = 300mL). Reatores: CB1 e CB2 – reatores com carvão CB e dessorção com biomassa; CB4 e CB5 - reatores com carvão CB e dessorção sem biomassa; CV1 e CV2 - Reatores com carvão CV e dessorção com biomassa; CV4 e CV5 – Reatores com carvão CV e dessorção sem biomassa.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que a massa adsorvida de fenol para o carvão CB foi maior que para o carvão CV, assim como a massa dessorvida, mostrada nos reatores CB4 e CB5 comparados aos reatores CV4 e CV5. Este fato corrobora com os testes iniciais de adsorção realizados. O fenol apresentou uma grande capacidade para ser adsorvido e dessorvido nestes carvões.

A Figura 59 apresenta os dados de porcentagem de biorregeneração do carvão, baseada na readsorção de fenol após os estudos de dessorção.

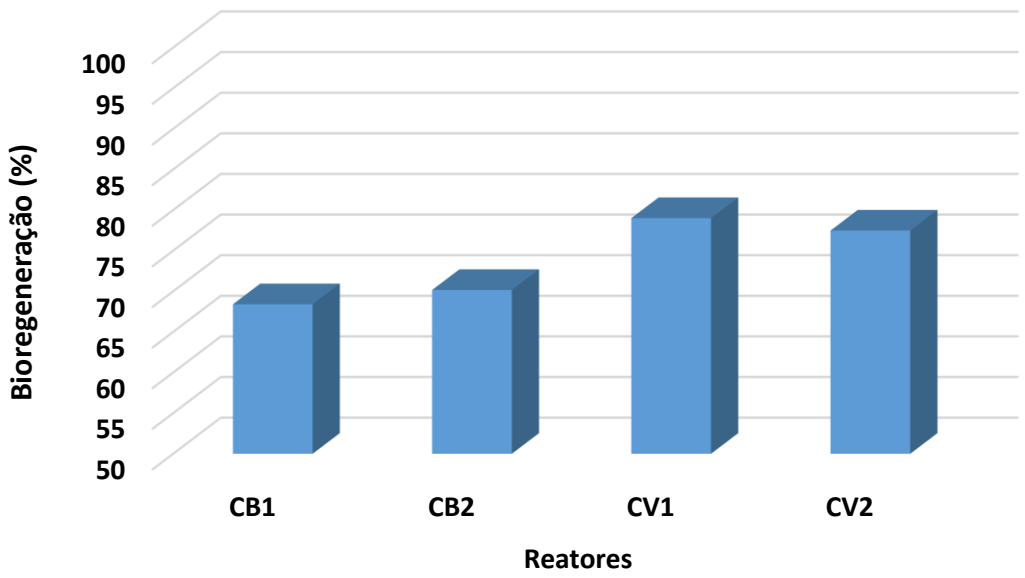


Figura 55. Porcentagem de biorregeneração do carvão ativado saturado com fenol.

A Figura 59 com os percentuais da biorregeneração corrobora com os resultados de readsorção de fenol para os carvões. Os resultados mostraram que o carvão CV possui maior capacidade percentual de biorregeneração do que o carvão CB, com valores entre 75-80% e 65-70%, respectivamente.

Aktas e Çeçen (2006) investigaram o efeito do tipo de ativação na adsorção e dessorção de fenol de carvões ativados por métodos térmicos e químicos. Assim como neste estudo, os autores encontraram maiores capacidades adsortivas para o carvão ativado termicamente (50,9%) quando comparado ao carvão ativado quimicamente (32%), atribuindo este resultado ao método de ativação térmico que resulta em menor quantidade de grupos funcionais ácidos na superfície, tais como grupos oxigenados e afetam menos as características de polaridade ou hidrofobicidade e cargas superficiais no adsorvente.

Aktas e Çeçen (2007) compararam os mesmos carvões para a adsorção de 2-clorofenol e encontraram eficiências de adsorção maiores também para o carvão ativado termicamente (74,5%) quando comparado ao carvão ativado quimicamente (66%).

A grande quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão podem reduzir as adsorções de fenol devido a adsorção de água nestes grupos (AHNERT *et al.*, 2003).

A análise de infravermelho dos carvões mostrou que o carvão CV possui uma quantidade maior de grupos ácidos, pois foi verificado pico referente a presença de carboxilatos.

Nos sistemas onde houve a etapa de dessorção biótica (com biomassa e nutrientes), a quantidade de massa de fenol encontrada na solução foi muito pequena quando comparada ao sistema abiótico e difícil de ser quantificada por métodos analíticos. A presença da biomassa no sistema pode ter corroborado para a degradação do fenol dessorvido no meio, resultando na liberação de sítios para adsorção. Assim, a capacidade de readsorção dos carvões mostrou-se maior para aqueles sistemas onde houve presença da biomassa na etapa de dessorção (CB1, CB2, CV1 e CV2).

Aktas e Çeçen (2007) em seu trabalho de revisão sobre os mecanismos de biorregeneração sugeriram que este processo ocorre por duas rotas principais: através da dessorção por gradiente de concentração entre o adsorvente e o seio da solução ou devido a reações exoenzimáticas nos poros do carvão.

A adsorção do fenol ocorre em sua maior parte nos microporos dos carvões, pois é um composto de baixa massa molar (XIAOJIAN et al., 1991). Então, o mecanismo preferencial de biorregeneração ocorrido nestes carvões provavelmente não foram as reações exoenzimáticas, pois elas ocorrem em meso e macroporos devido ao tamanho médio dos monômeros enzimáticos que possuem entre 31 – 44 A° (XIAOJIAN *et al.*, 1991).

Assim, inferiu-se que a biorregeneração dos carvões ocorreu por gradiente de concentração, pois além do fenol possuir biodegradabilidade elevada ao ser dessorvido sendo rapidamente biotransformado, os carvões possuem capacidade de reversibilidade de adsorção, corroborando para este tipo de mecanismo.

Assim como neste estudo, Aktas e Çeçen (2006) encontraram maiores porcentagens de biorregeneração para o carvão ativado quimicamente (84,8%) quando comparado ao carvão ativado termicamente (66,6%), atribuindo este fato a capacidade de dessorção de ambos os carvões.

4.3.1.2 Ensaios com Bisfenol A

Neste ensaio foram utilizadas as mesmas condições dos reatores do ensaio com fenol, com 16 horas e 24 horas de dessorção e biomassa adaptada ao fenol.

A Figura 60 ilustra os resultados obtidos nos ensaios com BPA com 16 horas de dessorção.

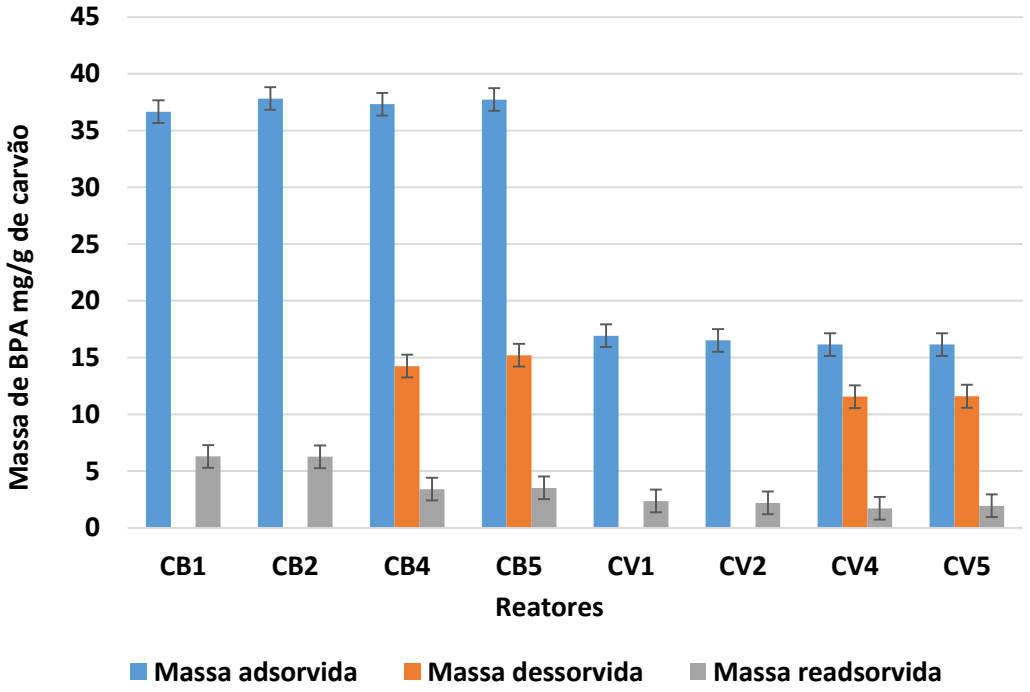


Figura 56. Ensaios de biorregeneração com carvão saturado com BPA e tempo de dessorção/metabolização de 16 horas.
(Carvões CB e CV = 0,5 g/L; volume da biomassa = 20%v/v; volume total = 300mL). Reatores: CB1 e CB2 – reatores com carvão CB e dessorção com biomassa; CB4 e CB5 - reatores com carvão CB e dessorção sem biomassa; CV1 e CV2 - Reatores com carvão CV e dessorção com biomassa; CV4 e CV5 – Reatores com carvão CV e dessorção sem biomassa.

A Figura 61 apresenta os resultados percentuais de biorregeneração baseados na readsorção de BPA.

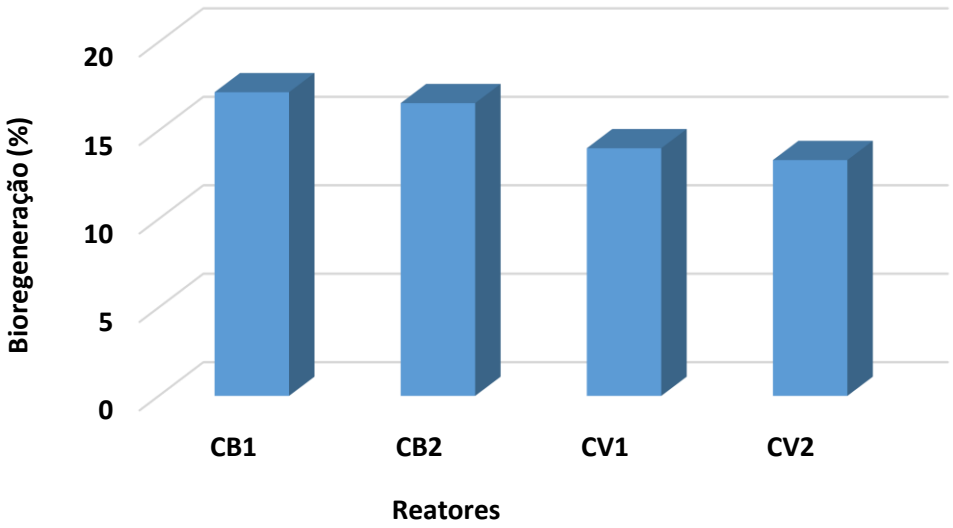


Figura 57. Porcentagem de biorregeneração do carvão ativado saturado com Bisfenol A para o tempo de dessorção/metabolização de 16 horas.

O carvão CB possui capacidade de adsorção de BPA maior que o CV, resultado de suas características de porosidade e hidrofobicidade como já discutidas para as isotermas de adsorção.

Nos reatores com dessorção abiótica (CB4, CB5, CV4 e CV5), as maiores quantidades de massa dessorvida foram para os reatores CB4 e CB5. Estes resultados mostraram que a capacidade de dessorção pode estar relacionada ao tipo de adsorção, que pode ser fisiossorção, onde a interação adsorvato-adsorvente é mais fraca, dessorvendo mais facilmente o BPA ou fisiossorção, onde as interações de Van Der Waals ou ligações de hidrogênio estão bem estabelecidas, reduzindo a adsorção do composto. O carvão CV, como mostrado na análise de infravermelho, possui mais grupos ácidos que dificultam a sua adsorção. Em contrapartida, a pequena quantidade adsorvida interage através das suas hidroxilas com os grupos funcionais de superfície, resultando em estáveis interações (ZHANG et al., 2013).

Assim, para os reatores que realizaram a dessorção abiótica, os melhores resultados de readsorção de BPA foram encontrados para os reatores CB. No entanto, vale ressaltar que as proporções de massas readsorvidas são menores (9% e 11%) quando comparadas as massas dessorvidas (40% e 71%) para os carvões CB e CV, respectivamente.

Nos reatores com dessorção biótica, os melhores resultados de massas readsorvidas de BPA foi para os reatores CB1 e CB2 quando comparados aos reatores CV1 e CV2, onde ocorreu a dessorção biótica durante 16 horas, e também quando comparados a todos os outros reatores. Estes resultados provavelmente são consequência da melhor dessorção do carvão CB, que dessorve o composto para o meio e resulta na sua biodegradação. O fato do BPA ser inicialmente adsorvido no carvão, pode tornar a sua biodegradabilidade um pouco melhor quando comparada aos ensaios realizados de adsorção e biodegradação simultâneos devido a menor toxicidade da biomassa (CHEN *et al*., 2014; ZHAO *et al*., 2008).

Os melhores resultados encontrados para biorregeneração dos carvões saturado com BPA foram para os reatores CB1 e CB2, com média de 16,5%, quando comparados aos reatores CV1 e CV2, com média de 13%. Estes resultados, junto das dessorções abióticas, mostraram que o provável mecanismo envolvido na biorregeneração foi através do gradiente de concentração entre o carvão e a solução.

No entanto, os níveis de biorregeneração para os carvões são bem pequenos quando comparados aos carvões saturados com fenol, possivelmente devido a baixa biodegradabilidade do BPA. Aktas e Çeçen (2007) discutiram sobre os fatores que afetam a biorregeneração de materiais adsorventes, dentre eles estão a biodegradabilidade, as propriedades físicas e biológicas do substrato e o tempo de contato entre o carvão e o substrato. Portanto, como o bisfenol é um composto de maior complexidade, a biorregeneração pode ter sido afetada por estes fatores.

Foram realizados outros ensaios com BPA utilizando as mesmas condições de saturação e readsorção, apenas com modificação no tempo de dessorção que foi de 24 horas e biomassa adaptada ao fenol. A Figura 62 ilustra os resultados obtidos para o BPA com tempo de dessorção de 24 horas.

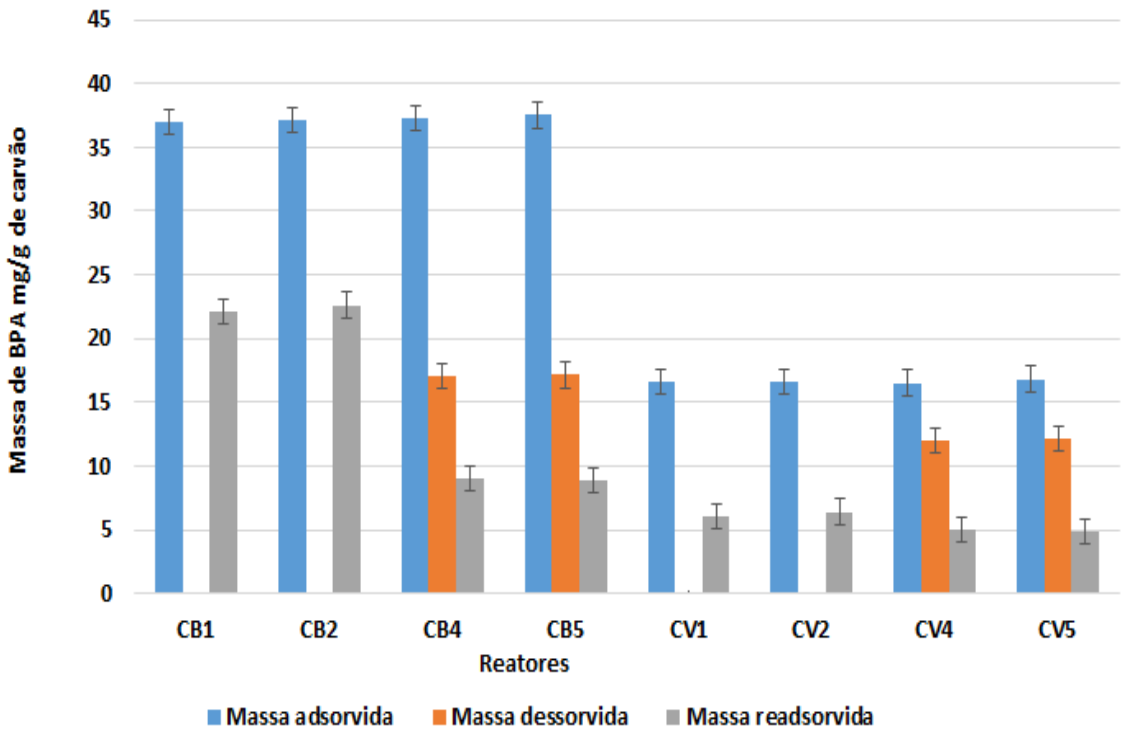


Figura 58. Ensaios de biorregeneração com carvão saturado com BPA e tempo de dessorção/metabolização de 24 horas.
(Carvões CB e CV = 0,5 g/L; volume da biomassa = 20%v/v; volume total = 300mL). (Reatores: CB1 e CB2 – reatores com carvão CB e dessorção com biomassa; CB4 e CB5 - reatores com carvão CB e dessorção sem biomassa; CV1 e CV2 - Reatores com carvão CV e dessorção com biomassa; CV4 e CV5 – Reatores com carvão CV e dessorção sem biomassa).

A Figura 63 apresenta os resultados percentuais de biorregeneração baseados na readsorção de BPA.

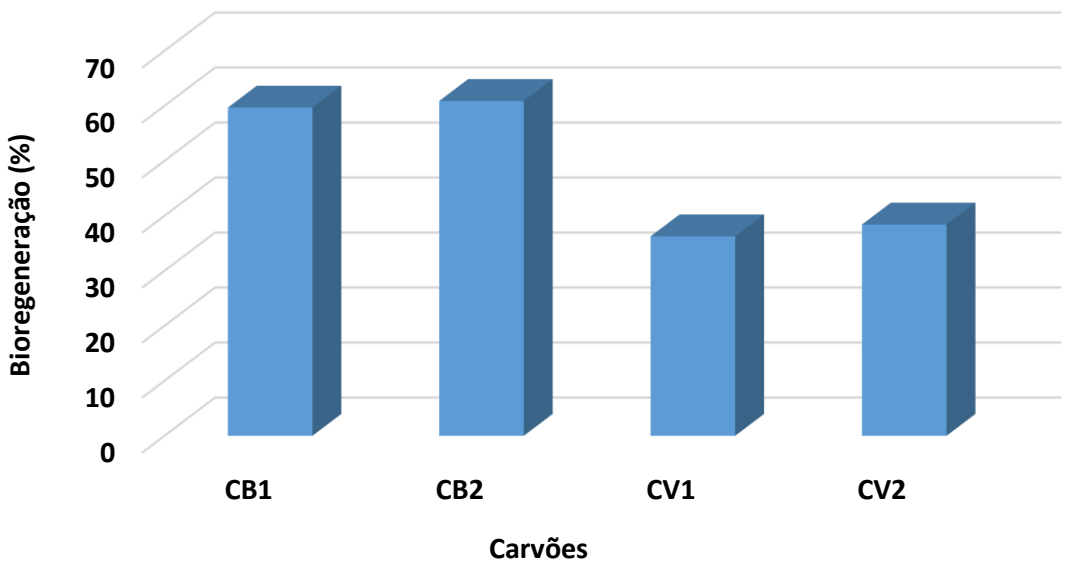


Figura 59. Porcentagem de biorregeneração do carvão ativado saturado com Bisfenol A para o tempo de dessorção/metabolização de 24 horas.

Os resultados obtidos nestes ensaios foram maiores quando comparados aos ensaios com o tempo de 16 horas, tanto para as massas dessorvidas quanto para as massas readsorvidas.

As massas readsorvidas de BPA nos reatores onde ocorreu dessorção biótica (CB1, CB2, CV1,CV2) foram significativamente maiores no tempo de 24 horas, quando comparado aos resultados obtidos com 16 horas. Principalmente, nos reatores CB1 e CB2.

Assim, o tempo de contato entre a biomassa e o carvão saturado com BPA pode ter sido um fator relevante para a biorregeneração do carvão. No entanto, nos ensaios de biodegradação e adsorção simultâneos realizados com 6 (bateladas de 24 horas) e 9 dias (bateladas de 72 horas) não foram encontradas boas remoções de BPA, possivelmente resultantes da toxicidade do composto em contato com a biomassa ou ainda, a produção de intermediários de elevada toxicidade dificultou as remoções.

A porcentagem de biorregeneração para tempos de dessorção de 24 horas foi maior para os reatores CB1 e CB2 (média de 60%) quando comparados aos reatores CV1 e CV2 (Média de 37%). No tempo de 16 horas, as porcentagens alcançadas pelos reatores CB foram em média 16,5% e 13% para os reatores CV.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de biorregeneração, alguns mecanismos podem ser sugeridos para explicar o comportamento observado

quando há adsorção seguida de degradação biológica. Um dos mecanismos já citado e de acordo com estes resultados pode ter ocorrido através da dessorção, já que foi observado aumento da massa dessorvida para os carvões CB, proveniente do tipo de adsorção física.

No entanto, como para o carvão CV a massa dessorvida não teve aumento significativo com o tempo, também foi possível considerar nestes reatores outro mecanismo além da rota de dessorção. Considerou-se a possível formação de biofilme microbiano, em sua maior parte nos poucos macroporos existentes ou na superfície do carvão, mas não excluindo os mesoporos, com possível atividade enzimática em contato com o composto dessorvido, assim como ocorrem nos sistemas BAC (SCHOLZ e MARTIN,1997). Alguns autores sugerem que a inacessibilidade dos microporos para as exoenzimas não exclui a atividade exoenzimática para meso e macroporos (SIROTKIN et al., 2001; KLIMENKO et al., 2003).

4.4 Utilização da respirometria para avaliação da biorregeneração

Neste teste foi utilizado a medida de consumo de oxigênio dissolvido para quantificar a degradação de fenol adsorvido em carvão ativado. Incialmente foi realizada uma curva padrão relacionando o consumo de oxigênio com concentração de fenol, como ilustrada na Figura 64.

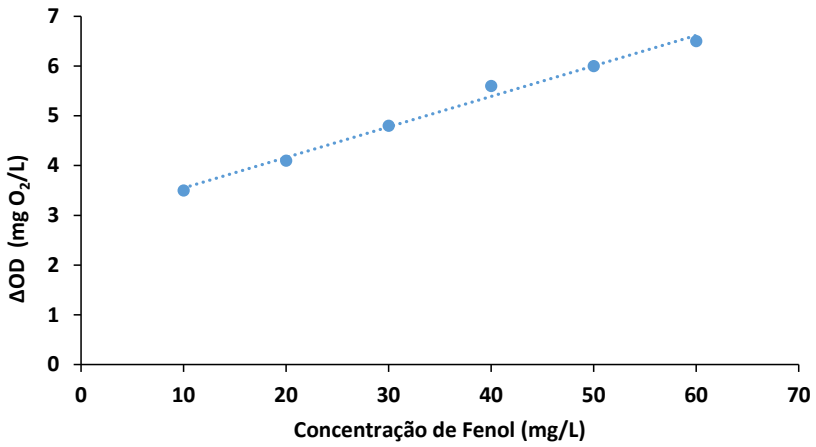
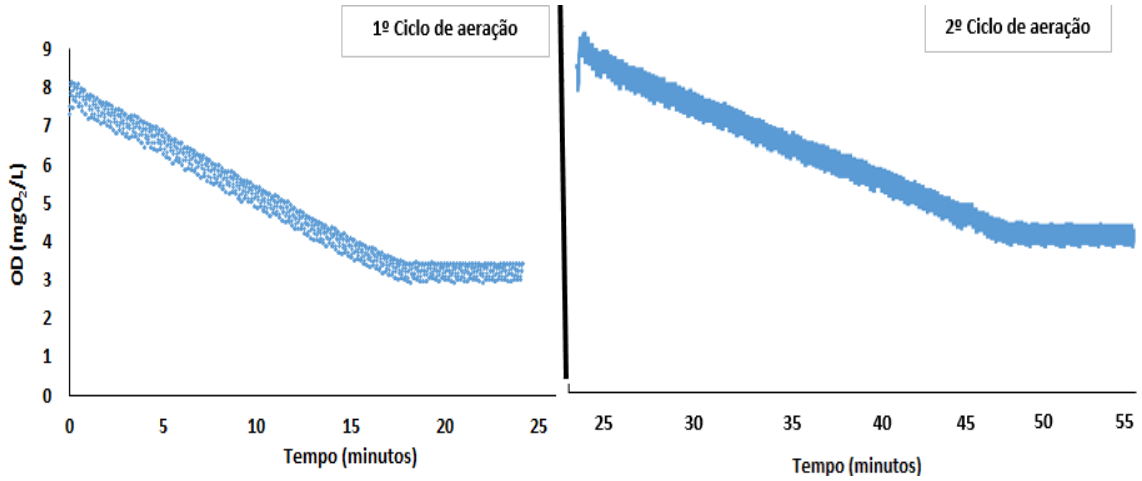


Figura 60. Curva de calibração para converter o consumo de oxigênio (ΔOD) em concentração e fenol.

A partir desta curva padrão, amostras de carvão saturado do teste de biorregeneração foram colocados em contato com a biomassa concentrada utilizada nos estudos bióticos e mediu-se a redução da taxa de oxigênio dissolvido e o fenol foi quantificado pelo consumo de oxigênio.

A Figura 65 mostra a redução da concentração de oxigênio dissolvido para o carvão CB saturado com fenol (117mg/g). Houve três ciclos de aeração, mas o último apresentou ΔOD menor que 0,8mg/L.



.

Figura 61. Taxa de consumo de oxigênio para o carvão CB saturado com 117mg de fenol/g de carvão (Carvão = 2g/L).

A partir da Figura 65, a soma dos valores obtidos para o consumo de oxigênio dissolvido total foi de 12,84 ± 1,19mg O_2/L, convertido em concentração de fenol utilizando-se a curva de calibração, teve-se que este valor correspondeu a 80,67 mg de fenol/g de carvão CB.

O valor obtido através da quantificação com a respirometria correspondeu a 68,9% do valor total da massa adsorvida. Estes dados indicaram que a biomassa em contato com o carvão saturado, resulta na regeneração de 68,9% do carvão saturado.

No ensaio anterior, onde a biorregeneração foi quantificada pela quantidade de massa de fenol readsorvida, foi obtida a regeneração biológica entre 68 e 70% do carvão CB. O valor obtido pela quantificação através do consumo de oxigênio dissolvido ficou em torno de 68,9%, em acordo com a faixa encontrada no ensaio anterior.

A Figura 66 mostra a redução da concentração de oxigênio dissolvido para o carvão CV saturado com fenol (90mg/g). Houve três ciclos de aeração, mas o último apresentou ΔOD menor que 1,0mg/L.

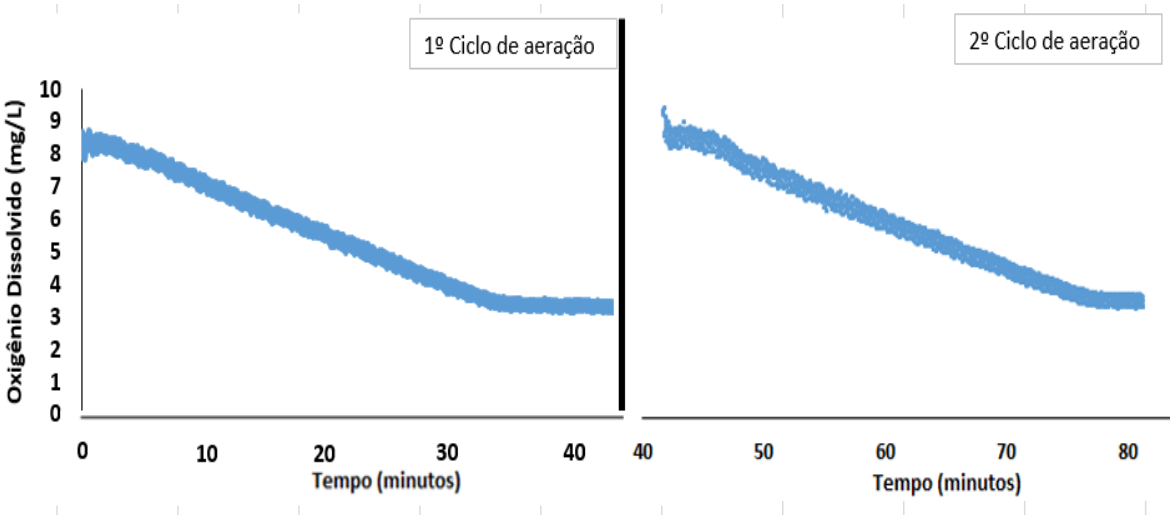


Figura 62. Taxa de consumo de oxigênio para o carvão CV saturado com 90mg de fenol/g de carvão. (Carvão = 2g/L)

A partir dos gráficos, a soma dos valores obtidos para o consumo de oxigênio dissolvido total foi de 11,85 ±1,01 mg O_2/L, convertido em concentração de fenol utilizando-se a curva de calibração, teve-se que este valor correspondeu a 72,61 mg de fenol/g de carvão.

O valor obtido através da quantificação com a respirometria correspondeu a 80,7% do valor total da massa adsorvida. Estes dados indicaram que a biomassa em contato com o carvão saturado, resulta na regeneração de 80,7% do carvão saturado.

Comparando estes dados com o ensaio anterior, onde a biorregeneração foi quantificada pela quantidade de massa de fenol readsorvida, foi obtida a regeneração entre 77 e 80%, valores muito próximos ao valor obtido pela respirometria. Cabe ressaltar, que os ensaios utilizando o consumo de OD são mais rápidos e de fácil aplicação para quantificar o que foi dessorvido/metabolizado, de forma mais simples que a medida de parâmetro analítico.

De acordo com os dados obtidos, foi possível inferir que a respirometria é uma ferramenta que pode contribuir para a quantificação de fenol dessorvida/consumida/metabolizada de sistemas PACT ou BAC, que utilizam

biomassa e carvão ativado simultaneamente, o que não é facilmente medido por parâmetros analíticos.

Os testes não foram realizados para o BPA devido a sua reduzida biodegradabilidade, já que o teste utilizando respirometria está baseado na degradação biológica dos compostos adsorvidos

4.4.1 Quantificação do fenol utilizando a técnica de Termogravimetria

Análises termogravimétricas (TG e DTG) foram realizadas com os carvões saturados, a fim de quantificar o teor de fenol adsorvido.

Como discutido no item 4.1.2, os carvões CB e CV possuem alta estabilidade térmica, pois até 800°C não houve combustão do material. As Figuras 67 e 68 ilustram o carvão CB virgem e uma das amostras do carvão saturado com fenol.

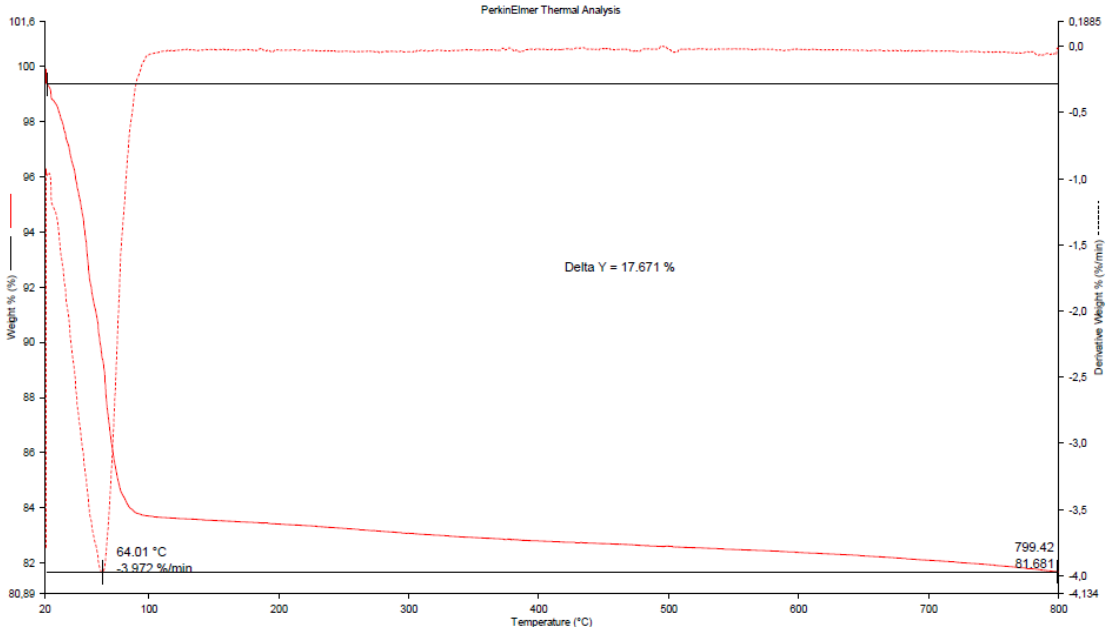


Figura 67. Análise termogravimétrica do Carvão CB virgem (Gás de arraste = oxigênio – 10°C/min.; Massa analisada = 7,956 mg)

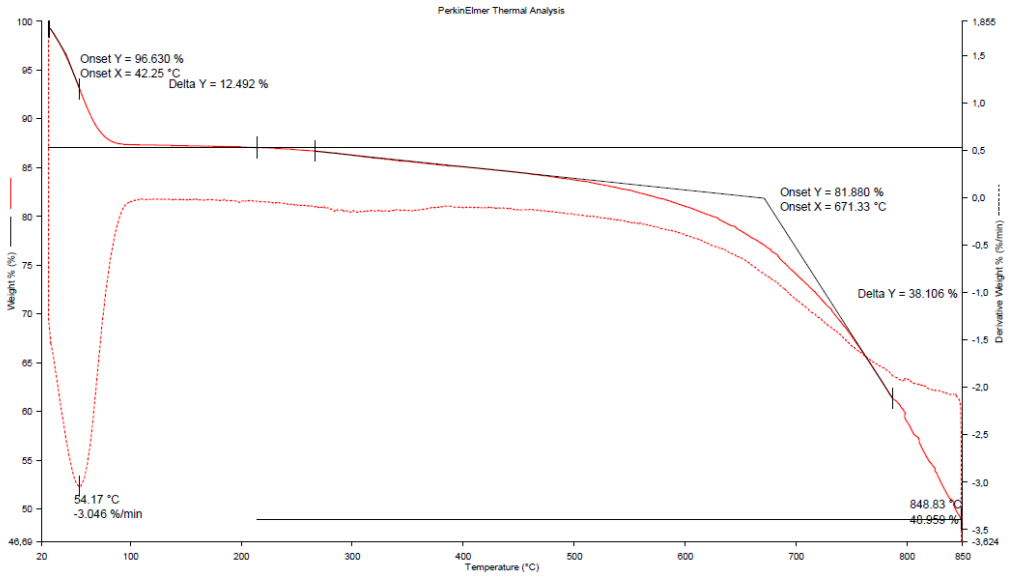


Figura 63. Análise Termogravimétrica do Carvão CB saturado com 110mg fenol/g carvão

A partir das curvas de termogravimetria obtidas, foi possível verificar que para o carvão saturado, além da perda de umidade (12,5%) a 54°C, como ocorre no carvão virgem, houve uma outra perda próximo de 500°C (38,1%), específica do carvão saturado.

Os cálculos realizados para a amostra de carvão saturado com massa conhecida de carvão (110mg/g), baseado nas perdas indicadas pelo equipamento, mostrou que a massa final (a 800°C) foi menor (39% da massa inicial) que a massa esperada de carvão (77,8% da massa inicial), considerando que a segunda perda de massa fosse correspondente apenas ao fenol. Assim, foi possível inferir que além do fenol há perda de outros componentes do sistema carvão + fenol.

Esta perda de massa identificada no carvão saturado poderia ser relacionada à oxidação do fenol, quantificando a massa adsorvida, no entanto, alguns fatores precisam ser considerados antes de relacionar à variação de massa apenas com a perda de fenol. Dentre estes fatores estão a volatilidade do fenol com o aumento da temperatura, o que pode ocasionar sua dessorção do carvão numa temperatura próxima da perda de umidade; a ocorrência da volatilização do fenol próximo à temperatura de oxidação dos grupos funcionais

superficiais do carvão, que em geral, ocorre próximo de 400°C (FLORIDO, 2011), dificultando a quantificação com precisão do composto. Além disto, a limitação de temperatura do equipamento não permitiu que fossem analisadas quaisquer transformações a partir de 800°C.

As Figuras 69 e 70 ilustram o carvão CB virgem e uma amostra do carvão saturado com fenol.

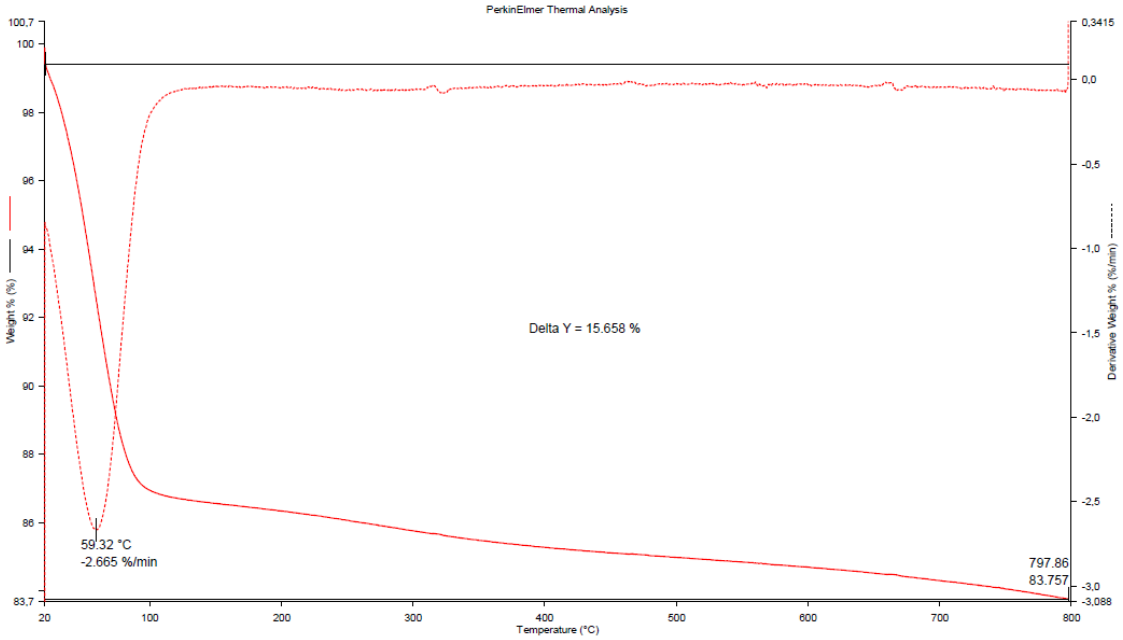


Figura 64. Análise termogravimétrica do Carvão CV virgem
(Gás de arraste = Oxigênio – 10°C/min.; Massa analisada = 6,780mg)

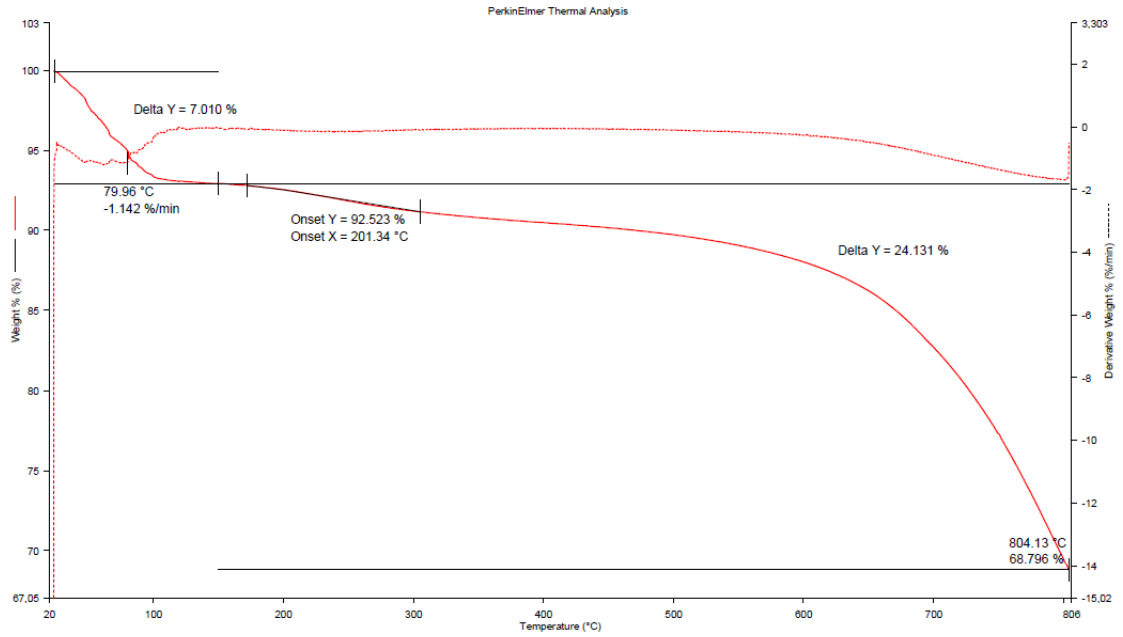


Figura 65. Análise termogravimétrica do Carvão CV saturado com 92mg fenol/g carvão.(Gás de arraste = Oxigênio – 10°C/min.; Massa analisada = 7,975mg).

A análise do carvão CV saturado com fenol apresentou também duas perdas significativas de massa: 7,01% a 79,96°C e 24,13% próximo a 400°C.

Os cálculos para estimar a perda de massa de fenol também foram realizados para este carvão, considerando a massa conhecida de fenol adsorvida. A partir dos cálculos, foi possível avaliar mais uma vez que a porcentagem correspondente a massa final até 800°C é inferior à massa calculada, considerando que a segunda perda de massa seria correspondente apenas ao fenol. A porcentagem de massa final estimada de carvão foi 84,4% da massa inicial e a porcentagem fornecida após o ensaio foi aproximadamente de 69% da massa inicial.

De acordo com os resultados, a concentração de fenol adsorvido no carvão não correspondeu à quantidade de massa calculada considerando as perdas indicadas nas curvas obtidas.

As técnicas termoanalíticas possuem ampla aplicação para diversos materiais e suas quantificações, no entanto, para quantificar o fenol que é um composto volátil pode não ser uma técnica precisa, considerando os fatores citados anteriormente.

5. CONCLUSÕES

As conclusões desta pesquisa estão apresentadas a seguir, todas realizadas a partir dos ensaios de adsorção utilizando carvão ativado e as soluções sintéticas.

O carvão CB apresentou-se mais eficiente na adsorção de fenol, com 96% de remoção em comparação ao carvão CV (91%), com tempos de equilíbrio de 8 e 12 horas, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado na remoção de bisfenol A, porém com maior diferença de remoção. Houve remoção de BPA de 90% em 8 horas e 20% em 4 horas para os carvões CB e CV, respectivamente.

Os dados de adsorção de fenol foram ajustados de forma satisfatória ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para ambos os carvões. Enquanto

que para a adsorção de BPA no carvão CB, a cinética seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem e para o carvão CV, o modelo de pseudo-segunda ordem.

Os ajustes ao modelo de Langmuir foram realizados de forma mais satisfatória para a adsorção de fenol, considerando ambos os carvões. A adsorção de bisfenol A também ajustou-se de forma satisfatória ao de Langmuir, considerando ambos os carvões. Para o modelo de Freundlich, apenas o carvão CB ajustou-se com sucesso.

As capacidades adsortivas encontradas nos testes de saturação para o fenol foi de 125mg fenol/g carvão e 99mg fenol/g carvão e para o bisfenol A foi de 31,1mg BPA/g carvão e 14,4mg BPA/g carvão, para os carvões CB e CV, respectivamente.

O estudo da reversibilidade da adsorção mostrou que as porcentagens de dessorção obtidas para o fenol foram 87% e 78% e para o bisfenol A foram 65,5% e 70%, para os carvões CB e CV, respectivamente. Estes resultados foram úteis para investigação do mecanismo envolvido na biorregeneração dos carvões.

Em relação aos ensaios realizados utilizando biomassa junto com carvão ativado granular, chegou-se à conclusão que os ensaios de biodegradação e adsorção simultâneos realizados com o fenol, utilizando 24 horas como tempo de batelada sequencial, o melhor desempenho foi alcançado para os reatores com adição de carvão ativado quando comparado ao reator contendo apenas lodos ativados. Principalmente, no reator contendo carvão CB, onde houve 76% de remoção de DQO, pois o carvão também mostrou-se eficiente em remover os produtos do metabolismo celular.

Nos ensaios de biodegradação e adsorção simultâneos realizados com o BPA, as melhores remoções do composto foram observadas apenas na presença de biomassa adaptada ao fenol com tempo de batelada sequencial de 72 horas. Esta baixa eficiência dos sistemas biológicos foi associada a provável toxicidade causada pelo BPA à biomassa, ou ainda a produção de intermediários tóxicos durante a metabolização.

A adsorção é provavelmente o mecanismo inicial quando os processos de degradação biológica e adsorção ocorrem simultaneamente quando há bisfenol A no meio, pois o carvão CB apresentou, mesmo que com pequenas diferenças, resultados um pouco melhores do que os outros sistemas, que possuíam a mesma quantidade de biomassa. Assim como nos ensaios de adsorção, sistemas com o carvão CB apresentou maior taxa de adsorção de BPA quando comparado

ao carvão CV. Adicionalmente, a adaptação da biomassa influenciou a remoção de BPA, através da produção de enzimas ou cofatores que auxiliaram na degradação de um substrato de não-crescimento.

Quanto aos ensaios de biorregeneração, conclui-se que s ensaios de biorregeneração com fenol, com tempo de dessorção/metabolização de 16 horas, mostraram que o carvão CV possui maior capacidade de biorregeneração (75-80%) quando comparado ao carvão CB (65-70%).A partir destes dados, inferiu-se que a biorregeneração dos carvões ocorreu por gradiente de concentração, pois além do fenol possuir biodegradabilidade elevada ao ser dessorvido sendo rapidamente biotransformado, os carvões possuem capacidade de reversibilidade de adsorção, corroborando para este tipo de mecanismo.

Nos ensaios de biorregeneração com bisfenol A, os melhores resultados foram encontrados quando foi utilizado o tempo de dessorção/metabolização de 24 horas. O carvão CB apresentou maior porcentagem de biorregeneração (55-60%) quando comparado ao carvão CV (35-40%). Diante dos resultados, os mecanismos de biorregeneração sugeridos para este ensaio seriam a dessorção seguida de degradação biológica e/ou a formação de biofilme na superfície do adsorvente.

O uso da técnica de respirometria para a medida do fenol consumido num ensaio envolvendo a biodegradação e adsorção foi comparada à medida utilizada no teste anterior, a partir da quantidade readsorvida. Assim, a técnica mostrou-se bastante eficiente, quantificando com precisão e rapidez o fenol consumido em ensaios com processos combinados, tais como o PACT® e o BAC.

Diferente da respirometria, a técnica de análise termogravimétrica não mostrou ser uma ferramenta eficiente na quantificação do composto adsorvido ou dessorvido. Esta baixa eficiência foi relacionada à volatilização do fenol, que com aumento da temperatura pode ser dessorvido junto da umidade do material ou próximo à temperatura de oxidação dos grupos funcionais.

Dando continuidade à pesquisa, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Aprofundar o estudo do cometabolismo do bisfenol A utilizando como substrato de crescimento outros compostos orgânicos;
- Investigar a biorregeneração do carvão saturado com bisfenol A, utilizando a técnica de respirometria;

- Realizar os ensaios de biodegradação de bisfenol A em reatores biológicos com operação contínua;
- Realizar estudos com acetonitrila como substrato e adsorvato, a fim de verificar sua biodegradabilidade e adsorbabilidade nos carvões estudados;
- Realizar estudos de viabilidade econômica do estudo de biorregeneração do fenol e bisfenol A.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINSON, A., ROY, D. In *vivo DNA adduct formation by bisphenol* A. Environ. Mol. Mutagen. 26, 60–66. 1995.

AGARRY, S. E., DUROJAIYE, A. O., AND SOLOMON, B. O. *Microbial degradation of phenols: A review*. *Int. J. Environ. Pollut.* 32, 12–28. 2008.

AKTAS O., ÇEÇEN F. *Effect of type of carbon activation on adsorption and its reversibility*. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v.81, pp. 94–101. 2006.

AKTAS O., ÇEÇEN F. *Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon*. In: Journal of Hazardous Materials. V. 141, pp. 769–777. 2007.

AKTAS O., ÇEÇEN F. *Bioregeneration of activated carbon: a review*. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 59, pp. 257-272. 2007.

AKTAS O., ÇEÇEN F. Cometabolic bioregeneration of activated carbons loaded with 2-chlorophenol. Bioresource Technology. V. 100, pp. 4604–4610. 2009.

AKTAS O., ÇEÇEN F. *Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol*. V. 177, pp. 956-961. 2010.

AHNERT F, ARAFAT HA E PINTO NG. *A Study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media*. *Adsorption* **9**:311–319 (2003).

APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewate*r, 21th Ed., 2005.

BERALDO, D. S. *Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de bisfenol A e nonilfenol em águas superficiais da cidade de Americana, SP*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos. Instituto de Química de São Carlos.2012.

BEKER, U.; BATCHIMEG, G.; HALIL, D.; DILEK DURANOGˇLU G. *Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH.* Technical University, Chemical Engineering Department, Davutpasa Campus, 34210 Esenler, Istanbul, Turkey. 2010.

BERKNER, S., STRECK, G., HERMANN, R. *Development and validation of a method for determination of trace levels ofalkylphenol and bisphenol A in atmospheric samples*. Chemosphere 54, 575–584. 2004.

BESTANI, B., BENDERDOUCHE, N., BENSTAALI, B. "*Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant*", *Bioresource Technology*, v.99, pp. 8441-8444.2008.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências*. Química Nova, São Paulo, v. 30, p. 651-666, 2007.

BORNHARDT C., DREWES, J.E., JEKEL M. *Removal of organic halogens (AOX) from municipal wastewater by powdered activated carbon (PAC)/ activated sludge (AS) treatment*. Water Science Technology, v. 35, pp. 147-153. 1997.

BRUNAUER,S.; EMMETT,P.H., TELLER,E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. am. Chem. Soc., 60: 309.1938.

BURKS, S. L. *Review of pollutants in petroleum refinery wastewaters and effect upon aquatic organisms*. Environment International, v. 7, pp. 271-283.1982

CAMPOS, J.C.; MACHADO, C.R.A.; COUTO, J.M.S.; FLORIDO, P.L.; CERQUEIRA, A.C.F.P.; SANTIAGO, V.M.J. *Evaluation of an Activated Sludge Process Combined with Powdered Activated Carbon for the Treatment of Oil Refinery Wastewater*. J. Int. Environmental Application & Science, Vol. 9(1): 24-36, 2014.

CETEM, 2004. *Cinética de biodegradação de naftaleno por Pseudomonas flourescens HK44*. CT2004-157-00 – Comunicação Técnica a XII JIC-CETEM, 7 e 8 julho de 2004, Rio de Janeiro, RJ.

CHEN, X.; ZHAO, J.; LIN, F.; YAN, N*. Mechanism of toxicity formation and spatial distribution in activated sludge treating synthetic effluent containing bisphenol A (BPA)*. Chemical Engineering Journal 250,91–98. 2014.

CHIAVOLA, A., BACIOCCHI, R., IRVINE, R.L., GAVASCI, R., SIRINI, P. *Aerobic biodegradation of 3-chlorophenol in a sequencing batch reactor: effect of cometabolism. Water Sci.* Technol. v. 50, pp. 235–242. 2004.

CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise*, 1ª ed. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

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

COSTA C., MÁRQUEZ C. *Kinetics of the PACT process*. Water Research, v. 32, pp. 107-114. 1998.

COSTA, P.D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. *Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de*

Metileno. Revista Virtual de Química, *7* (4), 1272-1285. Data de publicação na Web: 3 de março de 2015

DAMATO, M. *Estudo da influência do nível de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo na sua toxicidade, empregando diferentes espécies indicadoras*. Tese de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1997.

DE WALLE F. B., CHIAN E.S.K., SMALL E.M. *Organic matter removal by powdered activated carbon added to activated sludge*. Journal of Water Pollution Control Federation, v. 49, pp. 593-599. 1977.

DI BERNARDO L. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª edição.v.2. ABES, p.1566. 2005.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. *Chemosphere* 2005, *58*, 1049.

NEVSKAIA, M. D.; LOPEZ, E. C.; RUIZ, A. G.; *Environ. Sci*. Technol*, 38*, 5786. 2004.

TERZYK, A. P.; J. *Colloid Interface Sci*., 275, 92.004

TERZYK, A. P.; *J. Colloid Interface Sci., 268,* 301. 2003.

DOBBS, R. A., COHEN, J. M. *Carbon adsorption isotherm of toxics organics*, EPA-600/8-80-023, V.S. Environmental Protection Agency. 1980.

DROGUETT, S. E. *Elementos de Catalisis Heterogênea.* Monografia – Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciências Físicas y matemáticas, Universidad de Chile. Santiago, Chile.1983.

ECKENFELDER, J.W.W. *Industrial Water Pollution Control*, 3 ed. Mc Graw-Hill Series *in* Water Resources and Environmental Engineering. New York, USA. 1999.

EIO, E. J.; KAWAI, M.; TSUCHIYA, K.; YAMAMOTO, S.; TODA, T. *Biodegradation of bisphenol A by bacterial consortia*. International Biodeterioration & Biodegradation 96, 166 -173. 2014.

El-NAAS, M., AL-ZUHAIR, S., MAKHLOUF, S. Batch degradation of phenol in a spouted bed bioreactor system. *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 267–272. 2010.

FERNANDES, J.G.S. *Utilização Da Respirometria No Controle Operacional De Sistemas Aeróbios De Tratamento De Águas Residuárias: A Experiência Da Cetrel*. Revista Engenharia Sanitária E Ambiental, V. 6, N. 3, P. 131-137, 2001.

FERNADES, F. L. *Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com ZnCl2 e Fisicamente com Vapor d' Água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação na Adsorção de Íon Cloreto*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química – Centro de Ciências Exatas e da natureza. Universidade Federal da Paraíba. 2008.

FERNANDES, R. 91 *fl.Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. Dissertação de Mestrado. 91fl. Centro Tecnológico/Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

FONTES, M. P.F.; CAMARGO, O. A. *Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados*. Scientia Agricola, v.58, n.3, p.627-646, jul./set. 2001

FENT, G.; HEIN, W. J.; MOENDEL, M. J.; KUBIAK, R. *Fate of 14C-bisphenol A in soils. Chemosphere*. Neustadt, v. 51, p. 735–746, Jan. 2003.

FU, P., KAWAMURA, K. *Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere*. Environ. Pollut. 158, 3138–3143. 2010.

GATTULLO, E., BAHRS, H., STEINBERG, Ch., LOFFREDO, E. *Removal of bisphenol A by the freshwater green alga Monoraphidiumbraunii and the role of natural organic matter*. Sci. TotalEnviron. 416, 501–506. 2012.

GERRARD, A. M., J ´UNIOR, J. P., KOSTEˇCKOV´A, A., P´ACA, J., STIBOROV´A, M. *Simple models for the continuous aerobic biodegradation of phenol in a packed bed reactor*. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 49, 669–676. 2006.

GRACIOSO, L. H., *Análise de proteínas expressas em resposta ao fenol em bactérias isoladas na zona industrial de Cubatão – SP*. Dissertação de mestrado em Biotecnologia. Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo. 2012.

GHISELLI, G.; F. JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quim. Nova,* Vol. 30, No. 3, 695-706, 2007 **.**

GONZALEZ, G.; HERRERA, M. G.; GARCIA, M. T.; PENA, M. M. *Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of Pseudomonas putida*. Bioresour. Technol. 80, 137–142. 2001.

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

GUO, W. S., VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., 2006. *Influence of Bioreaction on a Long-term Operation of a Submerged Membrane Adsorption Hybrid System*. *Desalination*, v. 191, pp. 92-99.

GUOCHENG l., JIAO, H., LIU L., HONGWEN, M.A., QINFANG, F., LIMEI, W., MINGQUAN,W., YILE, Z. *The Adsorption of Phenol by Lignite Activated Carbon*. Chinese Journal of Chemical Engineering, v.19, pp. 380-385. 2011.

GULNAZ, O., DINCER, S. *Biodegradation of bisphenol a by Chlorella vulgaris and Aeromonas hydrophilia*. JABS 3, 79–84.2009.

HAKANSSON, K.; WELANDER, U.; MATTIASSON, B. *Degradation of acetonitrile through a sequence of microbial reactors*. Water Research, v.39, pp. 648–654. 2005.

HO, K. L., CHEN, Y. Y., LIN, B., AND LEE, D. J. *Degrading highstrength phenol using aerobic granular sludge*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 2009–2015. 2010.

HORAN N.J., GOHAR H., HILL B. *Application of a granular activated carbon-biological fluidized bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia*. Water Science Technology, v. 36, pp. 369-375. 1997.

IFA, 2013. Registo de Fenol e Bisfenol A(CAS RN *108-95-2)* na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA. (http://gestisen.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/013980.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0. Acessado em 5 de janeiro de 2013).

IMAI, A.; ONUMA, K.; INAMORI, Y.; SUDO, R. *Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbom fluidized bed process*. Water Research, v. 29, pp. 687-694.1995.

JACQUES, R.J.S. *Biorremediação de antraceno, fenantreno e pireno em um argissolo*. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) -Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federaldo Rio Grande do Sul.2005.

JAEG, J., PEDRU, E., DOLI, L., DEBRAUWER, L., GRAVEDI, J., ZALKO, D. *Characterization of new bisphenol A metabolitiesproduced by CD1 mice liver microsomes and S9 fraction*. J.Agric. Food Chem. 52, 4935–4942. 2004.

KAMRAJ, M., MANJUDER, M., SIRARAJ, R. *Degradation of bisphenol a by Aspergillus sp. isolated from tannery industryeffluent.* Int. J. Pharm. Life Sci. 3, 1585–1589.2012.

JIANG, Y., WEN, J., BAI, J., JIA, X., HU, Z. *Biodegradation of phenol at high initial concentration by Alcaligenes faecalis. J. Hazard. Mater.* 147, 672–676. 2007.

JIN R., ZHENG P., MAHMOOD Q., ZHANG L. *Hydrodynamic characteristics of airlift nitrifying reactor using carrier-induced granular sludge*. Journal of Hazardous Materials, v. 157, pp. 367-373. 2008.

JOHNSEN, A. R. et al. *Principles of microbial PAH-degradation in soil*. Environmental Pollution, Oxford, v.133, n.1, p.71-84. 2005.

JONGE, R.J. de, BREURE, A. M., ANDEL, J.G. *Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds*. Water Research v.30, pp. 875–882. 1996.

KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R. *Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H3PO4 – activated rubber wood sawdust*. J. Colloid Interface Sci., 292 -354. 2005.

KALINSKE, A.A. *Enhancement of biological oxidation of organic wastes using activated carbon in microbial suspensions*. Water Sewage Works v.119, pp. 62-65. 1972.

KANG, J., KONDO, F. *BPA degradation by bacteria isolatedfrom river water*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 43,265–269. 2002.

KÄSTNER, M. et al. *Impact of inoculation protocols, salinity, and pH on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and survival of PAH-degrading bacteria introduced into soil*. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v.64, n.1, p.359-362, 1998.

KHLEIFAT, K. M. *Biodegradation of phenol by Ewingella americana: Effect of carbon starvation and some growth conditions*. *Process Biochem.* 41, 2010–2016. 2006.

KIM, D., MIYAHARA, T., NOIKE, T. *Effect of C/N ratio on the bioregeneration of biological activated carbon*. Water Science and Technology v.36, pp. 239–249. 1997.

KLIMENKO, N., SMOLIN, S., GRECHANYK, S., KOFANOV, V., NEVYNNA, L., SAMOYLENKO, L. *Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A 230, 141–158.2003.

KOVACIC, P. *How safe is bisphenol A? Fundamentals oftoxicity: metabolism, electron transfer and oxidative stress*. Med. Hypotheses 75, 1–4. 2010.

LANGMUIR, J. *The adsorption of gases on planes of glassmica and platinium*. J. Amer. Chen., v.40, p.136. 1918.

LEITE,G.S.; AFONSO, R. J. C. F., AQUINO, S. F. *Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução*. Química Nova, Vol. 33, No. 3, 734-738.2010.

LI, T.; LIU, J.; BAI, R.; OHANDJA, D.; WONG, F. *Biodegradation of organonitriles by adapted activated sludge consortium with acetonitrile-degrading microorganisms.* Water Research, 41, 3465 – 3473. 2007.

LI, C.; LI, Y.; CHENG, X.; FENG, L.; CHUANWU XI, C.; ZHANG, Y. *Immobilization of Rhodococcus rhodochrous BX2 (an acetonitrile degrading bacterium) with biofilm-forming bacteria for wastewater treatment*. Bioresource Technology, v. 131 pp. 390–396. 2013.

LIM, P., OH, W. SENG C., SUJARI, A.N.A. *Kinetic modeling of bioregeneration of chlorophenol-loaded granular activated carbon in simultaneous adsorption and biodegradation processes*. Bioresource Technology, v. 114 , pp. 179–187. 2012.

LOH, K.C., WU, T.T. *Cometabolic transformation of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol in the presence of phenol by Pseudomonas putida*. Can. J. Chem. Eng. 84, 356–367. 2006.

LOFFREDO, E., TRAVERSA, A., SENESI, N. *Biodecontamination ofwater from bisphenol A using lignolitic fungi and themodulation role of humic acids*. Ecotoxicol. Environ. Saf. 79,288–293. 2012.

MACHADO, C.R.A.; SAGGIORO, E.M.; SILVA, Y.G.L.; PEREIRA, L. P.S.; CAMPOS, J.C. 2015. *Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. Ambiente & Água - An Interdisciplinary.* Journal of Applied Science, vol. 10 n. 4, 915-927. 2015.

MACHADO, C. R. A. 120f. *Avaliação do processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo*. Dissertação de Mestrado. Escola de Química - UFRJ 2010.

MARIANO J. B. 289f. *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, 2001.

MÁRQUEZ, M.C, COSTA, C. *Biomassa concentration in PACT process*. Water Research, v.30, pp. 2079-2085. 1996.

MARSH, H., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Activated Carbon*. Elsevier,v.1. 2006.

MASSCHELEIN, W.J. *Adsorption In: Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Serie Environmental science and pollution control, v.3, pp. 321-363. Dekker, Nova York, EUA. 1992.

MATSUMOTO, H., ADACHI, S., SUZUKI, Y. *Bisphenol A in ambient air particulates responsible for the proliferation ofMCF-7 human breast cancer cells and its concentration changes over 6 months*. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 48,459–466. 2005.

MATSUMURA, Y., HOSOKAWA, C., SASAKI-MORI, M., AKAHIRA, A.,FUKUNAGA, K., IKEUCHI, T., OSHIMAN, K., TSUCHIDO, T. *Isolation and characterization of novel bisphenol A-degradingbacteria from soils*. Biocontrol Sci. 14, 161–169. 2009.

MEIDL, J.A., 1997. *Responding to changing conditions: How powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat*

contaminated groundwater and industrial wastes. Carbon, v. 35, pp. 1207-1216.

METCAF e EDDY. *Wastewater Engineering: treatment and Reuse*, 4ª. Ed, Tchobanoglous, G.,Burton, F L., Stensel, D. Metcalf e Eddy, Inc., Mcgraw Hill. 2003.

MONTAGNER, T. A. *Desenvolvimento e validação de método de análise de bisfenol A em amostras de saliva humana por CG/EM*. Dissertação de mestrado. Instituto de Química, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2003.

MORIS, J.C., WEBER, W. J., 1963. *Adsorption of Biochemically Resistant Materials from solution*", Environmental Health Series AWTR-9.

MURANAKA, C. T., 2010. 166f. *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo Oxidativo avançado (POA)*. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química,São Paulo.165p. 2010.

NAIR, C. I., JAYACHANDRAN, K., AND SHASHIDHAR, S. *Biodegradation of phenol*. *Afr. J. Biotechnol.* 7, 4951–4958. 2008.

NAKAMURA, S., TEZUKA, Y., USHIYAMA, A., KAWASHIMA, CH.,KITAGAWARA, Y., TAKAHASHI, K., OHTA, S., MASHINO, T. *Ipsosubstitution of bisphenol A catalyzed by microsomalcytochrome P450 and enhancement of estrogenic activity.Toxicol*. Lett. 203, 92–95. 2011.

NAKAJIMA, N., OHSHIMA, Y., SERIZAWA, S., KOUDA, T., EDMONDS, J.,SHIRAISHI, F., AONO, M., KUBO, A., TAMAOKI, M., SAJI, H., MORITA,M. *Processing of bisphenol A by plant tissues:glucosylation by cultured BY-2 cells andglucosylation/translocation by plants of Nicotiana tabacum.*Plant Cell Physiol. 43, 1036–1042. 2002.

NAYAR, S.C., SILVESTER, N.C. Control of phenol in biological reactors by addition of powdered activated carbon. Water Research, v. 13, pp. 201-205. 1979.

Nuhoglu, A. Yalcin, B. (2005). *Modelling of phenol removal in a batch reactor*. *Process Biochem.* 40, 1233–1239. 2005.

OLIVEIRA, P. H. R. *Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos*. Revista Virtual de Química ISSN 1984-6835 Volume 7, número 4, 2015.

OSHIMAN, K., TSUTSUMI, Y., NISHIDA, T., MATSUMURA, Y. *Isolation and characterization of a novel bacteriumSphingomonas bisphenolicum* strain AO1 that degrades BPA.Biodegradation 18, 247–255. 2007.

OKUDA, K., TAKIGUCHI, M., YOSHIKARA, S. *In vitro estrogenicpotential of 4-methyl-2,4-bis(4-hydroxyphenyl)pentene, anactive metabolite of bisphenol A, in uterus of ovariectomizedrat*. Toxicol. Lett. 197, 7–11. 2010.

OROZCO A.M.F., CONTRERAS, E.M., ZARITZKY N.E., 2010. *Dynamic response of combined activated sludge-powdered activated carbon batch systems*. Chemical Engineering Journal, v. 157, pp. 331-338.

PASSÉ-COUTRIN, N., ALTENOR, A., GASPARD, S., 2009, *"Assessment of the Surface Area Occupied by Molecules on Activated Carbon from Liquid Phase Adsorption Data from a Combination of the BET and the Freundlich Theories*", *Journal of Colloid and Interface Science,* v. 332, n. 2, pp. 515-519. 2009.

PENG, Y.; CHEN, Y.; CHANG,Y.; SHIH, Y. *Biodegradation of bisphenol A with diverse microorganisms from river sediment*. Journal of Hazardous Materials 286 (2015) 285–290. 2015.

PEREIRA, F. A. V. 166f. *Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção*. Programa de Pós- Graduação em Engenharia

Química, Área de Desenvolvimento de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná - Curitiba, 2011.

PIMENTEL, P.M., SILVA JR., C. N., MELO, D. M. A., MALDONADO, G., HENRIQUE, D. M, 2006. *Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Cerâmica v. 52, pp. 194-199.

RADHIKA, M.;PALANIVELU, K. *Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent - Kinetics and isotherm analysis.* Journal of Hazardous Materials, B138, 116. 2006.

ROCHA, S., DOMINGUES, V., PINHO, C., FERNANDES, V., DELERUE-MATOS,C., GAMEIRO, P., MANSILHA, C. *Occurrence of bisphenol A,estrone, 17 _-estradiol and 17 _-ethinylestradiol in PortugaleseRivers*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 90, 73–78. 2013.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. *Textural and chemical characterization of microporous carbons*. Advances in Colloid and interface science, v.76-77, pp. 271-294. 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders & PorousSolids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press: London, K, San Diego, CA. 1999.

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

SAKAI, K., YAMANAKA, H., MORIYOSHI, K., OHMOTO, T., OHE, T. *Biodegradation of BPA and related compounds bySphingomonas sp*. strain BP-7 isolated from seawater. Biosci.Biotech. Biochem. 71, 51–75. 2007.

SANT'ANNA JÚNIOR, G.L. *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações*. 1ª ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2010.

SARATHY, B. P., PRESTON, M. H., SHELDON, J.B. *Removal of Oxygen Demand and Acute Toxicity during Batch Biological Treatment of a Petroleum Refinery Effluent*. Water Qual. Res. J. Canada. Volume 37, No. 2, 399–411.2002.

SAIYOOD, S., VANGNAI, A., THIRAVETYAN, P., INTHORN, D. *Bisphenol A removal by the Dracaena plant and the role ofplant-associating bacteria*. J. Hazard. Mater. 178, 777–785. 2010.

SHOURIAN, M., NOGHABI, K. A., ZAHIRI, H. S., BAGHERI, T., KARBALLAEI, G., MOLLAEI, M., RAD, I., AHADI, S., RAHEB, J., ABBASI, H. Efficient phenol degradation by a newly characterized *Pseudomonas sp.* SA01 isolated from pharmaceutical wastewaters. *Desalination*; 246, 577–594. 2009.

SCHNEIDER, E. L. 93f. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Centro de Engenharia e Ciências exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR. 2008.

SCHOLZ, M., MARTIN, R. J. *Ecological equilibrium on biological activated carbon*. Water Research v.31, 2959–2968. 1997.

SCHULTZ, J.R., KEINATH, T.M. *Powdered activated carbon treatment process mechanisms*. Journal of Water Pollution Control Federation v.56, pp.143–151. 1984.

SHER M.I., ARBUCKLE W.B., SHEN Z. *Oxygen uptake rate inhibition with PACT sludge*. Journal of Hazardous Materials, B73, pp. 129-142. 2000.

SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5ª ed. Guanabara, LTC, 2006.

SIMPSON, D. R. 2008. *Biofilm processes in biologically active carbon water purification*. Water Research v.42 , pp.2839 – 2848.

SIRIANUNTAPIBOON S., SADAHIRO O., SALEE P. Some properties of a granular activated carbon-sequencing batch reactor (GAC-SBR) system for

treatment of textile wastewater containing direct dyes. Journal of Environmental Management, v. 85, pp. 162-170. 2007.

SIRIANUNTAPIBOON S., UNGKAPRASARCHA O. Removal of Pb+2 and Ni+2 by bio-sludge in sequencing batch reactor (SBR) and granular activated carbon – SBR (GAC-SBR) systems. Bioresource Technology, v. 98, pp. 2749-2757. 2007.

SIROTKIN, A.S., KOSHKINA, L.Y., IPPOLITOV, K.G. The BAC process for treatment of wastewater containing non-ionic synthetic surfactants. Water Research 35, 3265–3271. 2001.

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

SOUZA, B. M. de. 160f. Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso de Efluentes de Refinaria de Petróleo. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2010.

SPANJERS, H. ET AL. Respirometry In Control Of The Activated Sludge Process: Principles, Scientific And Technical Reports, N.7, Iawq, London, 1998.

SPECCHIA V., GIANETTO A. Powdered activated carbon in an activated sludge treatment plant, Water Research, v. 18, pp. 133-137.1984.

STOILOVA, I., KRASTANOV, A., STANCHEV, V., DANIEL, D., GERGINOVA, M., AND ALEXIEVA, Z. Biodegradation of high amounts of phenol, catechol, 2,4-dichlorophenol and 2,6-dimethoxyphenol by *Aspergillus awamori* cells. *Enzyme Microb. Technol.* 39, 1036–1041. 2006.

SUBLETTE K.L., SNIDER E. H., SYLVESTER N.D. A review of the mechanism of powdered activated carbon enhancement of activated sludge treatment. Water Research, v. 16, pp. 1075-1082. 1982.

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

TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L. A., SILVA, M.L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Quim. Nova,* Vol. 34, No. 1, 101-105. 2011.

TAKEUCHI, Y., MOCHIDZUKI, K., MATSUNOBU, N., KOJIMA, R., MOTOHASHI, H., YOSHIMOTO, S. Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological active carbon treatment. Water Sci. Technol. 35 (7), 171–178. 1997.

TAMBANI, P. C. Estudo da degradação do fenol e seus intermediários pelo processo UV/H2O2.Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2011.

TEPPALA, S., MADHAVAN, S., SHANKAR, A. Bisphenol A andmetabolic syndrome: results from NHANES.,http://dx.doi.org/10.1155/2012/598180. 2012.

TREJOS, A.W. *Carvão Ativado Granulado para uso na fase líquida*. Boletim Técnico Brasilac, v.9. PR. 2001.

TSAI, W. T., LAI, C.W., SU, T. *Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents.* Journal of Hazardous Materials B134, pp. 169–175. 2006.

VIANA, M.M. 219fl. *Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso*. Tese de doutorado. Escola de Politécnica/Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

VIZCARRA, C. A. *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.*Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência dosMateriais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2007.

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

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

WANG, P., LIU, S., ZHENG, T., JIANG, J.P., LI, N. *Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers*. Chemical Eng. Journal. v.157, pp. 348-356. 2010.

WANG, Y., TIAN, Y., HAN, B., ZHAW, H. B., BI, J. N., AND CAI, *B.Biodegradation of phenol by free and immobilized Acinetobacter* sp. Strain PD12. *J. Environ. Sci.* 19, 222–225. 2007.

WEST, R. J.; GOODWIN, P. A.; KLECKA, G. M. Bull. *Environ. Contam*. Toxicol., v.67, 106. 2001.

WIDJAJA T., MIYATA T., NAKANO Y., NISHIJIMA W., OKADA M., 2004. *Adsorption capacity of powdered activated carbon for 3,5-dichlorophenol in activated sludge*. Chemosphere, v. 57, pp. 1219-1224.

XIAOJIAN Z, ZHANSHENG WAND XIASHENG G. *Simple combination of biodegradation and carbon adsorption: mechanism of the biological activated carbon process*. *Water Res* **25**:165–172.1991.

YAMANAKA, H., MORIYOSHI, K., OHMOTO, T., OHE, T., SAKAI, K., 2008. Efficient Microbial Degradation of Bisphenol A in the presence of Activated Carbon. Journal of bioscience and bioengineering Vol. 105, No. 2, pp.157–160.

YAPSAKLI, K.; ÇEÇEN, F. *Effect of type of granular activated carbon on DOC biodegradation in biological activated carbon filters*, Process Biochem., v.45, pp. 355–362. 2010.

YU, G., SUI, Q., HUANG, J., LIU, Y., CHANG, X., JI, G., DENG, S.XIE, T., 2011. *Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon*. Journal of Environmental Sciences 2011, 23(2) 177–182.

YOSHIHARA, S., MAKISHIMA, M., SUZUKI, N., OHTA, S. *Metabolicactivation of bisphenol A by rat liver S9 fraction*. Toxicol. Sci.62, 221–227. 2001.

ZAROONI, A., ELSHORBAGY W. *Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater*. Journal of Hazardous Materials,V. 136, pp. 398–405. 2006.

ZHANG, L.; LV, J. *High efficiency removal and recovery of an endocrine disrupting compound–bisphenol AF from wastewaters*. Separation and Purification Technology 116, 145–153. 2013.

ZHAO, J., LI, Y., ZHANG, C., ZENG, Q., ZHOU, Q .*Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge*. Journal of Hazardous Materials 155 305–311.2008.