



TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PELO PROCESSO COMBINADO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E BIORREATOR COM MEMBRANAS

Priscilla Lopes Florido

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Cristiano Piacsek Borges
Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro
Março de 2011

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PELO PROCESSO COMBINADO DE
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E BIORREATOR COM MEMBRANAS

Priscilla Lopes Florido

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, DSc

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, DSc

Prof. Lidia Yokoyama, DSc

Prof. Miriam Cristina Santos Amaral, DSc

Prof. Célia Regina Granhen Tavares , DSc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2011

Florido, Priscilla Lopes

Tratamento do Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas / Priscilla Lopes Florido. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVIII, 155 p.: il.;29,7 cm.

Orientador(es): Cristiano Piacsek Borges

Juacyara Carbonelli Campos

Tese (doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 143-155

1. Tratamento de efluentes 2. Adsorção em carvão ativado. 3. Biorreatores com membranas. I. Borges, Cristiano Piacsek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PELO PROCESSO COMBINADO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E BIORREATOR COM MEMBRANAS

Priscilla Lopes Florido

Março/2011

Orientador(es): Cristiano Piacsek Borges
Juacyara Carbonelli Campos

Programa: Engenharia Química

O efluente de refinaria de petróleo contém compostos orgânicos residuais que consistem de substâncias não biodegradáveis ou de difícil degradação. A combinação do processo de adsorção em carvão ativado com os biorreatores com membranas desponta como um tratamento avançado capaz de remover esses compostos. As características do processo de adsorção associado à degradação biológica foram investigadas de forma a selecionar o carvão ativado em pó (CAP) para ser usado no biorreator com membranas (BRM). O processo de adsorção em CAP apresentou alta eficiência de remoção de compostos orgânicos (97% de remoção de carbono orgânico total dissolvido (COD) e 80% de redução de absorvância em 254 nm). Com objetivo de avaliar a influência dos grupos de superfície na capacidade de adsorção, os carvões ativados foram caracterizados quanto às análises de espectroscopia de infravermelho, Dessorção Térmica Programada (TPD) e análise elementar de oxigênio. Os grupos oxigenados presentes na superfície do carvão não são favoráveis à adsorção de compostos orgânicos polares devido ao fenômeno de repulsão. Por outro lado, a adição de CAP no BRM apresentou um efeito positivo no aumento do fluxo de permeado justificado pela alteração nas características da torta de filtração (menor compressibilidade e maior porosidade). O fluxo crítico e limite, assim como a permeabilidade hidráulica foram determinados tanto em unidade de bancada com módulo de placa, quanto em unidade piloto de BRM com membranas imersas do tipo fibra oca. Obteve-se aumento do fluxo crítico em até 50% com 4,0 g.L⁻¹ de CAP no interior do reator na unidade-piloto de BRM. O processo combinado de BRM com CAP consiste numa promissora alternativa como parte do tratamento do efluente de refinaria para reúso em torre de refrigeração.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Doctor of Science (D.Sc)

REFINERY WASTEWATER TREATMENT BY COMBINING BIOLOGICAL
POWDERED ACTIVATED CARBON (BPAC) AND MEMBRANE BIOREACTOR

Priscilla Lopes Florido

Março/2011

Advisors: Cristiano Piacsek Borges
Juacyara Carbonelli Campos

Department: Chemical Engineering

The refinery wastewater contains trace levels of recalcitrant organics compounds. As an advanced wastewater treatment, activated carbon adsorption combined to biological treatment and membrane separation process in membrane bioreactor is being applied to remove the refractory compounds. The sorption characteristics of biological powdered activated carbon (BPAC) were investigated in order to select an adsorbent to be used in the hybrid membrane process. The efficiency of organic matter removal was extremely high (97% of DOC removal and 80% of abs_{254} reduction). The activated carbon was characterized by FTIR, TPD and elemental analysis of oxygen in order to investigate the influence of surface groups at adsorptive capacity. The large amount of surface oxygenated groups at carbon surface promote, a negative effect explained by the repulsion of oxidized organic polar compounds of final refinery effluent. The positive effect of activated carbon inside membrane bioreactor was an improvement in the permeate flux of membrane, which was related to the ability of carbon particles changing the cake filtration characteristics (less compressibility and more porosity). In a lab scale flat sheet module and in a hollow fiber submerged MBR pilot plant set up, the critical and limit fluxes were evaluated, as well as the hydraulic permeability of the membrane at various PAC and biological sludge concentrations. At pilot plant test, the critical flux increase about 50% with 4.0 g.L^{-1} of CAP inside MBR. This hybrid process, named BPAC-MF, has the advantage to allow the treatment of effluents with recalcitrant contaminants, consisting of a promising alternative for reuse of industrial effluent.

Aos meus queridos avós
Anthero, Izaura, Juraci,
Justino, Maria e Rosa.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Cristiano e Juacyara pela orientação, incentivo, confiança e presteza sempre que solicitados.

Aos meus pais Vilma e Wilmar pelo amor e compreensão.

Ao Eutácio pelo apoio incondicional, companheirismo e paciência.

Ao grupo de trabalho do GEH do CENPES em especial aos operadores das unidades-piloto e aos técnicos do laboratório pelo apoio.

Aos colegas do PAM/UFRJ, pela ajuda nas análises de caracterização.

A todos os professores e funcionários do Programa de Engenharia Química, que direta ou indiretamente, contribuíram para este trabalho.

LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELA.....	xvii
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVO GERAL.....	7
Objetivos Específicos.....	7
CAPÍTULO 1 – ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	8
1.1 INTRODUÇÃO.....	8
1.2 FUNDAMENTOS.....	9
1.2.1 Grupos de Superfície.....	10
1.2.2 Processos de Ativação.....	10
1.2.3 Porosidade.....	11
1.2.4 Isoterma de Adsorção.....	12
1.2.5 Classificação das Isotermas de Adsorção.....	13
1.2.6 Cinética de Adsorção.....	19
1.2.7 Análise Granulométrica.....	20
1.3 METODOLOGIA.....	22
1.3.1 Materiais Adsorventes.....	22
1.3.2 Parâmetros Físico-químicos do Efluente.....	22
1.3.3 Propriedades Texturais e Mecânicas.....	23
1.3.3.1 Capacidade de Adsorção.....	23
1.3.3.2 Análise de Adsorção de Composto Modelo (Fenol).....	24
1.3.3.3 Análise de Adsorção de Nitrogênio.....	25
1.3.3.4 Análise do Tamanho de Partícula.....	26
1.3.4 Caracterização Físico-química dos Grupos de Superfície.....	26
1.3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	26
1.3.4.2 Dessorção Térmica Programada – DTP.....	26
1.3.5 Estabilidade Térmica do Carvão Ativado em Atmosfera Oxidante.....	27

1.3.5.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	27
1.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
1.4.1	Propriedades Texturais e Mecânicas.....	28
1.4.1.1	Capacidade de Adsorção.....	28
1.4.1.2	Adsorção de Fenol.....	31
1.4.1.3	Análise de BET (Brunauer, Emett e Teller).....	33
1.4.1.4	Análise do Tamanho de Partícula.....	37
1.4.2	Caracterização Físico-química dos Grupos de Superfície.....	38
1.4.2.1	Espectroscopia de Infravermelho.....	38
1.4.2.2	Dessorção Térmica Programada – DTP.....	41
1.4.3	Estabilidade Térmica do carvão Ativado em Atmosfera Oxidante.....	45
1.4.3.1	Análise Termogravimétrica (ATG).....	45
1.5	CONCLUSÕES.....	47
CAPÍTULO 2 - PROCESSO BIOLÓGICO ASSOCIADO A ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....		48
2.1	INTRODUÇÃO.....	48
2.1.1	Coefficientes de Transferência de Oxigênio (KL_a).....	48
2.1.2	Avaliação do Consumo de Oxigênio Dissolvido - Respirimetria.....	50
2.1.3	Carvão Ativado em Pó Combinado com Lodos Ativados.....	51
2.1.3.1	Mecanismo de Adsorção e Biodegradação.....	53
2.1.3.2	Reposição de CAP no Reator.....	54
2.1.3.3	Microscopia do Lodo.....	55
2.2	METODOLOGIA.....	56
2.2.1	Cinética de Remoção de Compostos Orgânicos.....	56
2.2.2	Avaliação do Efeito do CAP na Resistência a Choques de Carga no Reator Biológico.....	58
2.2.3	Metodologias Analíticas.....	58
2.2.3.1	Carbono Orgânico Total (COD).....	59

2.2.3.2	Determinação de Compostos que Adsorvem em 254 nm.....	59
2.2.3.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	59
2.2.3.4	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	59
2.2.3.5	Amônia.....	60
2.2.3.6	Óleos e Graxas (O&G)	60
2.2.3.7	Fenóis	60
2.2.3.8	Cloretos	60
2.2.3.9	Análise de Sólidos (SST e SSV)	60
2.2.4	Análise de Sólidos no Sistema de Lodos Ativados + CAP	61
2.2.5	Taxa de Consumo de Oxigênio Dissolvido - Respirometria	62
2.2.6	Transferência de Oxigênio.....	64
2.2.6.1	Transferência de Oxigênio em Laboratório.....	64
2.2.6.2	Transferência de Oxigênio na Unidade-piloto de BRM.....	65
2.2.7	Avaliação das Características do Lodo Biológico e do CAP	66
2.2.7.1	Fotomicrografias do Lodo Biológico e CAP (Microscopia Ótica).	66
2.2.7.2	Fotomicrografias do Carvão Ativado em Pó (MEV)	66
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
2.3.1	Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos Dissolvidos	67
2.3.1.1	Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos – COD	67
2.3.1.2	Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos – Abs 254nm	69
2.3.2	Efeito do CAP na Resistência a Choques de Carga	70
2.3.3	Taxa de Consumo de Oxigênio Dissolvido – Respirometria	72
2.3.4	Coeficiente de Transferência de Oxigênio kLa	75
2.3.4.1	Transferência de Oxigênio na Unidade-piloto de BRM.....	76
2.3.4.2	Transferência de Oxigênio em Ensaios de Laboratório	77

2.3.5	Avaliação das Características do Lodo Biológico e do CAP	79
2.3.5.1	Fotomicrografias do Lodo Biológico e CAP por Microscopia Ótica	79
2.3.5.2	Avaliação Superficial do CAP porMEV	82
2.4	CONCLUSÕES	85
CAPÍTULO 3 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS - BIORREATOR COM MEMBRANAS (BRM)		86
3.1	INTRODUÇÃO	86
3.1.1	Biorreatores com Membranas	86
3.1.1.1	Biorreator com Membranas e Carvão Ativado em Pó (CAP)	89
3.1.2	Aspectos dos Processos Biológicos	90
3.1.3	Princípios do Processo de Separação por Membranas	93
3.1.3.1	Transferência de Massa	96
3.1.4	Mecanismos de Controle de Incrustações	97
3.1.5	Fluxo Crítico	99
3.1.6	Toxicidade	99
3.2	METODOLOGIA	103
3.2.1	Descrição da Unidade de Bancada de MRB Placas Planas	103
3.2.2	Descrição da Unidade-piloto de BRM Fibras Ocas da Zenon	104
3.2.3	Condições Operacionais Unidade-piloto de BRM Fibra Oca da Zenon	106
3.2.4	Monitoramento dos Parâmetros Físico-químicos e Biológicos	108
3.2.5	Permeabilidade Hidráulica na Unidade de Bancada de BRM Placa Plana	109
3.2.6	Permeabilidade do Lodo Biológico com CAP	109
3.2.7	Resistência à Permeação	109
3.2.8	Filtrabilidade do Lodo	110
3.2.9	Caracterização das Membranas por MEV	110
3.2.10	Ensaio Ecotoxicológicos	110

3.2.10.1	Toxicidade Aguda	110
3.2.10.2	Toxicidade Crônica	111
3.3	DISCUSSÃO E RESULTADOS	112
3.3.1	Unidade de Bancada de BRM Placa Plana	112
3.3.3.1	Fluxo de Permeado na Unidade de Bancada de BRM Placas Planas	112
3.3.2	Unidade-piloto de BRM Fibra Oca	118
3.3.2.1	Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos e N-NH ₃	118
3.3.2.2	Desempenho no Processo de Filtração da Unidade-piloto de BRM Fibra Oca.....	121
3.3.2.3	Fluxo Crítico na Unidade-piloto de BRM Fibra Oca	124
3.3.2.4	Permeabilidade Hidráulica na Unidade-piloto de BRM Fibra Oca	128
3.3.2.5	Resistência na Unidade-piloto de BRM Fibra oca.....	130
3.3.2.6	Fotomicrografias das Membranas de Fibra oca (MEV).....	131
3.3.2.7	Ensaio Ecotoxicológicos.....	133
3.3.2.8	Toxicidade Aguda	133
3.3.2.9	Toxicidade Crônica	135
3.3	CONCLUSÕES	139
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	140
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
	REFERÊNCIAS	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático do tamanho de poros em partículas de carvão ativado e sua correlação com o método de medida (índices de melação, azul de metileno e iodo).	9
Figura 2: Diferentes tipos de poros do carvão ativado: poro fechado (C), poro blindado (B), poro de transporte (T), poro interligado (I) e rugosidade (R). (ROUQUEROL <i>et al.</i> , 1999).	12
Figura 3: Classificação das isotermas de adsorção em que P e P _o são a pressão do gás (N ₂) considerado e sua pressão de saturação, P/P _o é a pressão relativa (BRUNAUER, 1972).	13
Figura 4: Classificação das isotermas de adsorção segundo WEBER e CHAKRAVORTI (1974).	15
Figura 5: Modelo da Isoterma de Freundlich (ECKENFELDER, 1980).	18
Figura 6: Quatro etapas do processo de adsorção (WEBER & SMITH, 1987 e BAUP <i>et al.</i> , 2000).	20
Figura 7: Fotografia do equipamento utilizado nos ensaios de adsorção.	24
Figura 8: Variação da quantidade específica de compostos orgânicos adsorvida em função da concentração total de orgânicos na fase líquida para os carvões estudados, a 25°C.	28
Figura 9: Variação da adsorção específica carvão Carbono 118 CB em função da concentração de equilíbrio na fase líquida.	31
Figura 10: Isoterma de adsorção e dessorção de N _{2(g)} a 77K para Carbono 118-CB. .	35
Figura 11: Isoterma de adsorção e dessorção de N _{2(g)} a 77K para Crosscarbo A 3062-LC.	35
Figura 12: Histograma da distribuição do tamanho de partícula.	37
Figura 13: Espectro de infravermelho para o carvão Crosscarbo 3062 –LC.	39
Figura 14: Espectro de infravermelho para o carvão Carbono 118-CB.	39
Figura 15: Espécies constituintes da superfície do carvão.	42
Figura 16: Evolução de CO _(g) e CO _{2(g)} em função da temperatura para o carvão ativado Crosscarbo A 3062-LC.	43

Figura 17: Evolução de $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ em função da temperatura para o carvão Carbono 118-CB.....	43
Figura 18: Análise de ATG para o carvão Crosscarbo 3062-LC.....	45
Figura 19: Análise de ATG para o carvão Carbono 118-CB.....	46
Figura 20 Reatores biológicos utilizados nos ensaios de cinética de adsorção da Etapa 1: a) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1}$, b) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1} + \text{CAP } 2,0 \text{ g.L}^{-1}$, c) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1} + \text{CAP } 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e d) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1} + \text{CAP } 0,05 \text{ g.L}^{-1}$..	57
Figura 21: Esquema para aquisição de dados do teste de respirometria.	62
Figura 22: Foto do sistema para aquisição de dados do teste de respirometria.....	63
Figura 23: Remoção de COD em função do tempo para os sistemas de lodos ativados com CAP nas concentrações de 0,05, 0,5 e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ para carga mássica de $0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$	67
Figura 24: Redução de COD em função do tempo para os sistemas de lodos ativados com CAP nas concentrações de 0,05, 0,5 e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ para carga mássica de $0,053 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$	68
Figura 25: Redução de Abs 254 nm em função do tempo para os sistemas de lodos ativados com CAP nas concentrações de 0,05, 0,5 e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ para carga mássica de $0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$	69
Figura 26: Remoção (%) de COD em lodos ativados com diferentes concentrações de CAP.....	71
Figura 27: Remoção (%) de COD em lodos ativados com diferentes concentrações de CAP.....	72
Figura 28: Consumo de oxigênio dissolvido em função do tempo para diferentes concentrações de CAP no reator ($2,0, 6,0$ e 12 g.L^{-1}).	73
Figura 29: Transferência de oxigênio em função do tempo na unidade-piloto de MBR com adição de CAP ($2,0, 4,0$ e $6,0 \text{ g.L}^{-1}$).	76
Figura 30: Transferência de oxigênio em função do tempo na unidade-piloto de MBR com adição de CAP ($2,0, 4,0$ e $6,0 \text{ g.L}^{-1}$).	77
Figura 31: Fotomicrografias do lodo biológico. (a) Aumento de 100 vezes; (b), (c) e (d) Aumento de 400 vezes; (e) e (f) Aumento de 1000 vezes.....	80
Figura 32: Fotomicrografias do lodo biológico com CAP (2 g.L^{-1}). (a) Aumento de 40 vezes; (b) Aumento de 100 vezes, (c), (d), (e) e (f) Aumento de 1.000 vezes.....	81

Figura 33: Fotomicrografias das partículas do carvão Carbono 118 CB. (a) e (b) Aumento de 400 vezes; (c) Aumento de 700 vezes; (d) Aumento de 1.000 vezes; (e) Aumento de 4.000 vezes; (f) Aumento de 16.000 vezes; (g) Aumento de 40.000 vezes e (h) Aumento de 50.000 vezes.	83
Figura 34: BRM com módulo de membrana externo ao tanque de processo.	87
Figura 35: BRM com módulo de membrana imerso no tanque de processo.	88
Figura 36: Dimensões de diferentes espécies retidas nas membranas em diferentes processos (HABERT <i>et al.</i> , 2003)	94
Figura 37: Perfil de concentração próximo à superfície da membrana.....	96
Figura 38: Esquema ilustrando a seqüência crescente dos valores das estatísticas que expressam os resultados de um teste de ecotoxicidade. Concentração de efeito não observado (CENO), concentração de efeito observado (CEO) e a concentração letal 50% (CL50) (VEIGA, 2010).....	101
Figura 39: Desenho esquemático do sistema de microfiltração bancada.....	103
Figura 40: Foto do sistema de BRM de placas planas de bancada.....	103
Figura 41: a) Módulo de membrana placa plana; b) Membrana placa plana.....	104
Figura 42: (a) Módulo de membranas e (b) o skid da unidade-piloto de BRM fibras-ocas da Zenon.....	105
Figura 43: Representação esquemática da unidade-piloto de BRM fibra oca Zenon.....	107
Figura 44: Fluxo de permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (3 g.L ⁻¹) em diferentes escoamentos.....	113
Figura 45: Fluxo permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (6 g.L ⁻¹) em diferentes escoamentos.....	113
Figura 46: Fluxo de em função da pressão em lodos ativados (12 g.L ⁻¹) em diferentes escoamentos.	114
Figura 47: Fluxo permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (3 g.L ⁻¹) com adição de CAP (2 g.L ⁻¹) em diferentes escoamentos.	114
Figura 48: Fluxo permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (3 g.L ⁻¹) com adição de CAP (6 g.L ⁻¹) em diferentes escoamentos.	115
Figura 49: Relação entre fluxo limite e concentração de sólidos para cada condição de escoamento investigada.	116

Figura 50: Relação entre fluxo limite e concentração CAP para cada condição de escoamento investigada e concentração de sólidos biológicos mantida em 3 g.L^{-1} .	117
Figura 51: DQO na alimentação e no permeado medidos na unidade piloto de BRM.	119
Figura 52: COD na alimentação e no permeado medidos na unidade piloto de BRM.	119
Figura 53: N-NH_3 na alimentação e no permeado medidos na unidade piloto de BRM.	120
Figura 54: Fluxo de permeado, pressão de operação e a permeabilidade em função do tempo no BRM piloto de fibras ocas em função da adição de CAP.	122
Figura 55: Sólidos suspensos totais no BRM piloto de fibras ocas.	123
Figura 56: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico ($\text{SST} = 8,2 \text{ g.L}^{-1}$).	125
Figura 57: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico ($\text{SST} = 10,5 \text{ g.L}^{-1}$).	126
Figura 58: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico e CAP (2 g.L^{-1}) ($\text{SST}_{\text{total}} = 9,4 \text{ g.L}^{-1}$).	126
Figura 59: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico e CAP (4 g.L^{-1}) ($\text{SST}_{\text{total}} = 9,4 \text{ g.L}^{-1}$).	127
Figura 60: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico e CAP (6 g.L^{-1}) ($\text{SST}_{\text{total}} = 8,2 \text{ g.L}^{-1}$).	127
Figura 61: Permeabilidade hidráulica em função do tempo de operação. As setas indicam diferentes concentrações de CAP no reator.	129
Figura 62: Fotomicrografias da superfície das membranas antes dos testes nas magnitudes de a) 110, b) 170, c) 1000 e d) 5000 vezes.	131
Figura 63: Superfície da membrana de fibra oca após os testes a) b) Após 20 minutos de ultrassom imerso em hipoclorito (1 g.L^{-1}) com magnitude de 1000 vezes c) Após 20 minutos de ultrassom com magnitude de 5000 vezes d) Após 20 minutos de ultrassom imerso em hipoclorito (1 g.L^{-1}) com magnitude de 5000 vezes.	132
Figura 64: Superfície da membrana de fibra oca após os testes sem tratamento a) com magnitude de 1000 b) com magnitude de 5000 vezes.	133

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Distribuição hídrica no planeta.	1
Tabela 2 - Nome comercial e fabricantes dos carvões ativados em pó.	22
Tabela 3 - Valores médios de parâmetros físico-químicos do efluente da REDUC.	23
Tabela 4 - Características físico-químicas dos adsorventes selecionados	25
Tabela 5 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os carvões investigados.....	29
Tabela 6- Parâmetros do modelo de Langmuir para os carvões investigados.....	30
Tabela 7- Parâmetros do modelo de Freundlich para os sistemas investigados.	32
Tabela 8 - Valores de área específica, tamanho e volume de poro.....	34
Tabela 9 - Grupos funcionais e seus respectivos comprimentos de onda.	40
Tabela 10 – Parâmetros dos testes de cinética de remoção de orgânicos.....	56
Tabela 11– Parâmetros dos testes de remoção de COD.	58
Tabela 12 – Parâmetros dos testes de respirometria.	64
Tabela 13 – Taxa específica de consumo de O ₂ com diferentes concentrações de CAP.	73
Tabela 14 - kL _a em unidade-piloto para diferentes concentrações de CAP	77
Tabela 15 - Consumo de O ₂ para diferentes concentrações de CAP.	78
Tabela 16 – kL _a em laboratório para diferentes concentrações de CAP.....	78
Tabelas 17 – Parâmetros de processo de reatores biológicos.	93
Tabela 18 – Eficiência de remoção dos processos biológicos.....	93
Tabela 19 - Características da unidade-piloto de BRM fibras-ocas da Zenon.	104
Tabela 20 - Condições de operação na unidade-piloto de BRM fibra oca.	107
Tabela 21 – Rotina operacional e analítica da unidade –piloto de BRM.....	108
Tabela 22 - Fluxo de permeado para a pressão de 1 bar com diferentes escoamentos (número de Reynolds de 680, 1350, 2000 e 2700).	116
Tabela 23 – Valores médios de DQO, COD a N-NH ₃ , na alimentação e no permeado e antes e após a adição de CAP (2, 4 e 6 g.L ⁻¹) no BRM.	118
Tabela 24– Valores de SST e SSV (g.L ⁻¹), filtrabilidade do lodo (volume filtrado em 5 min), concentração de CAP no biorreator (g.L ⁻¹) e fluxo crítico (L . m ⁻² .h ⁻¹).....	124

Tabela 25 - Resistência à Filtração.....	130
Tabela 26 – Resultado dos ensaios ecotoxicológicos de toxicidade aguda.....	134
Tabela 27 – Resultado dos ensaios ecotoxicológicos de toxicidade crônica.....	135
Tabela 28 – Valores de DQO, COD e Absorbância em 254 nm das amostras que foram realizadas os ensaios ecotoxicológicos agudo e crônico.	137

INTRODUÇÃO

A água potável é um recurso finito que se distribui em partes desiguais pela superfície terrestre. Se, por um lado, seu ciclo natural se responsabiliza pela sua manutenção tornando-a um recurso renovável, por outro, suas reservas são limitadas.

O volume da terra chega a um trilhão de km³, mas apenas a milésima parte dela é constituída de água. Cerca de 1,3 bilhão a 1,4 bilhão de km³ de água preenchem vazios da crosta terrestre cobrindo três quartos da superfície e integrando a atmosfera. De acordo com RYGAARD (2003) a água disponível na terra está concentrada (97,6%) nos oceanos (Tabela 1). A água potável e com baixa salinidade corresponde aos 2,4% restantes. Entretanto, somente 0,31% não está nos pólos na forma de gelo e menos de 0,02% está disponível em rios e lagos na forma de água com baixa salinidade e disponível para consumo.

Tabela 1 – Distribuição hídrica no planeta.

	Volume (km³)	Percentual (%)
Oceanos	1.370.000	97,61
Calotas polares e geleiras	29.000	2,08
Água subterrânea	4.000	0,29
Água doce de lagos	125	0,009
Água salgada de lagos	104	0,008
Água misturada no solo	67	0,005
Vapor d'água na atmosfera	14	0,0009
Rios	1,2	0,00009

Fonte: WETZEL, 1983.

O relatório anual das Nações Unidas faz projeções pessimistas para o futuro da humanidade, estimando que em 2050 mais de 45% da população mundial não poderá contar com a porção mínima individual de água para necessidades básicas. Segundo

dados estatísticos, hoje 1,1 bilhão de pessoas praticamente não tem acesso à água com baixa salinidade (BRAZ, 2010). Em 2053, mantidas as taxas de crescimento populacional mundial (1,6% aa) e de consumo unitário, os 14.000 km³ de água disponível não serão mais suficientes para atender a demanda mundial (ASSIS, 2001). A partir destes dados especula-se que a próxima guerra mundial será pela água. Há sinais dessa tensão em áreas do planeta como Oriente Médio e África. A distribuição desigual é causa maior de problemas. O Brasil é privilegiado com 12% da água superficial potável do mundo, além disso, mais de 90% do território brasileiro recebe chuvas abundantes durante o ano e as condições climáticas e geológicas propiciam a formação de uma extensa e densa rede de rios, com exceção do Semi-Árido, onde os rios são pobres e temporários. Essa água, no entanto, é distribuída de forma irregular. A Amazônia possui 78% da água superficial, mas apresenta as mais baixas concentrações populacionais. Por outro lado, no Sudeste, essa relação se inverte: a maior concentração populacional do País tem disponível 6% do total da água. Mesmo na área de incidência do Semi-Árido (10% do território brasileiro; quase metade dos estados do Nordeste), não existe uma distribuição homogênea (RICARDO, 2005)

O reúso de efluentes desponta como uma promissora alternativa para minimizar a demanda dos recursos hídricos além da redução na agressividade ao ambiente causado pela poluição associada a emissão desses efluentes. Neste sentido, existe uma crescente tendência para reutilização de efluentes no mundo devido, não só pela escassez do recurso hídrico, mas também pelo alto custo de abastecimento de água e pela maior exigência nas legislações, reduzindo o limite para descarga de poluentes nos corpos receptores e restringindo o volume de descarga.

A Lei nº 9433, de 8 de Janeiro de 1997, introduziu avanços expressivos à legislação ambiental e está em sintonia com muitas das propostas contidas na Agenda 21. Essa Lei obedece ao princípio que todos os corpos d'água são de domínio público e proclamou outros princípios básicos: adoção da bacia hidrográfica como unidade de gerenciamento e planejamento, respeito aos usos múltiplos dos corpos d'água, reconhecimento do valor econômico da água e uma gestão participativa descentralizada. Foram definidos cinco instrumentos essenciais: plano nacional de recursos hídricos, outorga de direito de uso dos recursos hídricos, cobrança pelo uso da água, enquadramento dos corpos d'água em classes de uso e sistema nacional de informação sobre recursos hídricos.

O reúso de efluentes também pode ser considerado, então, como solução para amenizar a possível cobrança futura pelo uso da água e o alto custo para o tratamento

de efluente. Além disso, a imagem pública de uma empresa ambientalmente correta, que trata e reutiliza seus efluentes, é muito bem vista perante a sociedade.

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

Dentre os processos selecionados para o tratamento de efluentes estão desde os mais simples, como remoção de sólidos suspensos, até tratamentos mais complexos como filtração em membranas e adsorção em carvão ativado.

O tratamento a ser aplicado dependerá da qualidade do efluente, do tratamento secundário e do uso final da água. Em uma refinaria, por exemplo, a principal fonte de consumo é a reposição do sistema de refrigeração, que exige uma água de qualidade superior às águas de processo.

Atualmente, os efluentes de uma refinaria após passarem pelo processo de remoção de óleo por separadores de água e óleo e flotadores, são direcionados para o processo biológico (tratamento secundário), que podem ser compostos por lagoas aeradas, lodos ativados ou reatores de biomassa fixa. Esses efluentes têm a maioria dos poluentes removidos nestes processos, apresentando características físico-químicas que atendem aos limites estabelecidos pela legislação (CONAMA 357/05) e que permitem o seu descarte nos corpos receptores. Entretanto, para o reúso no sistema de refrigeração há necessidade de tratamento adicional para redução dos sais dissolvidos, principalmente os íons cloretos, que são identificados como um parâmetro crítico e limitante.

A remoção de íons pode ser realizada pelos processos de osmose inversa ou de eletrodialise, que exigem para a corrente de alimentação qualidade superior a dos efluentes oriundos do tratamento secundário de uma refinaria. Em geral, é necessária a redução da concentração de compostos orgânicos residuais e remoção mais efetiva dos sólidos suspensos.

O processo de separação em membranas de microfiltração tem sido utilizado para a remoção dos sólidos, e sua combinação com o tratamento biológico é o conceito fundamental dos chamados biorreatores com membranas (BRM) (YANG *et al.*, 2006). É, tecnicamente, similar àquele do tratamento convencional de efluentes, exceto pelo sistema de separação do lodo e da água tratada. No BRM, a separação não é feita por

decantação em um sedimentador secundário, mas por filtração com membranas, o que garante um efluente tratado com alta qualidade, uma vez que as membranas retêm totalmente a biomassa (HOLBROOK *et al.*, 2005). A combinação do tratamento biológico com o processo de microfiltração nos biorreatores com membranas (BRM) vem sendo intensamente estudada (MENG *et al.*, 2009). Entretanto, o problema de incrustação nas membranas e a queda do fluxo de permeado com o tempo de operação continuam sendo um desafio. Para prevenir ou minimizar este problema várias técnicas vêm sendo aplicadas como: operação com baixo fluxo de permeado, aeração tangencial a superfície da membrana, inversão ou interrupção periódica do fluxo do permeado (REMY *et al.*, 2009). Uma excelente revisão desses tópicos é apresentada por LE-CLECH *et al.* (2006).

O efluente de refinaria de petróleo contém compostos orgânicos residuais que consistem de substâncias não biodegradáveis ou de difícil degradação, como hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos, provenientes do processo de refino de petróleo. A combinação do processo de adsorção em carvão ativado com os biorreatores com membranas desponta como um tratamento avançado capaz de remover esses compostos orgânicos residuais (LESAGE *et al.*, 2008; REMY *et al.*, 2009; SATYAWALI & BALAKRISHNAN, 2009a e 2009b). Muitos desses estudos focaram nas propriedades simultâneas de sorção e biodegradação para a remoção dos compostos orgânicos residuais. Algumas importantes vantagens são conferidas à adição de carvão ativado em pó (CAP) no biorreator com membranas, como a redução de incrustações na membrana pela redução dos compostos orgânicos e pela alteração nas características da camada aderida na membrana (torta de filtração). A presença do CAP reduz a compressibilidade dos flocos do lodo biológico, aumentando a porosidade da torta de filtração e conseqüentemente produz um aumento do fluxo de filtração (REMY *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010). Algumas das vantagens conferidas pela adição de CAP no biorreator com membranas são:

- Aumento da remoção de compostos orgânicos por adsorção (LI *et al.*, 2010, REMY *et al.*, 2010, OMER *et al.*, 2008 e XIANG & KIM, 2008).
- Aumento da capacidade de biodegradação devido ao aumento do tempo contato dos compostos orgânicos no reator biológico (REMY *et al.*, 2009 e MUNZ *et al.*, 2007).
- Aumento da atividade biológica da biomassa avaliada pelo consumo de O₂, (CONTRERAS *et al.*, 2008; SHER *et al.*, 2000; ORSHANSHY & NARKIS, 1997).
- Aumento do fluxo de permeado pela ação do carvão ativado em pó como promotor de turbulência (MEIER, 2010; LESAGE *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2005^b).

A combinação do BRM com a adsorção em carvão ativado em pó, em substituição ao tratamento secundário, apresenta um grande potencial e pode ser uma alternativa promissora de tratamento para efluente do refino do petróleo visando ao reúso. Dentro desse contexto, este estudo investiga os efeitos do sinergismo referente à combinação dos processos de adsorção e biodegradação com a adição do carvão ativado em pó (CAP) em BRM.

O trabalho foi desenvolvido em três fases, discutidas nos capítulos 1, 2 e 3 respectivamente. Na primeira fase foi explorada a caracterização de diferentes carvões ativados, nacionais e importados, quanto à capacidade de adsorção, propriedades texturais e os grupos químicos na superfície. Essa etapa teve por objetivo investigar a correlação entre as propriedades físico-químicas dos carvões com a respectiva capacidade de adsorção.

Na segunda fase, Capítulo 2, foi avaliado o efeito da associação de CAP com o lodo biológico, tanto na remoção dos compostos orgânicos quanto no aumento da atividade biológica, avaliada pela técnica de respirometria. Além disso, foram realizadas fotomicrografias (microscópio ótico - MO e microscópio eletrônico de varredura - MEV) para avaliar a associação entre os particulados de carvão e o lodo ativado.

Na terceira fase, Capítulo 3, o desempenho do processo de separação por membranas, microfiltração, foi avaliado no BRM com CAP em diferentes concentrações pela determinação do fluxo limite, fluxo crítico e permeabilidade. Após os testes, realizou-se a análise morfológica por MEV da membrana para investigar possíveis danos por abrasão. O desempenho do processo contínuo em unidade-piloto, associando BRM com adsorção (CAP), foi avaliado em testes de duração de 120 dias (60 dias sem da adição de CAP e 60 dias com adição de CAP com 2, 4 e 6 g.L⁻¹) e coletadas amostras para testes de toxicidade aguda e crônica a fim de avaliar a redução/remoção da toxicidade pela redução dos compostos orgânicos recalcitrantes. Esse processo combinado apresenta a vantagem de remover turbidez e reduzir a concentração compostos orgânicos recalcitrantes e consiste numa promissora alternativa como parte do tratamento do efluente de refinaria para reúso em torre de refrigeração. Para atender as exigências da água de reúso em torre de refrigeração é necessário complementar o tratamento do efluente com a etapa de dessalinização, em que a alta qualidade da água tratada pelo BRM com CAP atende as exigências necessária para esse processo.

Devido ao aspecto inovador deste estudo espera-se que os resultados forneçam subsídios para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem no processo de

adsorção, e definição dos fatores de maior importância para eficiência de remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes. Finalmente possibilitar a avaliação da eficiência sobre o controle a formação de incrustação e a estabilidade do processo biológico em reatores biológicos a membranas (BRM).

OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa tese é avaliar o processo de adsorção em carvão ativado em pó combinado ao biorreator com membrana (BRM) aplicado na remoção de compostos recalcitrantes inerentes ao efluente de refinaria de petróleo.

Objetivos Específicos

Este trabalho envolve o estudo de uma rota alternativa de tratamento do efluente de refinaria, na qual se combinam as vantagens intrínsecas dos processos de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas. Esse estudo está delineado pelos seguintes objetivos específicos:

- Investigar a correlação entre as propriedades físico-químicas do carvão com a capacidade de adsorção.

O estudo das propriedades físico-químicas do adsorvente foi realizado pela determinação das características texturais (área BET), distribuição do tamanho de partícula, identificação de grupos químicos de superfície por espectroscopia de infravermelho (FTIR), avaliação de estabilidade térmica (Dessorção Térmica Programada – DTP e Análise termogravimétrica- ATG) e do potencial eletrocinético. Essas propriedades foram correlacionadas com a capacidade adsortiva do carvão ativado, a qual foi avaliada pela determinação da isoterma de adsorção.

- Investigar efeito sinérgico na associação do carvão e o lodo ativado.

O processo de adsorção foi avaliado por meio do efeito da redução da concentração dos compostos orgânicos na atividade biológica, tanto pelo consumo de oxigênio dissolvido, como pelo aumento na capacidade de biodegradação de compostos orgânicos. A associação entre os particulados de carvão e o lodo ativado foi avaliada por microscopia ótica.

- Investigar o efeito do carvão ativado sobre o desempenho do processo de microfiltração em BRM.

Foi Investigado o efeito da presença de particulados, em função da concentração e do cisalhamento (Reynolds), sobre o fluxo de permeado, limite e crítico, e sobre a permeabilidade do efluente e do lodo biológico. A análise morfológica da membrana foi realizada para investigar possíveis danos por abrasão após os testes contínuos. O desempenho do processo contínuo, associando BRM com adsorção foi avaliado em testes de longa duração.

CAPÍTULO 1 – ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

1.1 INTRODUÇÃO

Processos de adsorção são amplamente utilizados no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos. Os principais adsorventes comerciais são: carvão ativado, aluminas, argilas, resinas orgânicas e adsorventes silicosos. GREGG & SING (1982) conceituaram os materiais adsorventes como substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva com o adsorvato (substância a ser adsorvida).

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

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

Para compreender o fenômeno da adsorção é necessário conhecer as propriedades físico-químicas do material adsorvente, no caso o carvão ativado. As propriedades do carvão ativado vão influenciar a capacidade de adsorção, sendo necessário levá-las em conta na seleção do carvão. A distribuição de tamanhos de poros e as atividades químicas superficiais dos diversos tipos de carvão são dependentes de sua origem, coque de petróleo, carvão vegetal, carvão betuminoso, lignina, entre outros.

Estruturalmente, o carvão ativado apresenta alta porosidade que determina uma área superficial superior a $1.100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto a areia, por exemplo, apresenta cerca de $80 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$, ou seja, cerca de 100.000 vezes menor. A dimensão dos poros do carvão varia de 10 Angstrom a algumas centenas de Angstrom, associados a uma alta superfície de contato disponível para adsorção (METCALF & EDDY, 2003, WEBER, 1972).

O fenômeno de adsorção combinado com o tratamento biológico integra e completa muito bem a remoção dos compostos orgânicos, pois se aplica, sobretudo, a moléculas com massa molar maior que 100 Dalton, pouco solúveis, pouco polares e também pouco biodegradáveis. Em virtude da dinâmica de adsorção e dessorção, os microrganismos presentes no biorreator podem regenerar biologicamente o carvão, metabolizando as substâncias biodegradáveis inicialmente adsorvidas e posteriormente dessorvidas, liberando novamente a superfície do carvão (OMER *et al.*, 2008, MUNZ *et al.*, 2007).

1.2 FUNDAMENTOS

O carvão ativado possui propriedades específicas dependendo do material de origem e do modo de ativação no processo de fabricação. A capacidade de adsorção pode ser determinada pela eficiência de remoção, monitorada por alguns parâmetros como carbono orgânico total dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), cor ou fenol presente no efluente. A caracterização das propriedades texturais e físico-química é obtida por meio da determinação de alguns índices padronizados como: número de iodo ($\text{mg.I}^2.\text{g}^{-1}$ carvão), cinzas (%), umidade (%), pH a 20°C, eficiência relativa ao melaço (%) ou índice de melaço, área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), diâmetro médio e efetivo, coeficiente de uniformidade, dureza e índice de fenol (g.L^{-1}).

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 (BESTANI, 2008). Segundo a I.U.P.A.C (1982), (*International, Union of Pure and Applied Chemistry*), os poros podem ser classificados em função do diâmetro conforme ilustrado na Figura 1.

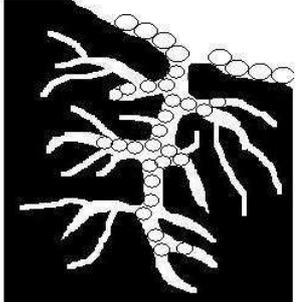
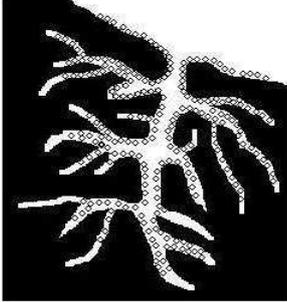
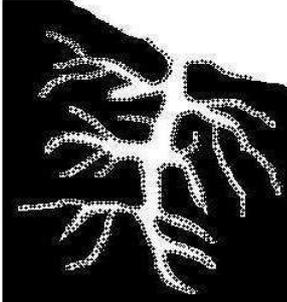
Macroporos > 50 nm	Mesoporos > 2 nm e < 50 nm	Microporos < 2 nm
<p>MACROPOROS (Melaço)</p> 	<p>MESOPOROS (Azul de Metileno)</p> 	<p>MICROPOROS (Iodo)</p> 

Figura 1: Desenho esquemático do tamanho de poros em partículas de carvão ativado e sua correlação com o método de medida (índices de melaço, azul de metileno e iodo).

Segundo STACHIW (2005) 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.

1.2.1 Grupos de Superfície

Segundo GOLIN (2007), os heteroátomos presentes na superfície do carvão são derivados da matéria-prima e permanecem no carvão como resultado de carbonizações imperfeitas, ou por ligação química à superfície do carbono durante a ativação ou tratamentos subseqüentes. Os heteroátomos estão ligados à superfície do carvão ativado na forma de grupos funcionais carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio, carbono-halogênio, e carbono-enxofre. Embora todos os grupos funcionais influenciem positivamente a adsorção de compostos inorgânicos, os grupos funcionais carbono-oxigênio parecem ser os que mais influenciam a adsorção de metais

De acordo com BANSAL & GOYAL (2005) a quantidade dos grupos carbono-oxigênio pode ser aumentada por processos de oxidação, como oxidação por ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, hipoclorito de sódio em fase líquida e por oxigênio na presença de ar a temperatura de 300 a 400°C na fase gasosa. Grupos superficiais carbono-oxigênio tanto com caráter ácido como com caráter neutro são gerados pelos tratamentos oxidantes mencionados. Os grupos superficiais ácidos são polares e realçam as propriedades de troca iônica do carvão favorecendo, assim, a adsorção de cátions.

Os grupos de oxigênio são o mais importante fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com o desempenho da adsorção (REINOSO & SÁBIO, 1998).

1.2.2 Processos de Ativação

A princípio, qualquer material orgânico rico em carbono pode ser transformado em carvão ativado. A produção envolve, basicamente, dois processos consecutivos, iniciando com a decomposição térmica, ou pirólise, do precursor seguido da ativação do material carbonizado para desenvolvimento dos vazios internos. Segundo CLAUDINO (2003), embora as condições de processamento tenham influência na estrutura e propriedades do produto final, essas são fortemente determinadas pelo

material precursor, pois este é quem determina as características químicas e estrutura porosa

Pirólise - Essa etapa é caracterizada pela queima do material precursor com oxigênio insuficiente para evitar uma combustão completa, sob temperaturas compreendidas entre 500 a 800 °C. É a etapa de preparação do material, em que elementos tais como hidrogênio e oxigênio são eliminados do precursor, produzindo um esqueleto carbonoso com uma estrutura porosa latente. Os heteroátomos (O, H, Cl, N, S, etc.) permanecem quimicamente ligados a macromoléculas aromáticas e essas são transformadas em complexos superficiais promovendo assim as características típicas do material (SILVA, 2009).

Ativação - É o processo subsequente à pirólise que tem por finalidade o aumento do volume dos poros e da área superficial, por meio da eliminação de produtos formados durante a decomposição térmica e liberação de gases orgânicos. Estes efeitos combinados resultam na ampliação do tamanho dos microporos. À medida que a ativação prossegue novos poros são criados, os já existentes são alargados, e o volume específico é aumentado (SILVA, 2009).

Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física. A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior aquecimento moderado a temperaturas entre 400 e 600 °C, seguida da remoção do reagente químico, expondo a estrutura porosa. A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado com vapor d'água, CO₂ ou mistura de ambos, que se comportam como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 900 °C. Dependendo do material precursor e das condições de carbonização e ativação a que ele foi submetido, o produto possuirá diferentes características texturais e propriedades superficiais (GOLIN, 2007).

1.2.3 Porosidade

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

onde o primeiro corresponde a cavidades que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a uma cavidade isolada. Os poros que se comunicam com a cavidade externa podem ser poros blindados em formato de bolha, apenas uma rugosidade na superfície, ou quando um poro aberto é tal que permite o fluxo de fluido, o poro pode ser de transporte quando atravessa a partícula ou interligado quando existe comunicação entre os poros (GREGG & SING, 1982). A Figura 2 apresenta uma ilustração dos diferentes tipos de poros: poro fechado, poro blindado, poro de transporte, poro interligado e rugosidade.

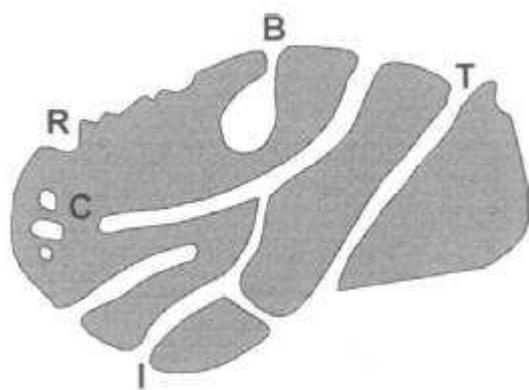


Figura 2: Diferentes tipos de poros do carvão ativado: poro fechado (C), poro blindado (B), poro de transporte (T), poro interligado (I) e rugosidade (R). (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

1.2.4 Isoterma de Adsorção

Em geral, é possível dividir o fenômeno de adsorção em duas classes principais: física e química. A adsorção física ocorre por forças intermoleculares, envolvendo forças de van der Waals, dipolos permanentes e dipolos induzidos entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida (adsorvato). A adsorção química por outro lado, envolve uma interação com transferência de elétrons entre adsorventes e adsorvato. Nesse caso, as espécies adsorvidas são ligadas por força de valência, similares as que ligam os átomos numa molécula.

A interação entre o adsorvente e o soluto é controlada e pode ser interpretada como um equilíbrio de fase, relacionando a concentração do soluto na fase sólida com sua concentração na fase líquida (RUTHVEN, 1984). Essa relação depende da temperatura e as curvas resultantes são chamadas de isotermas de adsorção. Há diversos tipos de isotermas, dependendo do mecanismo envolvido na interação entre

adsorvente e adsorbato, existindo vários mecanismos e modelos propostos para descrevê-las.

1.2.5 Classificação das Isotermas de Adsorção

As isotermas podem ser classificadas em função das características da adsorção como: a interação intermolecular entre o adsorvente e adsorbato, a energia envolvida no processo, o tamanho dos poros e o número de camadas adsorvidas.

A classificação das isotermas contempla seis tipos de isotermas, baseadas no equilíbrio gás-sólido e foi fundamentada na classificação apresentada por BRUNAUER, (1972) e, posteriormente, estendida pela I.U.P.A.C. (Figura 3). Essa classificação é comumente chamada de BET em homenagem aos autores Brunauer, Eminett e Teller. A maioria dessas isotermas resulta da adsorção física e a classificação da isoterma está geralmente associada às propriedades do adsorvente.

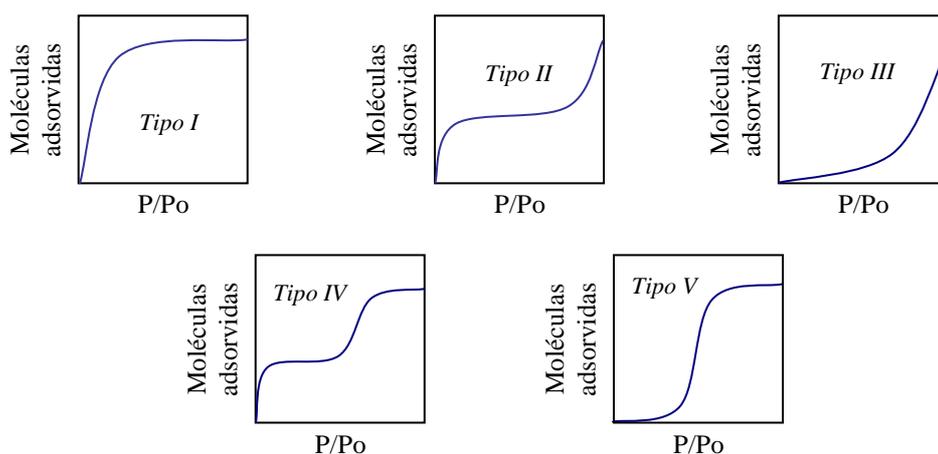


Figura 3: Classificação das isotermas de adsorção em que P e P_0 são a pressão do gás (N_2) considerado e sua pressão de saturação, P/P_0 é a pressão relativa (BRUNAUER, 1972).

A classificação BET foi desenvolvida com base nas isotermas obtidas com um sólido adsorvente e um gás qualquer como adsorbato. As principais características dessas isotermas foram discutidas por RUTHVEN (1984):

- **Isotermas do tipo I** – Na isoterma do Tipo I, a quantidade de gás adsorvida aumenta com o aumento da pressão e satura formando um *plateau*. Típicas de sólidos cujo volume microporoso é elevado, ou seja, estão associadas à adsorção em microporos,

nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato. Neste caso, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. A isoterma é caracterizada por um grande *plateau* indicando uma baixa formação de multicamadas. É a forma aproximada do modelo matemático de Langmuir.

- **Isotermas do tipo II** - A isoterma do Tipo II é caracterizada pelo aumento da quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão; em seguida, a adsorção mantém-se constante, e então aumenta novamente com o aumento da pressão. Este tipo de isoterma é característico de adsorção em multicamadas.

- **Isotermas do tipo III** - Na isoterma de adsorção do Tipo III, ocorre uma pequena adsorção no início, e após uma adsorção adicional ocorre mais facilmente devido às fortes interações entre as moléculas. Há formação de multicamadas desde baixas concentrações. As isotermas do Tipo II e III são observadas em adsorventes que possuem um grande volume microporoso.

- **Isotermas do tipo IV** - A isoterma do Tipo IV está associada aos adsorventes mesoporosos. O diâmetro do poro neste caso é maior que o diâmetro das moléculas do adsorvato. A presença de dois patamares resulta da formação de duas camadas sucessivas na superfície do sólido quando as interações entre as moléculas e a superfície são mais fortes que entre as das moléculas. Neste caso, os locais de adsorção da segunda camada só começam a ser preenchidos quando a primeira camada está cheia.

- **Isotermas do tipo V** - A isoterma do Tipo V ocorre em adsorventes microporosos com formação de multicamadas desde baixas concentrações. Depois da primeira camada adsorvida, ocorre a adsorção rápida de outras camadas. Assim como na isoterma do Tipo III, ocorrem interações mais fortes entre as moléculas do que entre moléculas e adsorvente.

WEBER & CHAKRAVORTI (1974) definiram as isotermas de adsorção como o equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e sua concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura e classificaram como: irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não-favorável. A sua classificação é indicada pela forma gráfica da isoterma, conforme representado na Figura 4. A isoterma do tipo linear representa uma relação direta da massa do adsorvato retida no adsorvente (W) e a concentração (c) deste na solução. Dessa forma, quanto maior for a concentração do adsorvato, maior será a quantidade adsorvida.

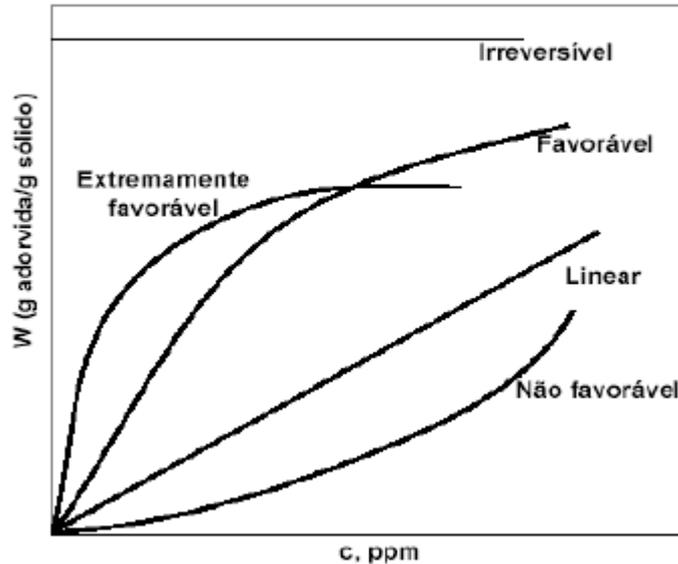


Figura 4: Classificação das isotermas de adsorção segundo WEBER e CHAKRAVORTI (1974).

As isotermas convexas são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvato em solução. As isotermas côncavas não são favoráveis, pois indicam a situação oposta. As isotermas do tipo irreversível indicam a formação de uma ligação estável entre adsorvente-adsorvato, mesmo a baixas concentrações de adsorvato em solução, impedindo a adsorção posterior ou a dessorção do adsorvato (STACHIW, 2005).

A classificação do tipo da isoterma, juntamente com outras informações relacionadas às características do adsorvente e do adsorvato, podem auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção. As isotermas podem ser utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação de uma planta. Dessa forma, a seguir, serão apresentados alguns modelos de isoterma de adsorção

1.2.5.1 Isoterma de Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo descrito por Henry. Neste, a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorvato umas com as outras e não há completa adsorção dos sítios. A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida pode ser descrita de forma linear (equação 1):

$$Q_e = K_h C_e$$

Equação 1

em que Q_e (mg.g^{-1}) e C_e (mg.L^{-1}) são as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e na fase fluida, respectivamente. K_h (L.g^{-1}) é a constante de partição entre as fases (PERUZZO, 2003).

1.2.5.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a primeira isoterma de adsorção desenvolvida teoricamente. Muitas outras equações foram propostas mais tarde, em que os ajustes dos resultados experimentais foram baseados nessa equação ou essas equações foram desenvolvidas usando o conceito de Langmuir. A equação de Langmuir ainda tem um importante papel nas teorias de adsorção física, assim como nas teorias de adsorção química. A equação também tem sido obtida usando conceitos de termodinâmica estatística, além do estudo cinético (BANSAL & GOYAL, 2005).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida admitindo que:

- As moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente em um número fixo de sítios (ou centros ativos) acessíveis, com localização bem definida,
- Todos os centros ativos têm energia equivalente,
- A adsorção é reversível,
- Cada centro ativo pode adsorver apenas uma molécula,
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas e os centros ativos de sua vizinhança (RUTHVEN, 1984; BANSAL & GOYAL, 2005).

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo a expressão:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Equação 2

em que:

Ce = concentração de equilíbrio do componente na fase fluida (mg.L^{-1})

Q_e = concentração de equilíbrio do componente na fase sólida (mg.g^{-1})

b = constante relacionada com o calor de adsorção (L.mg^{-1})

Q_m = capacidade da monocamada (mg.g^{-1})

1.2.5.3 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não restringir a adsorção somente em monocamada (ECKENFELDER, 1980; MOHANA & PITTMAN, 2006)

Segundo ROUQUEROL *et al.* (1999), os carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich, entretanto para altas pressões e baixas temperaturas não há um bom ajuste. A isoterma de Freundlich é expressa pela seguinte equação:

$$\frac{X}{M} = k C^n$$

Equação 3

Em que X é o número de mols do soluto adsorvido e M é a massa de adsorvente. A razão X/M pode ser representada por Q_e , concentração de equilíbrio do componente na fase sólida (mg.g^{-1}), em equilíbrio com a fase fluida de concentração C_e , do soluto expressa em mg.L^{-1} . A constante k (L.mg^{-1}) relaciona a adsorção específica (X/M ou Q_e) com a concentração do soluto na fase fluida e representa a energia de adsorção específica do sistema e n é um coeficiente empírico

As constantes k e n podem ser utilizadas para inferir sobre a natureza do carvão e do adsorvato. Altos valores de k e n indicam adsorção elevada na faixa de concentração estudada e, inversamente, valores baixos de k e n indicam baixa adsorção em concentrações diluídas. Geralmente, k e n diminuem com o aumento da complexidade do efluente (ECKENFELDER, 1980). A Figura 5 mostra a relação entre k e n .

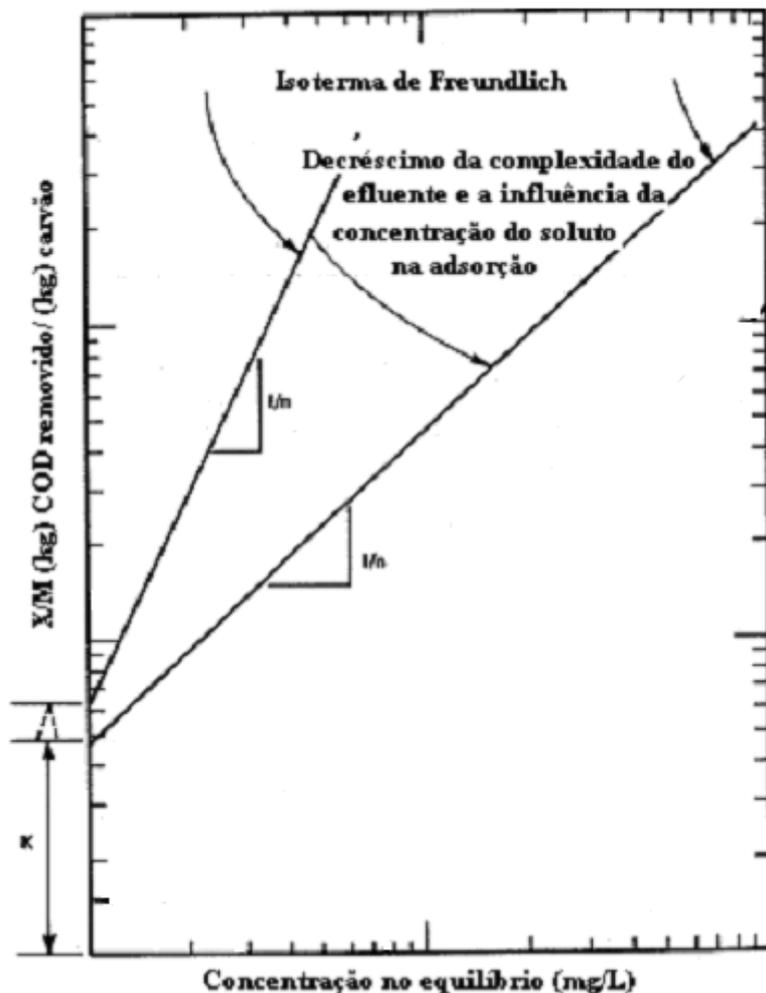


Figura 5: Modelo da Isoterma de Freundlich (ECKENFELDER, 1980).

Idealmente uma linha reta é obtida, mas há casos em que isto não acontece. Pode-se mencionar o fato em que uma impureza está presente na solução, ou há dois ou mais adsorvatos presentes e estes podem ser adsorvidos em diferentes velocidades, com diferentes capacidades de adsorção. Essas são situações em que o modelo de Freundlich pode não apresentar uma linha reta (CHEREMISINOFF, 2002).

Segundo SLEJKO (1985), a constante k pode ser interpretada como um indicador da capacidade de adsorção enquanto $1/n$ é um indicativo da energia ou intensidade de reação.

De acordo com CRITTENDEN *et al.* (2005), o coeficiente k é um parâmetro que avalia a intensidade de adsorção e $1/n$ representa o fator de heterogeneidade dos sítios de energia, que após vários estudos sugeriu que se a adsorção é favorável, $1/n < 1$.

Segundo STACHIW (2005), a constante de Freundlich, k , é uma indicação da capacidade de adsorção do material adsorvedor enquanto n indica a eficiência do processo de adsorção. O valor de n deve ser sempre maior que 1 enquanto se encontrar no valor entre 2 e 10 indica que o processo é favorável.

1.2.6 Cinética de Adsorção

WEBER & SMITH (1986) propuseram três etapas consecutivas na adsorção de moléculas em solução por adsorventes porosos. A primeira delas é o transporte do adsorvato até a superfície externa do adsorvente – transporte na camada limite hidrodinâmica. A segunda, com exceção de uma pequena fração da adsorção que ocorre na superfície externa, é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente – difusão interna, e a terceira etapa é a adsorção do soluto na superfície interna do adsorvente.

WEBER (1972) concluiu que, provavelmente, a etapa de adsorção não é a determinante na cinética do processo e que as etapas de transporte de massa, muito mais lentas, controlam a taxa global de adsorção no carvão ativado. Naturalmente, a importância relativa do transporte da camada limite e da difusão interna depende das características do adsorvente e do adsorvato. Se a difusão interna é a etapa determinante da adsorção, então, o tamanho da molécula do soluto afeta a taxa total de adsorção. Quanto maior a molécula, mais lenta a difusão e, dessa forma, menor a taxa de adsorção. A redução do tamanho da partícula do adsorvente também aumenta a taxa de adsorção nesse tipo de sistema.

Por outro lado em sistemas controlados pelo transporte na camada limite a agitação na fase fluida é favorável, enquanto que em sistemas controlados por difusão interna isto não produz melhores resultados (LI *et al.*, 2002).

A cinética do processo de adsorção depende da competição entre as velocidades nas seguintes quatro etapas sucessivas (Figura 6):

- 1) Transporte do adsorvato do seio da solução para a camada limite de líquido existente adjacente à partícula sólida do adsorvente;
- 2) Transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente referente a difusão externa;
- 3) Transporte do adsorvato através dos poros da partícula por pelos efeitos de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente referentes à difusão interna;

4) Adsorção do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, pode envolver vários mecanismos tais como: adsorção física, adsorção química, precipitação ou complexação. A dessorção ocorre no sentido inverso dessas quatro etapas.

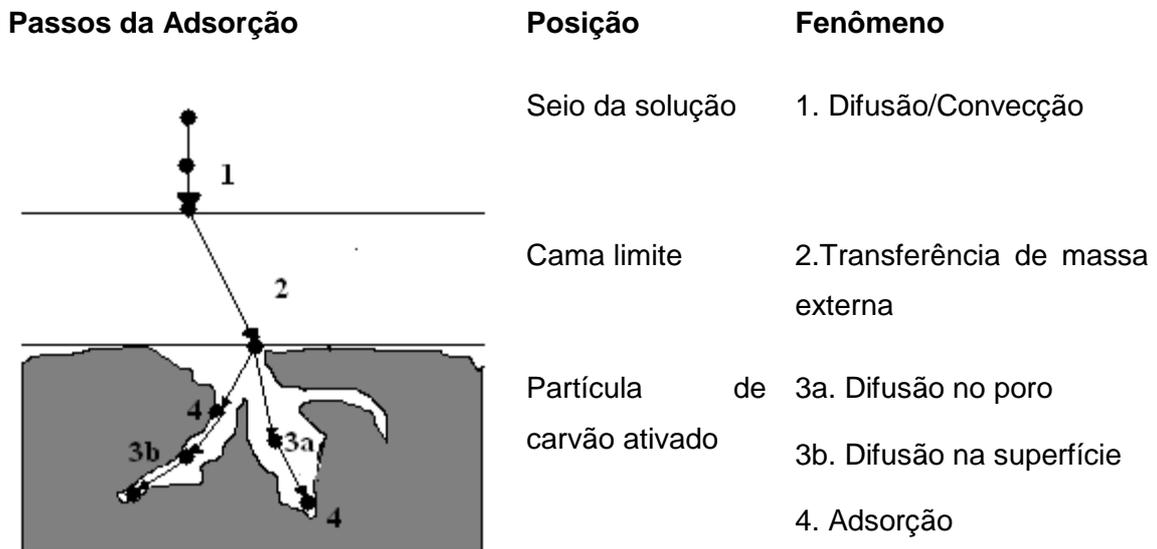


Figura 6: Quatro etapas do processo de adsorção (WEBER & SMITH, 1987 e BAUP *et al.*, 2000)

Quando a velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do adsorvente é a mesma da velocidade de dessorção das moléculas da superfície obtém-se o equilíbrio.

Pode-se dizer que a velocidade na qual a adsorção ocorre é proporcional às forças na sua direção, que é a diferença entre a quantidade adsorvida numa dada concentração e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. Na concentração de equilíbrio essa diferença é zero (METCALF & EDDY, 2003).

1.2.7 Análise Granulométrica

A área externa disponível do sólido adsorvente é maior quanto menor o tamanho das partículas. Aumento da área superficial específica pode aumentar a capacidade de adsorção, porém, para sólidos altamente porosos este aumento muitas vezes é desprezível.

Como a extensão das interações superficiais varia conforme a área superficial disponível, a taxa de adsorção deveria exibir um aumento proporcional ao inverso do

diâmetro das partículas do material adsorvente. Se o mecanismo de adsorção depende dos sítios superficiais de um sólido adsorvente não-poroso, a taxa deve ser inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Essa relação inversa é também válida para materiais porosos quando a taxa referente ao transporte do adsorvato pelo interior dos poros é controlada pela resistência externa do filme líquido existente ao redor da partícula (etapa limitante). Por outro lado, quando o transporte no interior da partícula controla o processo cinético da adsorção, a taxa de adsorção é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula elevado a uma potência igual ou maior que a unidade (STACHIW, 2005).

Para sólidos adsorventes altamente porosos, a capacidade deve ser relativamente independente do tamanho das partículas. Em materiais como carvão ativado, que apresentam alta porosidade, a quebra de partículas grandes em unidades menores pode, em certos casos, abrir alguns pequenos canais “selados” que se tornam disponíveis para a adsorção, gerando uma dependência dos dados de equilíbrio com tamanho de partícula (WEBER, 1972).

1.3 METODOLOGIA

1.3.1 Materiais Adsorventes

Para seleção do material adsorvente e estudo do processo de adsorção foram testados sete carvões ativados comerciais, nacionais e importados, comparando-os pela isoterma de adsorção de compostos orgânicos do efluente de refinaria. A Tabela 2 apresenta os carvões ativados utilizados e seus respectivos fabricantes.

Tabela 2 - Nome comercial e fabricantes dos carvões ativados em pó.

Descrição	Fabricante
B carbon 125-E	Bahia Carbon Agro Industrial Ltda.
Crosscarbo A 3062 - LC	Cross Filter Brasil Ltda.
Crosscarbo A 3150 - LB	
Desorex DX 700 I	Donau Carbon
Carbono 118 - CB	Indústrias Químicas Carbomafra S/A
Carbono 118 50/80	
PWI 185-9	US Filter
PWI 185-7	

1.3.2 Parâmetros Físico-químicos do Efluente

A Tabela 3 apresenta a média de alguns parâmetros físico-químicos do efluente utilizado neste estudo. Esse efluente foi coletado após o processo de flotação por ar induzido e antes do tratamento biológico por lagoas aeradas da Estação de Despejos Industriais da REDUC (Refinaria Duque de Caxias).

Tabela 3 - Valores médios de parâmetros físico-químicos do efluente da REDUC.

Parâmetros Físico-químicos	
Sólidos suspensos	50 mg. L ⁻¹
Óleos e graxas	7,5 mg. L ⁻¹
Demanda química de oxigênio (DQO)	700 mg O ₂ .L ⁻¹
Demanda bioquímica de oxigênio (5 dias)	400 mg O ₂ . L ⁻¹
Amônia	25 mg.L ⁻¹
Fenóis	60 mg. L ⁻¹
Temperatura	38 ° C
Salinidade (cloretos)	1800 mg. L ⁻¹
pH	8,5

Com este efluente foram realizados os ensaios de adsorção para determinar as isotermas de adsorção dos compostos orgânicos e selecionar dois carvões que foram investigados quanto às propriedades texturais e presença de grupos químicos de superfície.

1.3.3 Propriedades Texturais e Mecânicas

1.3.3.1 Capacidade de Adsorção

Os ensaios de adsorção para avaliar o desempenho quanto a remoção de compostos orgânicos foram realizados seguindo a metodologia ASTM D 3860-98 (*Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique*). A metodologia preconiza duas formas para estabelecer a correlação entre o carvão ativado (adsorvente) e a substância a ser adsorvida (adsorvato). Uma delas é estabelecer massas fixas de adsorvente e realizar ensaios de adsorção com diferentes concentrações dos compostos de interesse. A outra forma é fixar a concentração

inicial dos compostos de interesse em todos os ensaios e variar a massa de adsorvente. Como foi utilizado um efluente industrial, os testes foram realizados com diferentes massas de carvão ativado em pó (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; e 2 g), mantidas por um período de 2 horas em contato com um volume de 500 mL de efluente na temperatura ambiente de 25 °C. O carbono orgânico total dissolvido (mg.L^{-1}) foi analisado no início e no final do período de contato do efluente com o adsorvente. Este procedimento considera que 2 horas de contato da suspensão de carvão ativado em pó com o efluente é suficiente para atingir o equilíbrio entre as fases. Este ensaio foi realizado com os sete carvões ativados e o equipamento utilizado é apresentado na Figura 7.



Figura 7: Fotografia do equipamento utilizado nos ensaios de adsorção.

A partir da análise da capacidade de adsorção com efluente foi selecionado o carvão ativado em pó Carbono 118 CB para ser avaliado quanto à adsorção com composto modelo (fenol). Este carvão foi selecionado por apresentar melhor desempenho na capacidade de adsorção quanto a remoção de COD (mg L^{-1}).

1.3.3.2 Análise de Adsorção de Composto Modelo (Fenol)

Foram realizados ensaios de adsorção utilizando fenol como composto modelo com os seguintes sistemas: a) efluente; b) solução de fenol (30 mg.L^{-1}); c) efluente com fenol (30 mg.L^{-1}); e d) efluente, lodo biológico (4 g.L^{-1}) e fenol (30 mg.L^{-1}). O lodo biológico foi aclimatado por 15 dias antes dos testes e o fenol foi adicionado ao efluente ou ao lodo

juntamente com o carvão ativado em pó (CAP). Os testes foram realizados com diferentes massas de CAP (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; e 2 g), mantidas por um período de 2 horas em contato com um volume de 500 mL de efluente na temperatura ambiente de 25 °C. Foi analisado o COD (mg.L⁻¹) no início e no final do período de contato.

Para as próximas etapas de investigação das propriedades texturais foram selecionados dois materiais adsorventes de acordo com o desempenho quanto a remoção de COD (mg.L⁻¹), selecionando-se os adsorventes que apresentaram o melhor e o pior desempenho.

A Tabela 4 apresenta as características físico-químicas dos dois carvões selecionados para as etapas de caracterização (Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter e Carbono 118-CB da Carbomafra).

Tabela 4 - Características físico-químicas dos adsorventes selecionados

	Carbono 118 - CB	Crosscarbo A 3062 - LC
pH (a 20°C)	8,7	9,10
Nº de Iodo (mg I ₂ .g ⁻¹ CAP)	Mínimo 800	1020
Índice de Fenol (g L ⁻¹)	-	1,8
Índice de melação (%)	Mínimo 100	82
Diâmetro da partícula (µm)	38,32	16,27
Umidade (%)	Máxima 10	7,2
Cinzas (%)	< 10	7,8

Fonte: Boletim Técnico Carbomafra e Boletim Técnico Cross Filter.

1.3.3.3 Análise de Adsorção de Nitrogênio

Os carvões ativados foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (N₂) à temperatura criogênica de -196 °C (77 K), utilizando o equipamento Tri Star 3000 na faixa de pressão de 10⁻⁶ a 1 atm. A amostra foi submetida ao pré-tratamento de desgasificação a 300 °C por 2 horas.

As isotermas foram analisadas procurando-se ajustar a equação de BET (Brunauer, Eminett e Teller) aos dados obtidos. A área microporosa, a área externa e o volume de microporos foram avaliados pelo método *t-plot* e o volume de mesoporos foi estimado pelo método BJH (*Barret-Joyner-Halenda*). O volume total de poros foi estimado pela soma dos volumes de micro e mesoporos. O diâmetro de poro (D_p) foi calculado pela equação (4):

$$D_p = \frac{4V_T}{S} \quad \text{Equação 4}$$

Em que D_p é o diâmetro de poro, V_T é o volume total de poros e S é a área de microporos total.

1.3.3.4 Análise do Tamanho de Partícula

A análise granulométrica dos carvões ativados selecionados, Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter e Carbono 118 – CB da Carbomafra, foi realizada no equipamento Malvern (*Mástersizer - Microplus*) utilizando software versão 2.15.

1.3.4 Caracterização Físico-química dos Grupos de Superfície

1.3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os grupos funcionais de superfície dos carvões ativados foram analisados por espectroscopia de infravermelho utilizando o equipamento Avatar Nicolet 60 FT-IR. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento à 105 °C por 1 hora para retirar a umidade e colocadas na célula de transmissão (*Smart Golden Gate*) acoplada ao espectrofotômetro. Os espectros dos carvões ativados foram obtidos após 500 *scans* com resolução de 2 cm^{-1} e obtidos pela técnica de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).

1.3.4.2 Dessorção Térmica Programada – DTP

A análise de dessorção térmica programada foi realizada para os carvões ativados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa Balzers Quadstar 422. A massa de carvão usada foi cerca de 150 mg. As amostras foram previamente secas com fluxo de He a 100 °C na vazão de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Após secagem, as

amostras foram aquecidas em atmosfera inerte (gás Hélio) da temperatura ambiente até 900°C, em corrente de 60 mL.min⁻¹ de He, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foram avaliadas as evoluções de CO_(g) e CO_{2(g)}.

1.3.5 Estabilidade Térmica do Carvão Ativado em Atmosfera Oxidante

1.3.5.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos carvões ativados em pó em atmosfera oxidante foi realizada por análise termogravimétrica no equipamento do fabricante TA Instrumentos modelo SDT Q600 V8.1. As amostras (6-15 mg) foram aquecidas de 25 °C a 900 °C na taxa de 10 °C.min⁻¹, em presença de oxigênio. Na análise termogravimétrica (TG) a variação da massa (m) dos carvões (dm/dT) é registrada em função da temperatura (T). As curvas da análise termogravimétrica diferencial (TGD) ressaltam as variações no decaimento de massa e são mais facilmente utilizadas para comparação de amostras.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

1.4.1 Propriedades Texturais e Mecânicas

1.4.1.1 Capacidade de Adsorção

A avaliação do desempenho da capacidade de adsorção dos diferentes carvões ativados foi realizada com o efluente descrito no item 1.3.2, seguindo a metodologia descrita na Norma ASTM 3860-98. Os resultados em termos da quantidade específica adsorvida (X/M) em função da concentração na fase líquida em equilíbrio, expressa por carbono orgânico total (COD) em mg L^{-1} , são apresentados na Figura 8 de acordo com o modelo de Freundlich. Os resultados foram obtidos a 25°C e representam a isoterma de adsorção obtida experimentalmente.

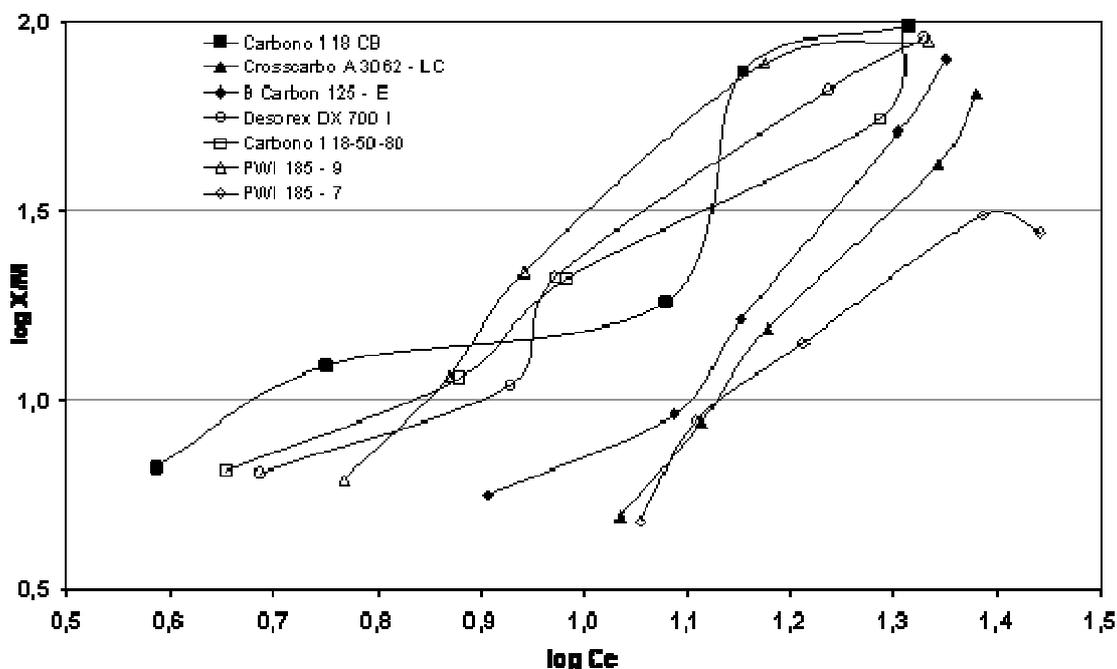


Figura 8: Variação da quantidade específica de compostos orgânicos adsorvida em função da concentração total de orgânicos na fase líquida para os carvões estudados, a 25°C .

Os resultados experimentais de adsorção no equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, assim como nos estudos de HG *et al.* (2002). Esses autores também obtiveram melhor ajuste utilizando a isoterma de Freundlich para adsorção em carvão ativado com superfícies heterogêneas. As Tabelas 5 e 6 apresentam os parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente, para cada carvão investigado. O modelo de Langmuir é apresentado com objetivo de compará-lo ao ajuste obtido com o modelo de Freundlich.

Tabela 5 - Parâmetros do modelo de Freundlich para os carvões investigados.

Carvão Ativado	Parâmetros do modelo de Freundlich				
	R ²	Log k	k	1/n	n
Carbono 118 CB	0,868	-0,13	0,75	1,57	0,64
Crosscarbo A 3062 - LC	0,995	-2,55	0,003	3,14	0,32
B Carbon 125 - E	0,948	-1,80	0,016	2,68	0,37
Desorex DX 700 I	0,966	-0,56	0,27	1,90	0,53
Carbono 118-50 - 80	0,964	-0,37	0,43	1,72	0,58
PWI 185 - 7	0,936	-1,28	0,053	1,95	0,51
PWI 185 - 9	0,946	-0,76	0,17	2,123	0,47

Nota: Modelo de Freundlich: $Q=KCe^{1/n}$; k é a constante de Freundlich (L mg⁻¹) e n é um coeficiente empírico.

A constante de adsorção do modelo de Freundlich, **k**, está relacionada a afinidade e a intensidade das interações entre o adsorvato (compostos orgânicos) e o adsorvente (carvão ativado). A análise dos dados de adsorção e dos parâmetros da isoterma de Freundlich revela que o carvão Carbono 118 CB da Carbomafra apresentou maior constante de adsorção, **k**, o que indica maior afinidade com o adsorvato. O valor de **n** para este carvão também foi o maior encontrado, o que reforça a consideração de adsorção mais favorável. De acordo com MÜLLER *et al.*, (2009) o parâmetro empírico

n representa a força de ligação entre os agentes da adsorção e quanto maior for o valor desse parâmetro, maior será a irreversibilidade do processo de adsorção.

Segundo ECKENFELDER (1980) altos valores de k e n indicam adsorção elevada na faixa de concentração estudada e, inversamente, valores baixos de k e n indicam baixa adsorção em concentrações diluídas. De acordo com STACHIW (2005), a constante de Freundlich, k , deve ser sempre analisada conjuntamente com n .

MACHADO (2010) avaliou o modelo de isoterma de Freundlich para o efluente de refinaria de petróleo biotratado, utilizando detecção dos solutos por meio da determinação da absorvância em 254 nm, e obteve 153 para a constante de Freundlich, k , e 0,56 para o parâmetro n . O valor de k é ainda mais elevado do que obtido neste trabalho e o valor de n é bastante próximo ao encontrado.

Tabela 6- Parâmetros do modelo de Langmuir para os carvões investigados.

Carvão Ativado	Parâmetros do modelo de Langmuir				
	R ²	1/Qm	Qm	Qm b	b x 10 ³
Carbono 118 CB	0,831	0,34	2,93	3,64	94
Crosscarbo A 3062 - LC	0,309	-0,11	-8.96	15,70	-7
B Carbon 125 - E	0,075	0,03	31,35	11,28	0,003
Desorex DX 700 I	0,925	0,27	3,69	5,01	0,054
Carbono 118-50 - 80	0,953	0,31	3,19	4,41	0,071
PWI 185 - 7	0,463	0,21	4,75	12,1	0,017
PWI 185 - 9	0,800	0,25	4,04	5,09	0,049

Nota: Modelo de Langmuir: $Q/Q_m = b C_e / (1 + b C_e)$; b : Constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$); C_e : concentração no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$) e Q_m : capacidade de adsorção na monocamada ($mg \cdot g^{-1}$).

O ajuste da isoterma de Langmuir foi muito pior do que o observado com a isoterma de Freundlich, como pode observado na Tabela 6 pelos valores de R^2 , inviabilizando qualquer análise qualitativa dos adsorventes através do modelo de Langmuir.

1.4.1.2 Adsorção de Fenol

Em virtude do carvão ativado em pó Carbono 118 CB apresentar melhor desempenho na capacidade de adsorção foram realizados ensaios de adsorção utilizando fenol como composto modelo. O fenol foi utilizado em virtude de ser um composto característico do efluente de refinaria. Foram testados os seguintes sistemas: a) efluente; b) solução de fenol (30 mg.L^{-1}); c) efluente com fenol (30 mg.L^{-1}); e d) efluente, lodo biológico (4 g.L^{-1}) e fenol (30 mg.L^{-1}). A Figura 9 apresenta as isotermas de adsorção para os sistemas acima descritos e a Tabela 7 apresenta os parâmetros do modelo de Freundlich.

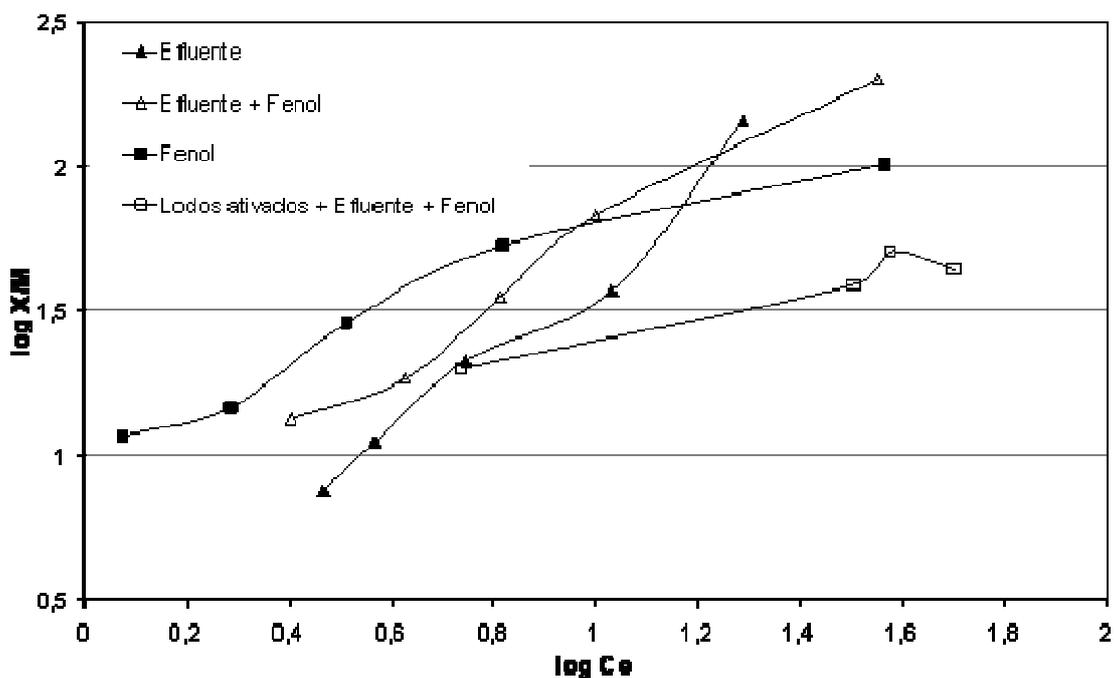


Figura 9: Variação da adsorção específica carvão Carbono 118 CB em função da concentração de equilíbrio na fase líquida.

Tabela 7- Parâmetros do modelo de Freundlich para os sistemas investigados.

Carvão Ativado	Freundlich				
	R ²	Log k	k	1/n	n
Efluente	0,974	0,195	1,57	1,46	0,68
Efluente + Fenol (30 mg L ⁻¹)	0,982	0,673	4,71	1,07	0,94
Fenol (30 mg L ⁻¹)	0,942	1,057	11,40	0,65	1,53
Efluente + Lodo Biológico (4 g L ⁻¹) + Fenol (30 mg L ⁻¹)	0,928	1,010	10,23	0,40	2,51

Nota: Modelo de Freundlich: $Q=KCe^{1/n}$; K: constante de Freundlich (L mg⁻¹) e n: coeficiente empírico

A Tabela 7 apresenta as constantes de adsorção do modelo de Freundlich para cada solução aquosa investigada, mostrando que a maior constante de adsorção foi observada para o fenol. Este resultado indica que existe uma alta afinidade entre o fenol e o carvão estando de acordo com os resultados obtidos por PASSE-COUTRIN *et al.* (2009) que avaliaram a adsorção de fenol em carvão ativado em pó e obtiveram os parâmetros do modelo de Freundlich, **k**, variando de 15 a 44 L.mg⁻¹ e **1/n** de 0,27 a 0,36.

A Figura 10 compara as diferentes isotermas para as soluções aquosas investigadas utilizando os parâmetros do modelo de Freundlich apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que utilizando apenas fenol como soluto modelo o comportamento difere dos observados para o efluente com e sem fenol, indicando que a presença de outros solutos no efluente afeta o processo de adsorção devido a uma maior quantidade de adsorvatos transferida para o adsorvente. Com a presença do lodo observa-se uma redução da quantidade adsorvida, o que pode ser atribuído a restrições adicionais a transferência de massa imposta pela deposição de sólidos suspensos.

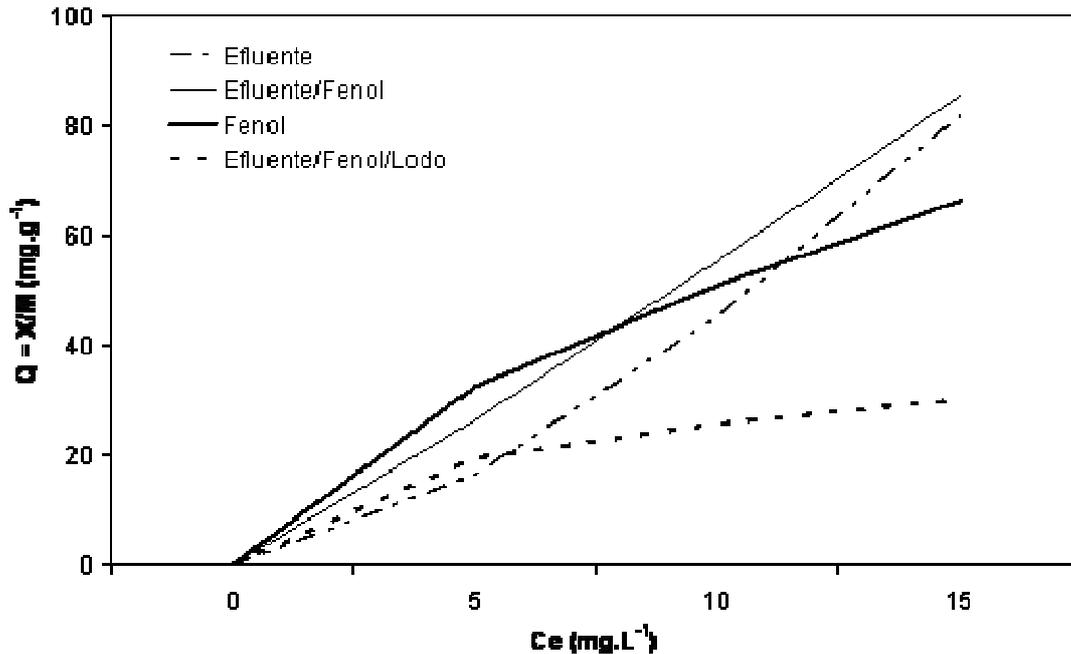


Figura 10: Isotermas para adsorção com carvão ativado e diferentes soluções contendo fenol.

SCHULTZ & KEINATH (1984) estudaram os mecanismos propostos envolvidos no processo com carvão ativado em pó adicionado ao sistema de lodos ativados, investigando que o carvão não seria o responsável por aumentar a biodegradabilidade do fenol, visto que, inicialmente ocorre uma rápida adsorção e posterior bioregeneração do carvão pelos microrganismos. Este resultado contribui para a hipótese de alta afinidade do fenol com o carvão ativado.

1.4.1.3 Análise de BET (Brunauer, Emett e Teller)

De acordo com DONATI *et al.* (1994), a distribuição e o volume de poros são as propriedades mais importantes para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado, pois a máxima adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial dentro dos poros que estão acessíveis para ocorrer a adsorção.

Os dois carvões ativados, Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter e Carbono 118-CB da Carbomafra foram selecionados a partir do desempenho na capacidade de adsorção dos compostos orgânicos do efluente, sendo respectivamente o pior e o melhor resultado. Estes carvões foram submetidos à análise de distribuição do tamanho dos poros por adsorção de nitrogênio a 77 K e análise através da Isoterma Brunauer,

Emmett e Teller (BET). Por meio do ajuste dessa isoterma aos dados experimentais é possível calcular a área específica, a área relacionada com microporos e a área externa das partículas, assim como o tamanho e volume de poro (Tabela 8).

Tabela 8 - Valores de área específica, tamanho e volume de poro.

	Crosscarbo 3062 – LC	Carbomafra 118 CB
Área específica, m².g⁻¹	Área BET: 837,69 Área microporo: 505,31 Área externa: 332,39	Área BET: 742,16 Área microporo: 528,56 Área externa: 213,60
Volume de poro, cm³.g⁻¹	Vol. total de poros: 0,612 Vol. microporos: 0,233 Vol. mesoporos: 0,379	Vol. total de poros: 0,439 Vol. microporo: 0,246 Vol. mesoporos: 0,193
Tamanho de poro, Å	Largura do poro: 29,3 Diâmetro de poro: 61,12	Largura do poro: 23,7 Diâmetro de poro: 44,43

Como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 8, os dois carvões caracterizados apresentam propriedades texturais próximas com uma pequena diferença na maior área específica e maior volume e tamanho dos poros para o Crosscarbo A 3062-LC.

TANCREDI *et al.* (2004) avaliaram a porosidade e a área específica em carvão ativado em pó e obtiveram os seguintes parâmetros: área BET de 590 m².g⁻¹ e volume de microporos de 0,25 cm³.g⁻¹. Estes valores ligeiramente inferiores aos encontrados, indicando a faixa típica das propriedades texturais de carvões utilizados com adsorventes.

As Figuras 10 e 11 apresentam as isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K em função da pressão parcial do gás.

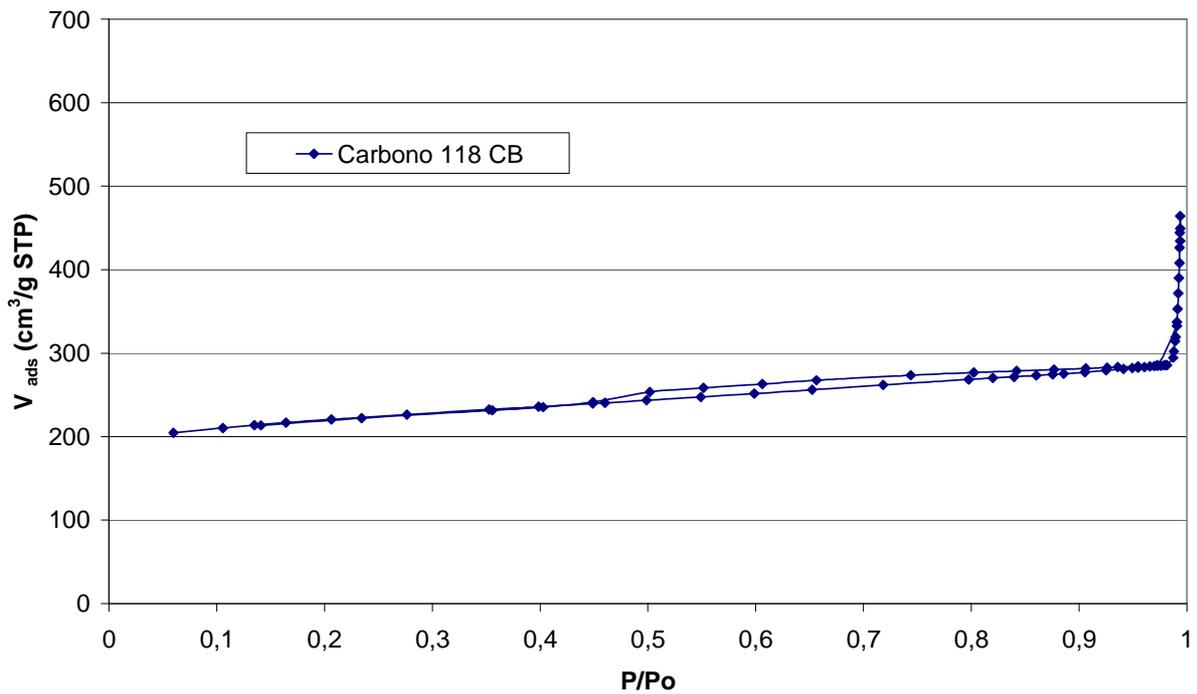


Figura 10: Isotherma de adsorção e dessorção de $\text{N}_{2(g)}$ a 77K para Carbono 118-CB.

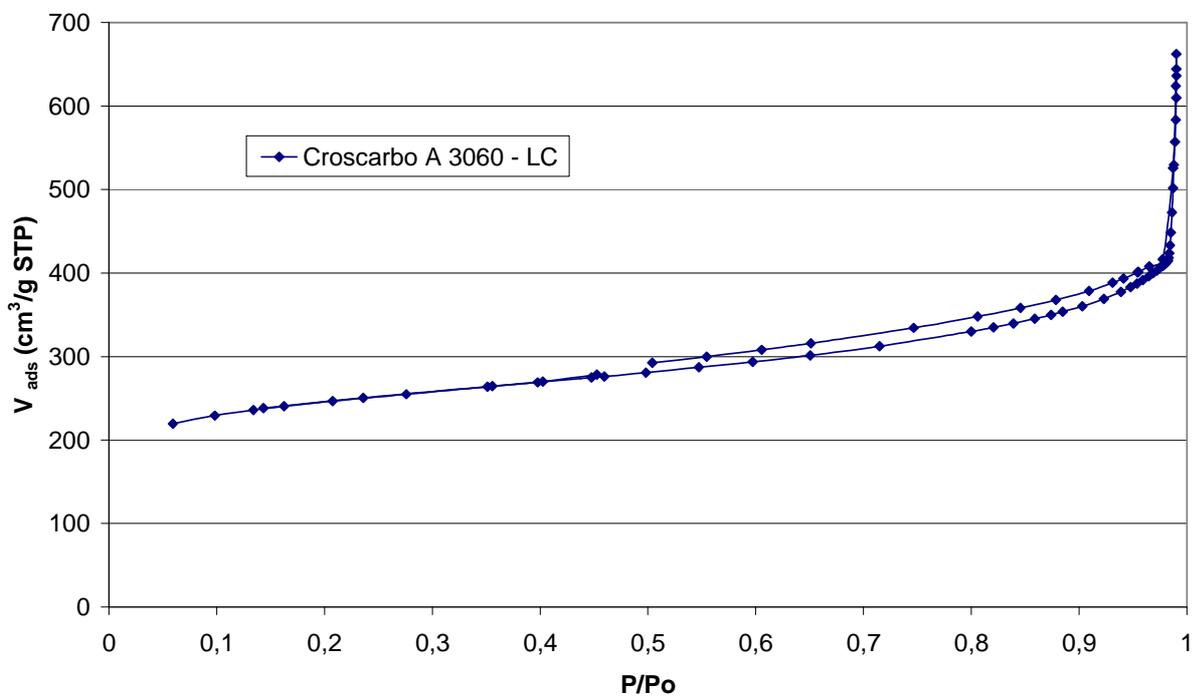


Figura 11: Isotherma de adsorção e dessorção de $\text{N}_{2(g)}$ a 77K para Crosscarbo A 3062-LC.

Pode ser observado pelas isotermas das Figuras 10 e 11, do Crosscarbo A 3062-LC e Carbono 118-CB, a presença de microporos e mesoporos, verificado pelo pequeno aumento do volume adsorvido em pressões relativas baixas e um significativo aumento da adsorção de nitrogênio em altas pressões parciais. Esse efeito é mais pronunciado para o carvão Crosscarbo A 3062-LC.

As isotermas de ambos os carvões apresentam perfil do tipo II de acordo com a classificação I.U.P.A.C e histerese iniciando em pressões relativas, em torno de 0,5 e terminando em 1,0, com maior magnitude para o Crosscarbo A 3062-LC. Esse comportamento está associado ao fenômeno de capilaridade. A isoterma tipo II resulta quando existe alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, ao contrário de interações fracas na isoterma tipo III (adsorventes não porosos) ou a isoterma do tipo V (adsorvente porosos) (PASTOR-VILLEGAS *et al.*, 2010)

De acordo com TANCREDI *et al.* (2004) a presença de histerese e aumento na adsorção de nitrogênio em altas pressões relativas indicam presença de meso e macroporos no carvão ativado e segundo LI *et al.* (2005), a presença de histerese está associada a condensação capilar em mesoporos com formato tipo fenda.

PASSE-COUTRIN *et al.* (2008) e 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 tipo II é característica de superfície com alta densidade de grupos oxigenados.

Diferentemente dos resultados encontrados neste estudo, alguns autores como LI *et al.* (2005), também caracterizaram carvões por BET e observaram comportamento característico da isoterma tipo IV, com histerese iniciando a partir da pressão relativa (P/P_0) maior que 0,4 e terminando próximo de 1.

Os dois carvões investigados neste trabalho apresentaram características texturais próximas, entretanto, o Crosscarbo A 3062-LC apresentou maior área BET e maior volume de mesoporos enquanto que o carvão Carbono 118-CB apresentou maior desempenho quanto à capacidade de adsorção. Como conclusão, esses resultados demonstram que a capacidade de adsorção pode não estar diretamente relacionada com a área BET. A área específica BET avalia a área disponível para adsorção, assim como o volume dos poros, para adsorção de gás nitrogênio, e, quando a capacidade de adsorção é avaliada com efluente do refino de petróleo. No efluente, provavelmente, outras interações entre o adsorvente e adsorvato ocorrem e são predominantes no processo de adsorção. Para melhor entendimento das interações do

adsorvato com os grupos de superfície foram avaliadas as características físico-químicas dos grupos de superfície.

1.4.1.4 Análise do Tamanho de Partícula

A distribuição do tamanho de partícula foi realizada com objetivo de avaliar o seu efeito no desempenho da capacidade de adsorção dos carvões ativados estudados. A Figura 12 apresenta as distribuições do tamanho de partícula para o Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter (a) e Carbono 118-CB da Carbomafra (b) respectivamente representado pelo histograma.

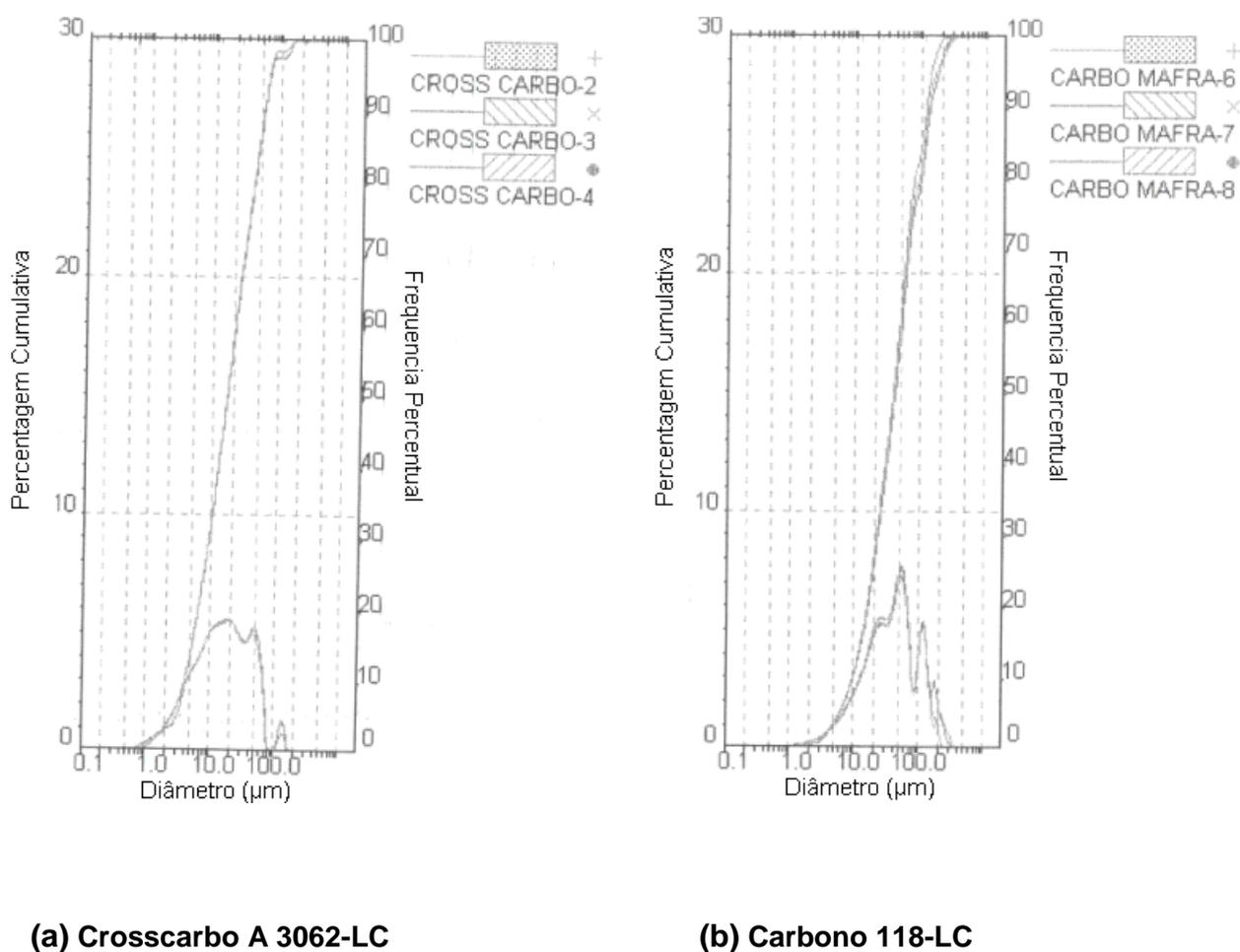


Figura 12: Histograma da distribuição do tamanho de partícula.

Segundo WEBER (1972), sólidos adsorventes altamente porosos como no caso do carvão ativado, apresentam a capacidade de adsorção relativamente independente do tamanho das partículas, entretanto, a quebra de partículas grandes em unidades menores pode, em certos casos, abrir alguns pequenos canais “selados” que se

tornam disponíveis para a adsorção, gerando uma dependência dos dados de equilíbrio com tamanho de partícula.

O Carvão Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter apresenta diâmetro médio de partícula de 16,27 μm enquanto que o carvão Carbono 118-CB da Carbomafra apresenta diâmetro médio de partícula de 38,32 μm . Em se tratando de sólidos altamente porosos o tamanho de partícula não apresentou efeito significativo na capacidade de adsorção dos carvões analisados.

1.4.2 Caracterização Físico-química dos Grupos de Superfície

Como visto anteriormente, o desempenho de um carvão ativado está relacionado com a sua estrutura de poros que gera uma enorme área específica. Outro fator, muito importante, que deve ser considerado na avaliação de um carvão ativado é a superfície química. O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio, que é quimicamente ligado à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). O objetivo de caracterizar os grupos de superfície oxigenados por Infravermelho e Dessorção Térmica Programada dos carvões ativados Crosscarbo A 3062-LC e o Carbono 118-CB visa correlacionar com os resultados da capacidade de adsorção.

1.4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

As Figuras 13 e 14 apresentam os espectros de infravermelho para o Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter e Carbono 118 – CB da Carbomafra, respectivamente.

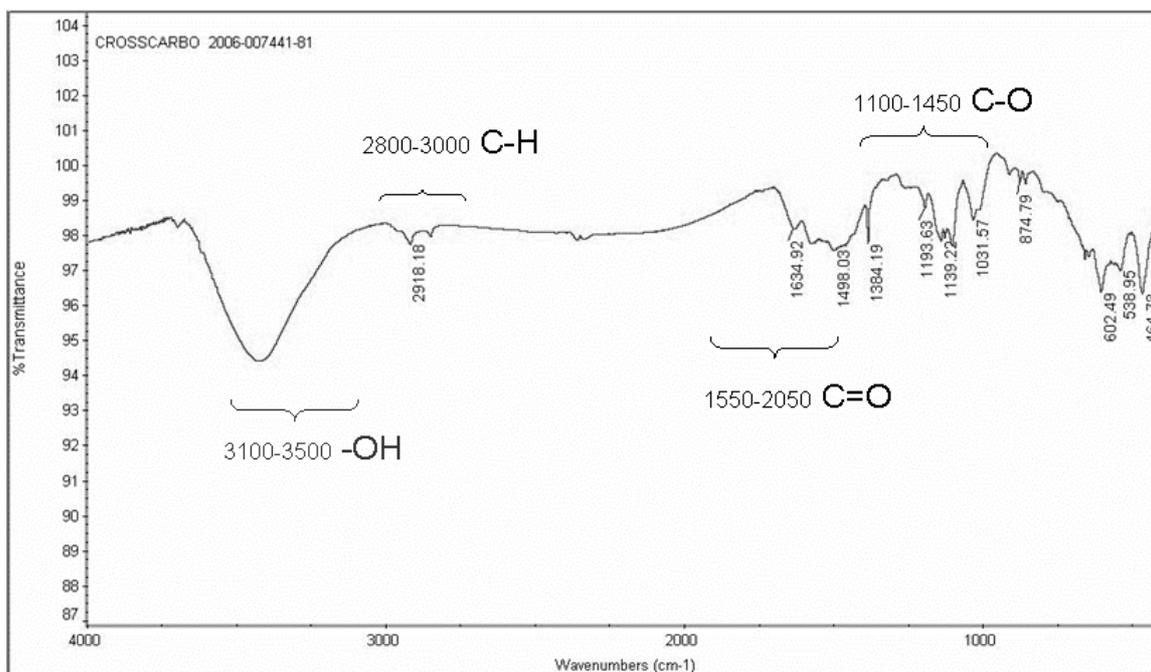


Figura 13: Espectro de infravermelho para o carvão Crosscarbo 3062-LC.

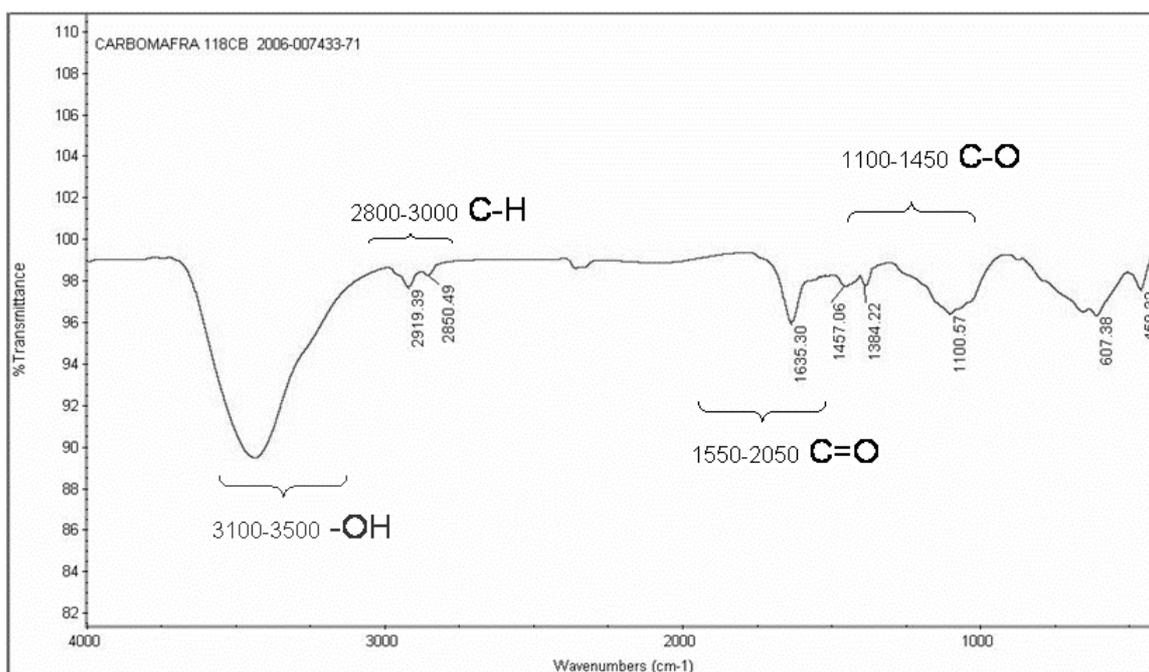


Figura 14: Espectro de infravermelho para o carvão Carbono 118-CB.

Na superfície de carvões ativados podem existir características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas

são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (RAMON *et al.* 1999). A Tabela 9 apresenta os principais grupos funcionais a serem identificados no espectro de infravermelho e seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 9 - Grupos funcionais e seus respectivos comprimentos de onda.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1100-1450	Ligação C–O – Ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, ésters, éters, fenóis, époxydos.
1331	Ligação C–C (carbono sp ³)
1580	Ligação dupla C=C (carbono sp ²)
1550-2050	Ligação C=O – Ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, ésteres, éteres, sais carboxílicos, quinonas e hidroquinonas
2800-3000	Ligações C–H
3100-3500	Ligação –OH – Grupo hidroxila, carboxila e fenólicos

Ambos os espectros apresentam bandas de absorção em 3400 cm⁻¹ que são características de vibrações da ligação O-H em hidroxilas. Segundo COATES (2000) é possível identificar a presença de grupos alquil pela detecção de bandas referentes à absorção da ligação C-H localizada de 2870-2960 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹.

De acordo com NABAIS *et al.* (2011), espectros de infravermelho de carvões ativados de origem lignocelulósica apresentam bandas típicas de grupos funcionais como hidroxilas, éters e aldeídos.

São observadas, para ambos os espectros, bandas de adsorção entre 1600-1450 cm⁻¹ características de C=C em anéis aromáticos substituídos. A maior intensidade de bandas em 1600 cm⁻¹ sugere mais ligações C=C em aromáticos (carbono sp²) para o carvão Carbono 118-CB do que para o Crosscarbo A 3062-LC. Por outro lado, Crosscarbo 3062-LC apresenta mais picos de absorção na faixa de 1450 a 1100 cm⁻¹ características de C-O de anidridos carboxílicos, éter, lactonas e fenóis (NABAIS *et al.*, 2011)

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

O carvão Crosscarbo A 3062-LC apresentou maior frequência de grupos oxigenados de superfície que o Carvão 118-CB, o que indica maior acidez e explica o pior desempenho na capacidade de adsorção de compostos orgânicos, devido à repulsão entre os pares de elétrons dos grupos oxigenados de superfície e dos compostos orgânicos geralmente no maior estado de oxidação. Em resumo, a presença de grupos oxigenados de superfície não favorecem a adsorção de compostos orgânicos no carvão ativado, devido a repulsão mútua dos pares eletrônicos dos compostos orgânicos e da superfície do carvão.

1.4.2.2 Dessorção Térmica Programada – DTP

Conforme observado nos resultados de espectroscopia de infravermelho, o carvão ativado apresenta diferentes grupos oxigenados de superfície e esses grupos apresentam forte influência na capacidade de adsorção avaliada pela isoterma de Freundlich. Segundo LI *et al.* (2005) a técnica de Dessorção Térmica Programada é freqüentemente adotada para determinar e quantificar os grupos funcionais de superfície.

A técnica de dessorção à temperatura programada permite uma comparação qualitativa e quantitativa das espécies constituintes da superfície do carvão ativado. A Figura 15 apresenta alguns grupos de superfície correlacionados com a liberação de CO (g) ou CO₂ (g)

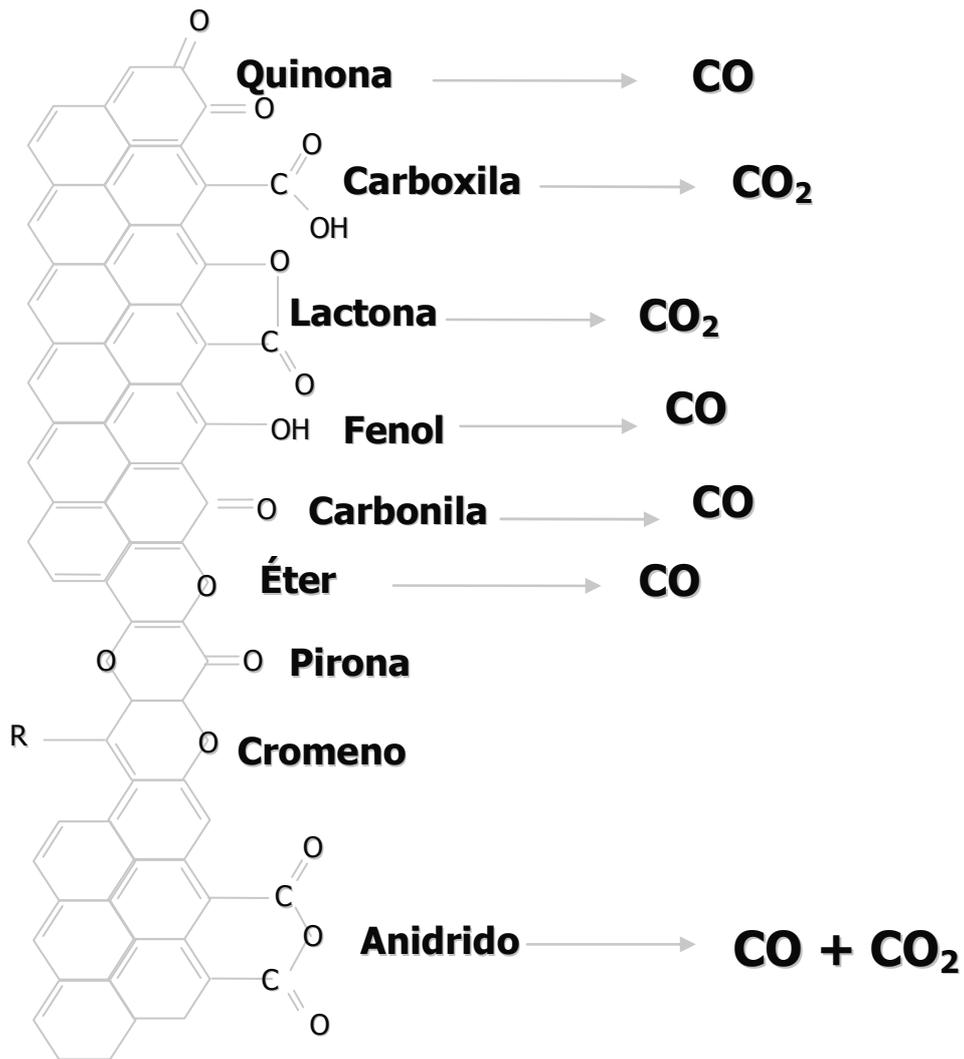


Figura 15: Espécies constituintes da superfície do carvão.

As Figuras 16 e 17 apresentam a evolução de $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ em função da temperatura para o Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter e Carbono 118-CB da Carbomafra respectivamente.

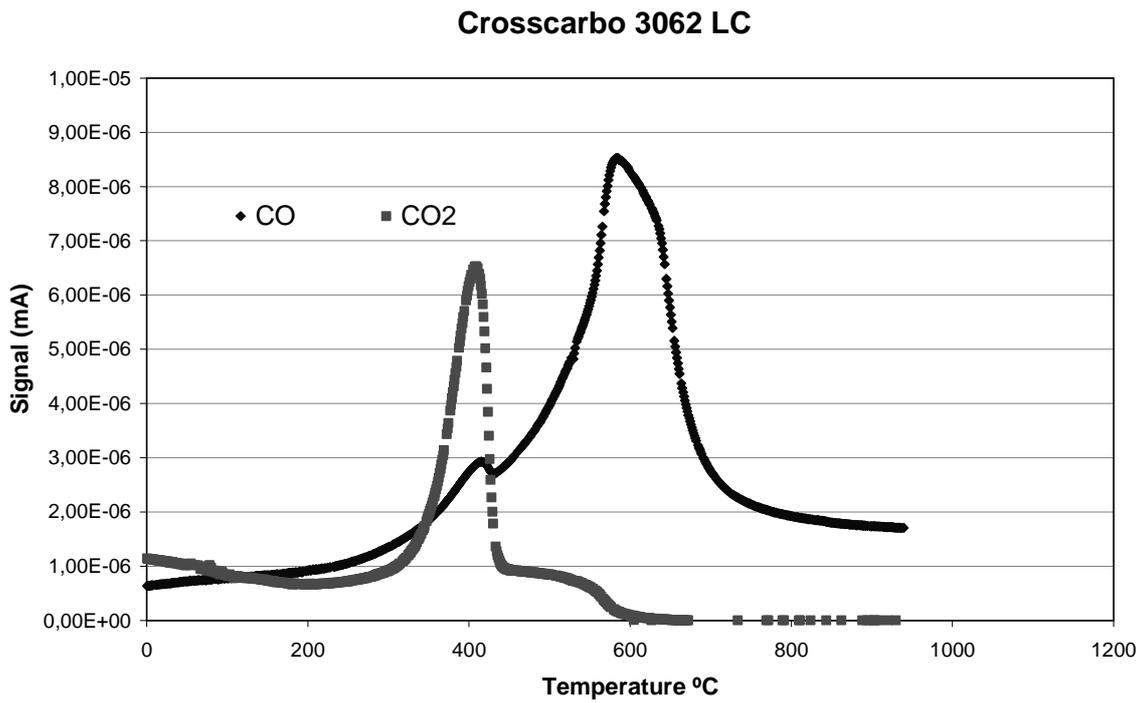


Figura 16: Evolução de CO_(g) e CO_{2(g)} em função da temperatura para o carvão ativado Crosscarbo A 3062-LC.

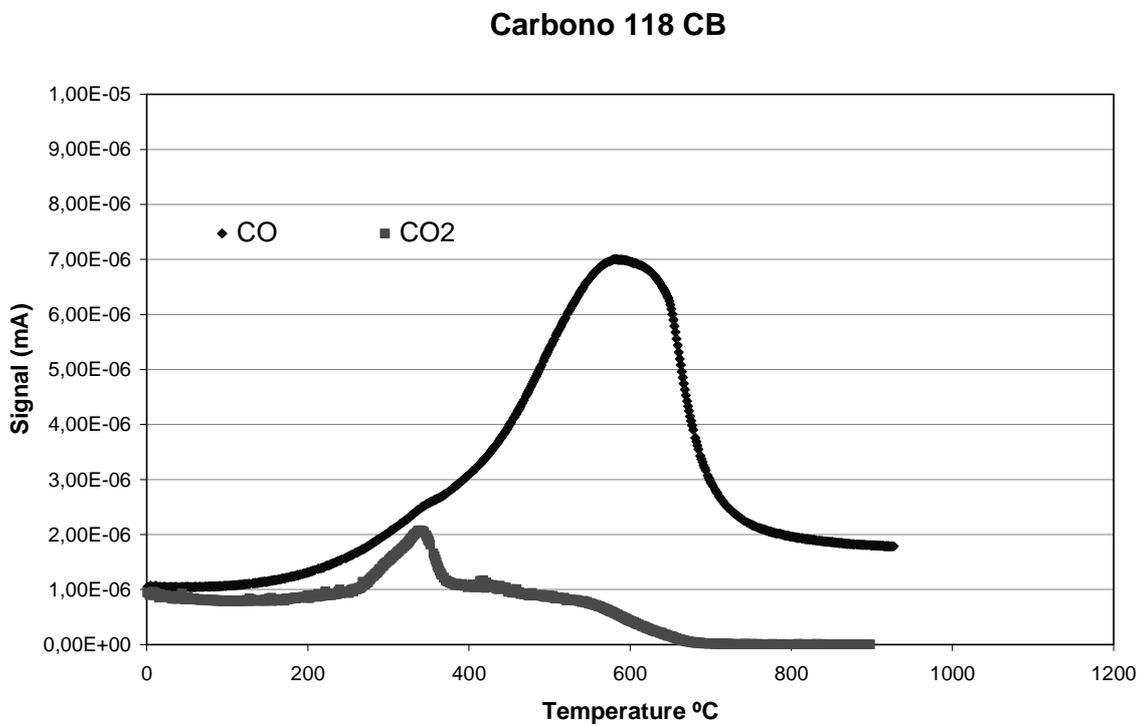


Figura 17: Evolução de CO_(g) e CO_{2(g)} em função da temperatura para o carvão Carbono 118-CB.

O carvão Crosscarbo A 3062-LC apresentou maior liberação de $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ do que o Carbono 118-CB com uma grande quantidade de $\text{CO}_{(g)}$ desorvida em torno de 400°C e grande quantidade de $\text{CO}_{2(g)}$ envolvendo um pequeno pico em 400°C e outro maior com máximo centrado na temperatura de 600°C . Por outro lado, o Carbono 118-CB apresentou menor quantidade de desorção de gás CO_2 e CO com um pequeno pico de $\text{CO}_{2(g)}$ em 350°C e outro um pouco maior referente ao $\text{CO}_{(g)}$ em 600°C . A desorção de $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{CO}_{(g)}$ para os dois carvões analisados cessaram em 900°C , temperatura final dos experimentos.

A desorção de gás CO_2 está associada a grupos carboxílicos de superfície (ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos e lactonas) enquanto que o gás CO está relacionado a grupos carbonila de superfície (carbonila, fenol, e quinona).

De acordo com FIGUEIREDO *et al.* (1999) e LI *et al.* 2005) os registros de picos de desorção de $\text{CO}_2(g)$ com o aumento da temperatura no DTP originam da decomposição de ácidos carboxílicos (315°C), anidridos carboxílicos (400°C) e lactonas (665°C), respectivamente. Os picos referentes à desorção de $\text{CO}_{(g)}$ com a elevação da temperatura pode ser atribuídos a fenóis (630°C) e carbonilas (715°C).

Superfície do carvão ativado é essencialmente hidrofóbica e a presença de grupos polares (oxigenados) de superfície pode aumentar a hidroflicidade, visto a possibilidade de ocorrer interações específicas por ligações de hidrogênio com a molécula da água. Em outras palavras, a adsorção de compostos orgânicos é especialmente sensível ao grau de polaridade da superfície do carvão (PASTOR-VILLEGAS *et al.*, 2010).

A densidade de grupos oxigenados de superfície no Carbono 118-CB foi menor do que para o Crosscarbo A 3062-LC. Os resultados de DTP estão em acordo com os resultados de espectroscopia de infravermelho a qual mostrou a maior acidez do Crosscarbo A 3062-LC.

LI *et al.*, 2002 e CONSIDINE *et al.*, 2001, avaliaram diferentes carvões ativados com características ácidas distintas e verificaram que o aumento dos grupos oxigenados funcionais ácidos não são favoráveis a adsorção de compostos orgânicos o que contribui com os resultados encontrados neste estudo.

1.4.3 Estabilidade Térmica do Carvão Ativado em Atmosfera Oxidante

1.4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera oxidante para avaliar a resistência dos carvões quanto à oxidação e determinar a quantidade de massa volátil fixa e cinzas contida na estrutura do carvão. As Figuras 18 e 19 apresentam a perda de massa em função do aumento da temperatura para o Crosscarbo A 3062-LC da Cross Filter e Carbono 118-CB da Carbomafra respectivamente.

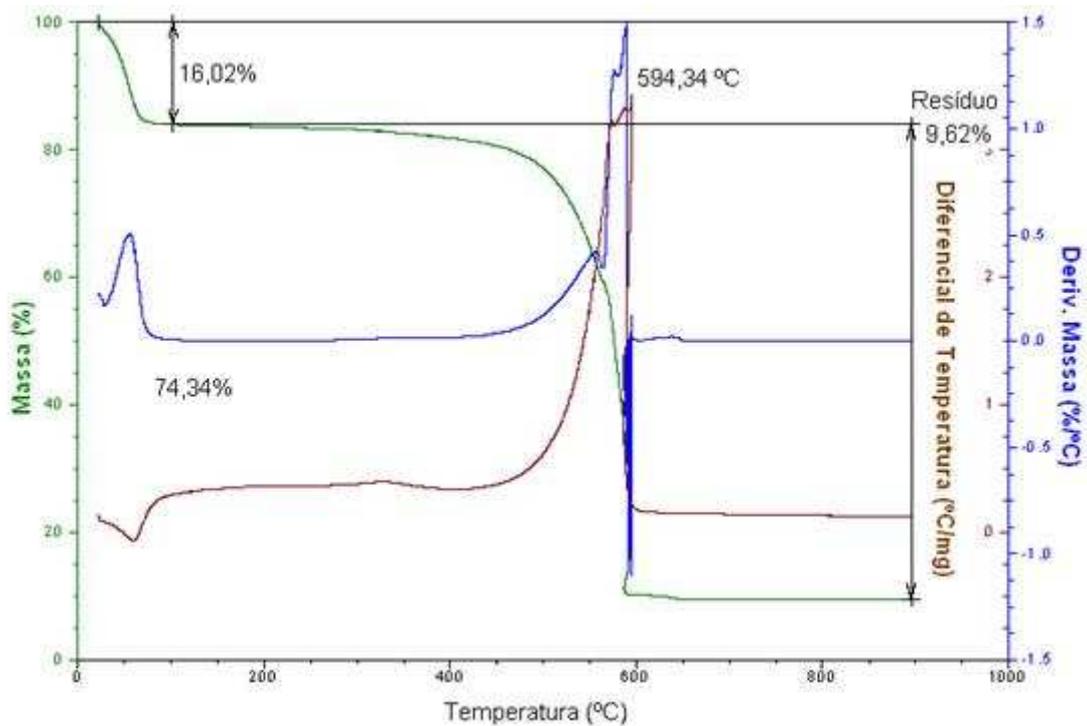


Figura 18: Análise de ATG para o carvão Crosscarbo 3062-LC.

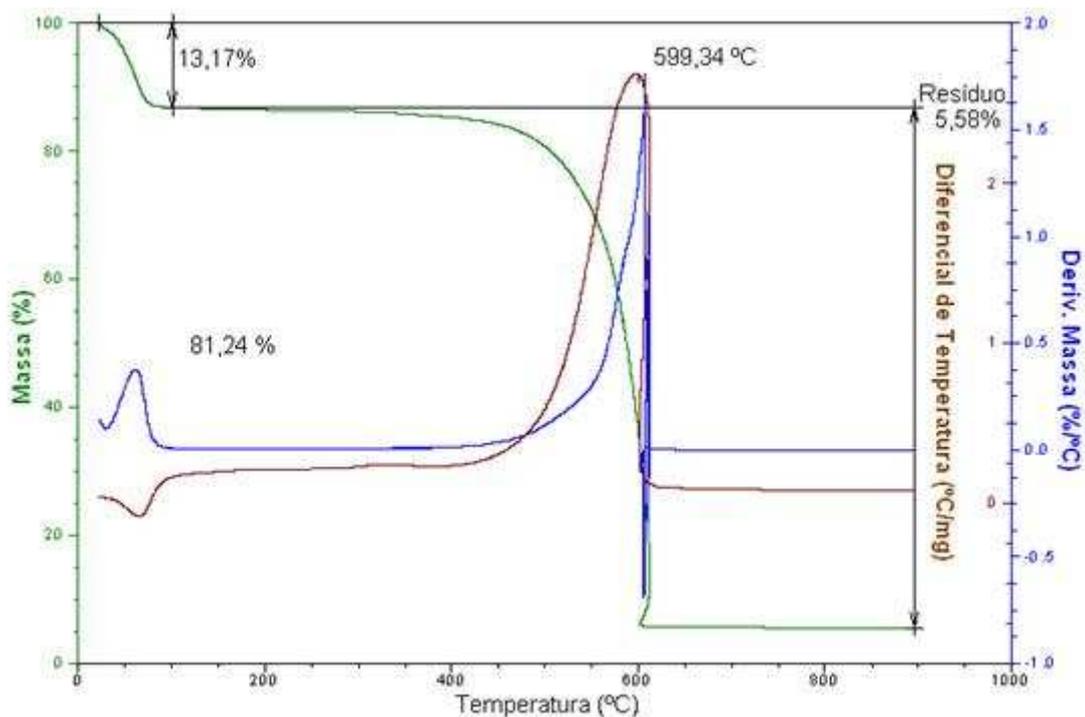


Figura 19: Análise de ATG para o carvão Carbono 118-CB.

A análise ATG mede a perda de massa em função do aumento da temperatura. Não existe diferença significativa no comportamento das curvas de ATG para os dois carvões. Até a temperatura de 100 °C ocorre perda de água, de 16,02% para o Crosscarbo 3060 LC e de 13,17% para o Carbono 118 CB. A partir de 450 °C ocorre a decomposição dos grupos funcionais de superfície, com perda de 74,34% de massa para o Crosscarbo 3060 LC e de 81,24% para o Carbono 118 CB. Em 900°C o Crosscarbo A 3060 LC apresenta um resíduo (cinzas) de 9,62%, enquanto que o Carbono 118 CB apresentou apenas 5,58%.

Foi realizada análise elementar de oxigênio em que o Carbono 118-CB apresentou 10,6 % enquanto o Crosscarbo A 3062-LC apresentou 13,3 % de oxigênio. Crosscarbo A 3062-LC apresentou menor perda de massa com a temperatura, mas maior quantidade de oxigênio o que comprova os resultados obtidos nas análises de infravermelho e DTP. A presença de grupos oxigenados de superfície justificam interações fracas (repulsão) entre o carvão Crosscarbo A 3062-LC e os compostos orgânicos polares do efluente de refino de petróleo.

1.5 CONCLUSÕES

O desempenho da capacidade de adsorção para os carvões foi diferenciado e as características físico-químicas de superfície apresentaram efeito predominante em relação à área específica. A comparação das propriedades texturais e estruturais assim como as características físico-químicas de superfície entre os carvões ativados em pó Crosscarbo A 3062-LC e Carbono 118 CB foram realizadas utilizando diferentes técnicas. Seguem algumas conclusões deste capítulo:

- (1) Carbono 118 CB obteve maior constante de adsorção para o modelo de Freundlich, que pode ser associada a fortes interações entre o carvão e os compostos orgânicos do efluente do refino de petróleo.
- (2) Crosscarbo A 3062-LC e Carbono 118 CB apresentaram microporos e mesoporos com uma maior área específica para o Crosscarbo A 3062-LC.
- (3) Foi observada uma maior quantidade de grupos ácidos na superfície do carvão Crosscarbo A 3062-LC identificadas por infravermelho e DTP.
- (4) Análise elementar confirmou maior quantidade grupos oxigenados de superfície para o Crosscarbo A 3062-LC.

Este capítulo demonstrou que a capacidade de adsorção pode ser fortemente influenciada pelas características físico-químicas de superfície do carvão. Resumindo, a maior quantidade de grupos oxigenados de superfície caracterizada por infravermelho, DTP e análise elementar, não favorece a adsorção dos compostos orgânicos polares.

CAPÍTULO 2 - PROCESSO BIOLÓGICO ASSOCIADO À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado os resultados da investigação do processo de adsorção em carvão ativado em pó combinado com o tratamento biológico de lodos ativados, avaliando a capacidade de redução dos compostos orgânicos mensurados pelos parâmetros carbono orgânico total dissolvido COD (mg.L^{-1}) e absorvância 254 (nm), a taxa de respiração do lodo, a taxa de transferência de oxigênio dissolvido no reator além de fotomicrografias do lodo e do carvão. Os testes foram realizados com o carvão Carbono 118 CB da Carbomafra selecionado a partir do desempenho na capacidade de adsorção apresentado no item 1.4.1.1 do Capítulo 1.

2.1.1 Coeficientes de Transferência de Oxigênio (KL_a)

No processo de tratamento biológico aeróbio aplica-se aeração forçada ou injeção de ar enriquecido com oxigênio ou até mesmo oxigênio puro para suprir demanda de oxigênio dissolvido. A capacidade de transferência de oxigênio para a massa d'água é função das características físico-químicas do meio aerado, e no caso dos efluentes, depende do grau de oxidação do mesmo. Os principais fatores que influenciam na transferência de oxigênio do meio gás para o líquido são: temperatura, taxa de mistura, taxa de aeração, pressão parcial do oxigênio, demanda de oxigênio, altura da coluna de líquido e concentração dos sólidos inorgânicos solúveis.

A determinação da potência de aeração para fornecer o oxigênio dissolvido necessário para as reações de oxidação química e bioquímica dos poluentes de um dado efluente, é calculada pela determinação dos coeficientes de transferência de massa (kL_a) e a concentração de saturação de oxigênio (C_s). Existem vários procedimentos disponíveis para determinação destes parâmetros, dos quais, o que foi adotado neste estudo foi baseado em métodos descritos por ECKENFELDER (1980) e *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

O coeficiente de transferência de massa kL_a pode ser determinado na planta ou em laboratório a partir de um gráfico com os valores de concentração de oxigênio inicial e final (condição de saturação) em função do tempo. A inclinação da reta do gráfico de $\ln(C_s - C_n)$ versus tempo indica o valor de KL_a conforme Equação 4. Sugere-se

considerar os valores de concentração de oxigênio dissolvido na faixa entre 10% a 80% do valor da concentração de saturação (C_s) naquele meio.

$$kL_a = \frac{\ln[(C_s - C_l)/(C_s - C_n)]}{T_n - T_l} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

C_s = Concentração de saturação do O.D. (mg.L^{-1}).

C_n = Concentração do O.D. no tempo n , (mg.L^{-1}).

C_l = Concentração de O.D. no tempo 1, (mg.L^{-1}).

Segundo ECKENFELDER (1980), um aumento de temperatura, sólidos dissolvidos ou compostos dissolvidos afetam a concentração de saturação de oxigênio dissolvido. Caso se deseje reportar o valor de kL_a para a temperatura de 20°C, pode-se utilizar a equação de ajuste:

$$kL_a(20^\circ C) = kL_a T(1,024^{(20-T)}) \quad \text{Equação 5}$$

Após a determinação dos valores de kL_a da amostra e da água determina-se o valor de do coeficiente empírico α expresso pela relação do kL_a obtido para o efluente e o kL_a obtido para água, conforme a equação 6:

$$\alpha = \frac{kL_{a(\text{efluente})}}{kL_{a(\text{água})}} \quad \text{Equação 6}$$

A capacidade de transferência de oxigênio dissolvido varia com a composição da amostra, e a relação entre a concentração de saturação do efluente e da água é determinado pelo coeficiente experimental β :

$$\beta = \frac{C_{s(\text{efluente})}}{C_{s(\text{água})}}$$

Equação 7

Neste estudo, o valor de transferência de oxigênio foi determinado para avaliar se o aumento dos sólidos suspensos no reator, em virtude da adição de carvão ativado em pó, poderia influenciar negativamente a taxa de transferência de oxigênio, essencial para o tratamento biológico.

2.1.2 Avaliação do Consumo de Oxigênio Dissolvido - Respirometria

No tratamento biológico por processo aeróbio, a concentração de oxigênio dissolvido é fundamental para atividade biológica (degradação do substrato e crescimento da biomassa). A taxa de respiração tem o objetivo de determinar a demanda de oxigênio dos microrganismos no reator biológico aeróbio. Essa demanda decorre do oxigênio utilizado para a oxidação da matéria orgânica e das reações de oxidação do material celular liberado após a morte das células (respiração endógena). A respirometria é a medição e interpretação da taxa de consumo de oxigênio (*Oxygen Uptake Rate-OUR*), algumas vezes chamada taxa de respiração do lodo ativado, e é definida como a quantidade de oxigênio por unidade de volume e tempo que é consumida pelos microrganismos. A técnica de respirometria avalia o consumo de oxigênio dissolvido associado à degradação biológica nos reatores, ou seja, a “respiração” da biomassa. Estudos de respirometria são recomendados como uma ferramenta útil para a caracterização do comportamento biocinético da bactéria no processo biológico (DI TRAPANI *et al.*, 2011; SPANJERS *et al.*, 1998; SPANJERS *et al.*, 1996) e podem ser inseridos em modelos matemáticos no projeto de reatores biológicos de forma a monitorar a atividade da biomassa (CONTRERAS *et al.*, 2008; MANNINA *et al.*, 2010).

DI TRAPANI *et al.* (2011) aplicaram a técnica de respirometria de forma caracterizar o efluente e determinar a atividade da biomassa em unidade-piloto de biorreator com membranas para remoção de nutrientes. Os testes de respirometria tiveram objetivo específico de investigar a atividade das bactérias heterotróficas e autotróficas e concluíram que os parâmetros cinéticos para as bactérias heterotróficas foram menores do que no processo convencional de lodos ativado sugerindo uma maior atividade de nitrificação (bactérias autotróficas) no sistema combinado (lodos ativados e carvão ativado em pó). Destaca-se este resultado devido ao fato do efluente de

refinaria conter compostos nitrogenados, principalmente amônia, e a etapa de nitrificação ser fundamental para o enquadramento ou reúso desse efluente

Segundo SHER *et al.* (2000), o sistema de lodos ativados com carvão ativado em pó resiste melhor a presença de compostos inibitórios e a choques de carga. Os autores realizaram determinações da taxa de respiração em seis reatores biológicos com e sem carvão ativado, com diferentes idades de lodo, para avaliar a resistência do lodo a três compostos inibitórios de diferentes habilidades de adsorção no carvão ativado (3,5-diclorofenol, fenol e zinco). Nos testes de respiração verificou-se que a biomassa em presença de carvão ativado foi menos sensível aos compostos inibitórios indicando que esses microrganismos resistem melhor à toxicidade do efluente.

O teste de respirometria pode ser utilizado para prever a capacidade de remoção de compostos tóxicos à biomassa, como um teste de toxicidade bacteriana baseado na inibição da atividade biológica (MACHADO, 2010).

ORSHANSKY & NARKIS (1997) compararam a remoção de fenol e anilina por tratamento biológico e por adsorção em carvão ativado em pó separadamente e simultaneamente, por respirometria. O fenol e a anilina apresentaram comportamento termodinâmico e cinético similares no processo de adsorção, porém no tratamento biológico a anilina apresentou maior resistência a degradação do que o fenol. No processo simultâneo, para a remoção de fenol, a presença do carvão ativado aumentou o consumo de oxigênio dissolvido enquanto que para remoção de anilina não foi observado esse efeito. Este resultado foi justificado pelo fato da anilina apresentar baixa biodegradabilidade e parte permanecer adsorvida no carvão, não estando disponível para a degradação biológica.

2.1.3 Carvão Ativado em Pó Combinado com Lodos Ativados

O processo que combina a adsorção em carvão ativado ao tratamento biológico surgiu nos anos 70. Esse processo associa o uso do CAP com o processo de lodos ativados, em que o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção ocorrem simultaneamente. O efeito sinérgico desse processo combinado se deve ao fato do carvão ativado estimular a atividade biológica e ser regenerado biologicamente (SHER *et al.*, 2000).

Segundo ECKENFELDER (1980), o carvão ativado em pó ao ser adicionado à biomassa do sistema de lodos ativados contribui para o melhor desempenho do processo e melhora a sedimentabilidade do lodo, mesmo com altas dosagens. Este processo apresenta vantagens como redução da variabilidade da qualidade do

efluente, remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis e redução de inibição da atividade biológica pela presença de poluentes refratários. No caso específico do efluente de refinaria, a adição de CAP pode reduzir a concentração de compostos tóxicos ao processo de nitrificação, reduzindo ou eliminando a ação de inibição.

No processo combinado, o carvão ativado em pó, o carvão adsorve compostos tóxicos ou inibidores para a atividade biológica, reduzindo a concentração dos mesmos na fase líquida no interior do reator. Isto diminui a inibição ou a toxicidade do substrato, propiciando uma maior atividade microbiológica e conseqüentemente, uma biodegradação adicional. Esse fato explica porque o processo de lodos ativados com CAP é mais resistente a choques de cargas tóxicas (ECKENFELDER, 1980). A biomassa aderida ao CAP degrada alguns compostos de baixa massa molar, pouco biodegradáveis, que são adsorvidos pelo carvão. Essa biodegradação acontece graças ao grande tempo de contato dos referidos compostos à ação dos microrganismos. No sistema de lodos ativados convencional o tempo de contato entre a biomassa e o composto é igual ao tempo de retenção hidráulico (tipicamente de 6 a 36 horas), no processo de lodos ativados com CAP esse tempo é igual à idade do lodo (tipicamente de 10 a 30 dias) (COSTA, 2002).

ABU-SALAH *et al.* (1996) em seus estudos, afirmaram que o carvão ativado em pó apresenta a vantagem de atuar como um modulador, pois adsorve imediatamente altas concentrações de compostos tóxicos e regula a concentração disponível para a degradação biológica. Eles realizaram testes de degradação biológica com carvão ativado em pó e com suporte inerte (sem o processo de adsorção) como areia, e observaram que a atividade biológica era inibida em sistemas de culturas em suspensão com areia.

MACHADO (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT[®]) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. O sistema apresentou redução da toxicidade aguda e remoção de total de toxicidade crônica além de apresentar maior estabilidade de operação, quando comparado com reator controle (lodos ativados sem carvão).

A presença de CAP aumenta a superfície de contato líquido-sólido, onde os microrganismos, enzimas, compostos orgânicos são adsorvidos formando um ambiente enriquecido para o metabolismo microbiano. A biodegradação é estimulada pelo aumento da concentração de substrato e nutrientes no CAP (ORSHANSKY & NARKIS, 1997).

OKADA *et al.* (2000) estudaram os efeitos do CAP na atividade bacteriana, através das culturas de *E. Coli* em meio sintético contendo glicose como fonte de carbono. Os autores concluíram que o CAP estimulou a atividade bacteriana. Tal estimulação deveu-se ao contato entre o CAP e as bactérias.

GUO *et al.* (2006) investigaram o processo de lodos ativados combinado ao carvão ativado em pó com adição de 5 g.L^{-1} de CAP no interior do reator e reposição diária de 2,5% CAP. Foi relatado que a reposição de carvão no reator aumenta a atividade biológica e a capacidade de adsorção em que verificou-se uma eficiência de remoção de orgânicos 10 % maior.

PIRBAZARI *et al.* (1996) combinaram o processo de microfiltração e adsorção em carvão ativado em pó para tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos solúveis. Com a concentração acumulada de CAP ($2 - 3 \text{ g.L}^{-1}$) no reator de adsorção (sem lodo biológico), o processo híbrido pode atingir mais que 60% de remoção de compostos orgânicos dissolvidos.

A eficiência na remoção dos compostos orgânicos depende da sinergia dos processos de adsorção e degradação biológica. A eficiência depende do mecanismo: ADSORÇÃO – DESSORÇÃO – DIFUSÃO – BIODEGRADAÇÃO.

2.1.3.1 Mecanismo de Adsorção e Biodegradação

O material adsorvente é não seletivo quanto aos compostos orgânicos presentes no meio, assim, no primeiro contato, ocorre rapidamente a saturação do material e posteriormente é atingido o equilíbrio entre os processos de adsorção / dessorção / difusão / biodegradação. De acordo com CHANG *et al.* (2005), os compostos orgânicos difundem-se para dentro do carvão (poros de transporte e poros de adsorção), adsorvem, dessorvem, difundem para fora do carvão ativado e então são metabolizados. A habilidade de regeneração biológica dos compostos orgânicos adsorvidos pode aumentar a eficiência do processo de adsorção, aumentando a capacidade de adsorção do carvão mantendo disponíveis os sítios de adsorção.

LESAGE *et al.* (2008) propuseram um mecanismo para a regeneração biológica do carvão ativado em pó pelos microrganismos presentes na biomassa. Inicialmente, os compostos orgânicos adsorvidos na superfície do carvão dessorvem e difundem para o meio, onde são metabolizados pelos microrganismos. A taxa de dessorção depende das condições do biorreator, da fluidodinâmica, da atividade metabólica dos microrganismos e do tipo e densidade das partículas. Na primeira etapa, a adsorção do poluente no carvão ativado ocorre rapidamente, ocorrendo a saturação do

material adsorvente. Posteriormente, o equilíbrio dos processos de adsorção/dessorção/difusão/biodegradação é atingido.

KHALED *et al* (1996) em seus estudos concluíram que para ocorrer uma eficiente combinação dos processos de adsorção física e degradação biológica é fundamental a regeneração biológica, aumentando a capacidade de adsorção do carvão e mantendo disponíveis os sítios de adsorção.

NG *et al.* (2009) avaliaram a eficiência de bioregeneração do CAP saturado com os compostos fenol e p-nitrofenol utilizando a técnica de respirometria. com os processos de adsorção e bioregeneração simultâneos e seqüenciais. Concluíram que a avaliação da adsorção seguida de bioregeneração atinge o seu limite máximo de eficiência sem interferências dos processos.

2.1.3.2 Reposição de CAP no Reator

ECKENFELDER (1980) estabeleceu o cálculo da concentração de carvão a ser repostado no reator a partir do balanço de massa da mistura (biomassa + CAP) no interior do reator, considerando mistura completa, e o efluente isento de CAP. No estado estacionário, em um sistema contínuo, a dosagem de CAP aplicada e a concentração de CAP no reator biológico e a idade do lodo são diretamente e relacionadas conforme a equação 8:

$$X_p = \frac{(X_i \theta_c)}{TRH} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

X_p : Concentração de CAP em suspensão no reator (mg.L^{-1})

X_i : Dosagem de CAP por volume de alimentação (mg.L^{-1})

θ_c : Tempo de residência celular (idade do lodo) (d)

TRH: Tempo de retenção hidráulica (d)

Segundo MEIDL (1997), para manter a idade do lodo é necessário realizar descarte diário do lodo que é constituído de partículas de carvão associadas aos flocos microbianos. Esse procedimento diminui a concentração de CAP acumulada no reator, assim, é necessário repor carvão virgem para manter a concentração desejada de CAP no reator biológico.

2.1.3.3 Microscopia do Lodo

A avaliação microscópica do lodo pode informar sobre o seu estado de oxidação e alguns problemas de sedimentabilidade, choques de compostos orgânicos e presença de inibidores (COSTA, 2002)

Os processos biológicos envolvem uma variedade de espécies microbianas e, portanto, uma versatilidade metabólica bastante grande. As bactérias são os agentes biológicos mais importantes na degradação da matéria orgânica poluente. Segundo MEDEIROS (2004), além das bactérias e protozoários, os fungos e os micrometazoários (rotíferos, nematóides, anelídeos e targigrados) compõem a população que participa da formação do floco. Tipicamente, a biomassa consiste de aproximadamente 95% de bactérias e 5% de organismos maiores (protozoários, rotíferos e invertebrados maiores) (COSTA, 2002). Os protozoários e rotíferos atuam no polimento do efluente, os primeiros consumindo bactérias dispersas que não flocularam, enquanto que os rotíferos consomem pequenos flocos biológicos de partículas que não sedimentaram (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Os flocos presentes em reatores biológicos são conglomerados de microrganismos vivos e mortos que interagem com sais, partículas inorgânicas e fibras orgânicas, os quais são interligados por “pontes poliméricas celulares”. As espécies filamentosas, polisacarídeos e cátions como Ca^{2+} , por exemplo, desempenham uma função muito importante de estruturação de flocos (JORDÃO & PESSOA, 1995).

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Cinética de Remoção de Compostos Orgânicos

O efeito sinérgico da associação do carvão ativado ao lodo biológico na cinética de remoção de compostos orgânicos dissolvidos pelos parâmetros COD (mg.L^{-1}) e absorvância em 254 nm. A absorvância em 254 nm é característica dos compostos que apresentam dupla ligação conjugada em sua estrutura como aromáticos. Nos procedimentos dos ensaios para estudos de cinética de adsorção, durante 24 horas, periodicamente alíquotas do líquido eram coletadas, filtradas e analisadas quanto à concentração de COD e Abs 254 nm. Todos os ensaios com CAP foram realizados com o carvão ativado em pó Carbono 118 CB da Carbomafra. Este teste foi avaliado em duas etapas, com cargas diferentes conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros dos testes de cinética de remoção de orgânicos.

Parâmetros	Etapa 01	Etapa 02
Sólidos Totais (SST) – Biomassa (g.L^{-1})	3,4	6,0
Sólidos Voláteis (SSV) – Biomassa (g.L^{-1})	2,7	4,6
Concentrações de CAP (g.L^{-1})	0,05, 0,5 e 2,0	0,05, 0,5 e 2,0
DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	243	326
DBO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	145	196
DOC (mg.L^{-1})	179	259
Carga Volumétrica Inicial	$0,07 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$	$0,24 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$
Carga Mássica Inicial	$0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ $0,016 \text{ kg}_{\text{DBO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$	$0,053 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ $0,036 \text{ kg}_{\text{DBO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$

Os ensaios da Etapa 01 foram realizados em reator de 2L (com volume útil de 1 L) e reposição de 300 mL de efluente por batelada de teste. E os ensaios da Etapa 02 foram realizados em reator de 5 L com volume útil de 4 L e reposição de 3 L (por batelada) de efluente da entrada do tratamento secundário da REDUC. O sistema de 4 reatores biológicos de 2 L da etapa 01 são apresentados na Figura 20.

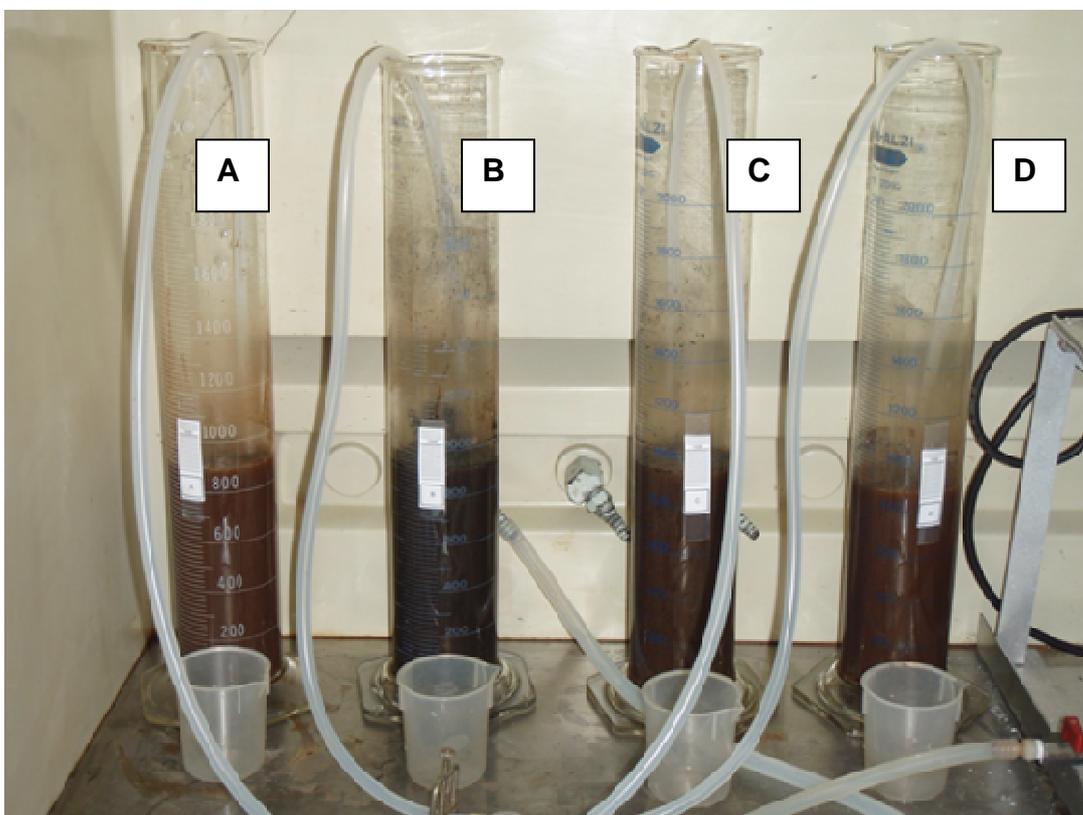


Figura 20 Reatores biológicos utilizados nos ensaios de cinética de adsorção da Etapa 1: a) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1}$, b) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1}$ + CAP $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, c) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1}$ + CAP $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e d) Lodos biológicos $3,4 \text{ g.L}^{-1}$ + CAP $0,05 \text{ g.L}^{-1}$.

Para realizar os ensaios de degradação biológica foi utilizado como inóculo o lodo adensado do fundo do clarificador do sistema de lodos ativados da Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (ETDI) da Refinaria do Vale do Paraíba - REVAP da Petrobras. O inóculo foi inicialmente aclimatado por 15 dias em um reator com volume útil de aproximadamente 5 litros, operado em regime de bateladas. A idade do lodo foi mantida em 20 dias e o tempo de retenção hidráulica em aproximadamente 8 horas. Devido às características do efluente, para proteção da biomassa, foi mantida uma relação A/M (Alimento/Microrganismo) menor que os valores típicos de refinaria $0,08$ e $0,1 \text{ kg}_{\text{DBO}} \cdot \text{kg}_{\text{SSV}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ com adição do efluente da entrada na ETDI da Refinaria Duque de Caxias da Petrobras (REDUC).

2.2.2 Avaliação do Efeito do CAP na Resistência a Choques de Carga no Reator Biológico

O objetivo deste ensaio é avaliar o efeito do CAP na resistência do sistema quanto a choques de carga. Foi realizada avaliação da remoção de COD (mg.L^{-1}) e absorção em 254 nm em 4 reatores com duas injeções de efluente. Inicialmente foram adicionados 3 L de efluente em reator de 04 litros nas condições descritas na Tabela 11. A 2ª. Injeção de efluente (3 L) no mesmo meio reacional, sem renovação de carvão virgem, visa avaliar a capacidade do sistema de reagir a choques de carga.

Tabela 11 - Parâmetros dos testes de remoção de COD.

Parâmetros	
Sólidos Suspensos Totais (SST) – Biomassa (g.L^{-1})	6,2
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) – Biomassa (g.L^{-1})	4,9
Concentrações de CAP (g.L^{-1})	0,1, 0,5 e 2,0
DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	326
DBO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	196
COD (mg.L^{-1})	259
Carga Volumétrica Inicial ($\text{kg}_{\text{DQO}}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$)	0,24
Carga Mássica Inicial ($\text{kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	0,05

As amostras foram retiradas após 2 horas e 18 horas da 1ª injeção e após 2 horas da 2ª injeção para análise de COD e Abs 254 nm.

2.2.3 Metodologias Analíticas

As determinações analíticas foram realizadas no laboratório do CENPES/Petrobras em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

2.2.3.1 Carbono Orgânico Total (COD)

O carbono orgânico total foi determinado por analisador da Shimadzu TOC - V_{CSN} (Total Carbon Analyzer). Sua operação é baseada na combustão e análise do gás por infravermelho não dispersivo. A concentração de carbono orgânico total COD (mg.L^{-1}) é obtido pela diferença de carbono total (CT) e carbono inorgânico (IC) usando curvas de calibração. As amostras foram filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$. A análise da COD foi realizada de acordo com o método descrito na seção 5910 B recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.3.2 Determinação de Compostos que Adsorvem em 254 nm

Nas amostras previamente filtradas em membrana $0,45 \mu\text{m}$ foram realizadas as leituras de absorvância no comprimento de onda de 254 nm em espectrofotômetro da HACH Company. A determinação da absorvância foi realizada de acordo com o método descrito na seção 5910 B recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise de DQO é uma medida do oxigênio equivalente à matéria orgânica contida numa amostra que é suscetível à oxidação por um agente oxidante forte, dessa forma a matéria orgânica contida na amostra é oxidada em refluxo fechado ($150 \text{ }^\circ\text{C}$, 2h) por uma mistura de ácido crômico (H_2CrO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) com excesso de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Após a digestão o dicromato não reduzido é quantificado com um espectrofotômetro em (600nm), usando o método da curva de calibração. Amostras com materiais em suspensão eram homogeneizadas antes da análise. A análise da DQO era realizada de acordo com o método descrito na seção 5220 D recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.3.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A análise de demanda bioquímica de oxigênio era determinada em condição padrão de temperatura (20°C) em um período de 5 dias conforme descrito no manual do sistema OXITOP (Merck S. A. Indústria Químicas) – Método Respirométrico (Análise de DBO_5).

2.2.3.5 Amônia

A determinação de amônia foi realizada por eletrodo de íon seletivo ORION EA940/960. Este método tem por objetivo determinar a concentração de amônia em água na faixa de 0,10 a 200 mg N-NH₃.L⁻¹ por eletrodo de íon seletivo. As amostras foram filtradas previamente em membrana de 0,45 µm. A análise da amônia foi realizada de acordo com o método descrito na seção 4500 E recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.3.6 Óleos e Graxas (O&G)

Foi realizada determinação da concentração de óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados em águas na faixa de 1 a 50 ppm pela técnica de espectrofotometria de absorção no infravermelho no equipamento HORIBA OCMA 220. A análise da O&G foi realizada de acordo com o método descrito na seção 5220 D recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.3.7 Fenóis

As amostras de fenol em água foram realizadas por Kit analítico Aquanal Plus-Riedel. A análise de fenóis foi realizada de acordo com o método descrito na seção 5530 D recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.3.8 Cloretos

Determinação argentométrica do íon cloreto em água, efluentes e soluções aquosas permite ainda, a determinação de salinidade em água, a partir dos valores de cloretos obtidos. A análise de cloretos foi realizada de acordo com o método argentométrico recomendado pela CONTEC N-1456, 1991.

2.2.3.9 Análise de Sólidos (SST e SSV)

A concentração de sólidos totais em suspensão (SST), sólidos voláteis em suspensão (SSV) e sólidos fixos em suspensão (SSF) foi determinada a partir dos seguintes procedimentos:

- Evaporação de uma amostra e subsequente secagem, até peso constante, a uma temperatura definida (103-105°C). Após essa etapa determina-se os sólidos suspensos totais (SST) expresso em mg.L^{-1} .

- Calcinação da amostra até peso constante a 550°C. Após essa etapa determina-se os sólidos suspensos fixos (SSF) expresso em mg.L^{-1} .

Os sólidos suspensos voláteis (SSV) referem-se à fração perdida na etapa de calcinação para a determinação dos sólidos fixos e é calculado por diferença. SSV expresso em mg.L^{-1} é uma estimativa da matéria orgânica presente na fração sólida do efluente podendo ser relacionado com a biomassa no meio. Este método está sujeito a muitas fontes de erro e ressalta-se que a secagem deve ser feita até peso constante, para evitar a retenção de água. A análise de sólidos foi realizada de acordo com o método descrito na seção 2540 C recomendado pela AWWA (APHA,1998).

2.2.4 Análise de Sólidos no Sistema de Lodos Ativados + CAP

Foi realizado procedimento para determinação da concentração de sólidos no sistema de lodos ativados com carvão ativado em pó recomendado pela NORIT. Inicialmente retira-se 25 mL de amostra e se determina os sólidos suspensos totais SST (A) e os sólidos suspensos fixos SSF(B), filtrando a alíquota e lavando-a com 50 mL de água desmineralizada. Em seguida, retira-se outra amostra de 25 mL, coloca-se em um béquer de 100 mL e adiciona-se 20 mL de HNO_3 concentrado. O béquer deve ser colocado em um banho e aquecido a 100° C por 4 horas, sem ferver. Resfria-se e filtra-se, lavando-se o filtrado com 50 mL de água desmineralizada. Determina-se o SST (C) e o SSF (D) da amostra digerida. O cálculo segue a relação:

$$SSV_{\text{carvão}(g.L^{-1})} = \frac{(C - D)}{F} \quad \text{Equação 9}$$

Considerando que o cálculo dos sólidos suspensos voláteis da biomassa segue equação:

$$SSV_{\text{biomassa}(g.L^{-1})} = A - (B + SSV_{\text{carvão}}) \quad \text{Equação 10}$$

A determinação dos voláteis no carvão foi realizada para que fosse possível obter um fator para compensar as perdas presentes neste processo ($F = 0,95$ ou determinado).

2.2.5 Taxa de Consumo de Oxigênio Dissolvido - Respirometria

A Taxa de consumo de oxigênio dissolvido ou taxa de respiração determina a demanda de oxigênio dos microrganismos no reator biológico. Este método baseia-se no decréscimo do oxigênio dissolvido com o tempo. Pode ser realizada no próprio reator ou em bancada. O lodo contido no reator é submetido à alimentação em fluxo contínuo e aerado até atingir uma concentração de oxigênio dissolvido superior a 5 mg.L^{-1} .

A aeração é interrompida e faz-se o registro da concentração do oxigênio dissolvido a cada 25 segundos até que essa seja igual a zero. Na determinação da concentração de oxigênio dissolvido foi utilizado oxímetro de campo da Mettler Toledo. A aquisição de dados foi registrada a cada 25 segundos no computador pelo software Orion5Star conforme esquema e foto do sistema apresentados nas a Figuras 21 e 22



Figura 21: Esquema para aquisição de dados do teste de respirometria.



Figura 22: Foto do sistema para aquisição de dados do teste de respirometria.

Com estes dados obtém-se a taxa de respiração determinada utilizando a equação:

$$Rr = \frac{OD_i - OD_f}{T_i - T_f} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

Rr = Taxa de respiração ($\text{mg.L}^{-1} \times \text{h}$).

OD_i = Concentração de oxigênio dissolvido inicial (mg.L^{-1}).

OD_f = Concentração de oxigênio dissolvido final (mg.L^{-1}).

T_i = Tempo equivalente a medida do OD_i (h).

T_f = Tempo final equivalente a medida do OD_f (h)

Alguns cuidados são muito importantes, como: não posicionar o sensor de OD em uma região de influência de bolhas, ajustar a agitação para garantir que o lodo não decante e que não haja aeração por turbilhonamento e fazer o teste sempre após a alimentação (reatores em batelada ou em bancada) para medir o máximo da

respiração do lodo. Foi realizada avaliação da taxa de respiração do lodo em reator de 04 litros nas condições descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros dos testes de respirometria.

Parâmetros	
Sólidos Totais (SST) – Biomassa (g.L ⁻¹)	6,0
Sólidos Voláteis (SSV) – Biomassa (g.L ⁻¹)	4,6
Concentrações de CAP (g.L ⁻¹)	2,0, 6,0 e 12
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	326
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	196
COD (mg.L ⁻¹)	259
Carga Volumétrica Inicial (kg _{DQO} .m ⁻³ .d ⁻¹)	0,24
Carga Mássica Inicial (kg _{DBO} .kg _{SSV} ⁻¹ .d ⁻¹)	0,053 0,036

2.2.6 Transferência de Oxigênio

Foram realizadas determinações de transferência de oxigênio em ensaios de laboratório e na unidade-piloto de biorreator com membranas de forma investigar o efeito do aumento da concentração de CAP no reator.

2.2.6.1 Transferência de Oxigênio em Laboratório

O coeficiente de transferência de oxigênio foi determinado no laboratório seguindo um procedimento baseado em métodos descritos por ECKENFELDER (1980) e *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Consiste em submeter um determinado volume de amostra previamente desaerada, em temperatura controlada, a uma taxa de aeração por tempo suficiente para se atingir a concentração de saturação de oxigênio. Durante o teste é medida a concentração de oxigênio e o tempo correspondente que foram utilizados para a determinação do valor de kL_a

(Coeficiente de Transferência de Massa). A aquisição de dados foi registrada a cada 25 segundos no computador pelo software Orion5Star.

O coeficiente de transferência relativo é obtido pela razão entre os coeficientes de transferência de massa do efluente e da água. O outro parâmetro que é determinado a partir destes dados é a relação entre as concentrações de saturação do efluente e da água (ECKENFELDER, 1980; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*)

Foram utilizados os reagentes sulfito de sódio (NaSO_3) e cloreto de cobalto (CoCl_2) e os equipamentos: analisador de oxigênio dissolvido da Mettler Toledo, aquecedor com termostato, rotâmetro 0-20 (L.h^{-1}), cuba (4 L) e sistema de injeção de ar.

Inicialmente foi determinada a transferência de oxigênio para água pura e depois para os sistemas de lodo ativados e lodo com CAP. Para medir a capacidade de transferência de oxigênio dissolvido (OD) deve-se desoxigenar quimicamente o meio com sulfito de sódio (NaSO_3) com 7,88 mg de NaSO_3 para cada mg de O.D. e cloreto de cobalto (CoCl_2) de 0,1-0,5 (mg.L^{-1}). Após o sistema atingir a concentração de OD < 1,0 mg.L^{-1} e o sistema de aeração ajustado na vazão de 1 L min^{-1} foi determinada a concentração de oxigênio dissolvido a cada 25 segundos até atingir a concentração de saturação de oxigênio dissolvido. Durante a determinação do oxigênio dissolvido a amostra deve ser mantida em agitação mecânica. Este procedimento foi realizado para água, efluente e os sistemas de lodos ativados (6 g.L^{-1}) e lodos ativados adicionados de carvão ativado em pó (2, 6 e 12 g.L^{-1})

Os resultados obtidos de concentração de OD e tempo decorrido foram expressos em um gráfico de $\ln(C_s - C_n)$ versus tempo, cuja inclinação da reta informa o valor de kLa . Foram registradas somente os valores de concentração de oxigênio dissolvido no intervalo entre 0,1 e 0,8 mg.L^{-1} .

2.2.6.2 Transferência de Oxigênio na Unidade-piloto de BRM

A transferência de oxigênio na unidade-piloto foi determinada com oxímetro de campo da Mettler Toledo. A aeração do biorreator foi desligada até que a concentração de oxigênio dissolvido dentro do reator atinja valores próximos de zero (<0,5 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$). A aeração então foi religada e mediu-se o aumento da concentração de oxigênio dissolvido a cada 30 segundos até que os valores permaneçam constantes.

2.2.7 Avaliação das Características do Lodo Biológico e do CAP

As características microscópicas dos sólidos biológicos e do carvão ativado foram avaliadas por fotomicrografia.

2.2.7.1 Fotomicrografias do Lodo Biológico e CAP por Microscopia Ótica

Foram realizadas fotomicrografias do lodo ativado e do carvão ativado em pó agregado ao lodo, a fim de avaliar as características microscópicas dos sólidos no biorreator. Essa análise também se insere como uma forma de caracterizar e monitorar a eficiência do sistema, através da identificação da presença/ausência de certos microrganismos característicos do processo biológico como protozoários e rotíferos. As análises de microscopia foram feitas com a mistura do interior dos reatores, utilizando lâminas a fresco, com aumentos de 100, 400 e 1000 vezes com o Microscópio Ótico da ZEISS AXIOLAB modelo RE450905-02.

2.2.7.2 Fotomicrografias do Carvão Ativado em Pó por MEV

Para a análise da morfologia das partículas de CAP a amostra foi devidamente seca em estufa a 105 °C durante 1 hora, coladas diretamente no suporte e recobertas por uma camada de ouro pelo processo de metalização com ouro. As fotomicrografias das partículas de CAP foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura FEI Company modelo Quanta 200.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1 Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos Dissolvidos

Neste tópico foi investigado o efeito sinérgico da associação do carvão ativado e o lodo biológico na cinética de remoção de compostos orgânicos dissolvidos pelos parâmetros COD (mg.L^{-1}) e absorvância em 254 nm. Os ensaios com CAP associado ao lodo biológico foram realizados com o carvão ativado em pó Carbono 118 CB da Carbomafra e sem reposição de carvão para os ensaios em batelada.

2.3.1.1 Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos - COD

As Figura 23 e 24 apresentam os resultados de remoção de COD em função do tempo para o sistema de lodos ativados com diferentes concentrações de CAP de 0,05, 0,5 e 2 (g.L^{-1}) com cargas mássicas iniciais de 0,027 e 0,035 $\text{kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

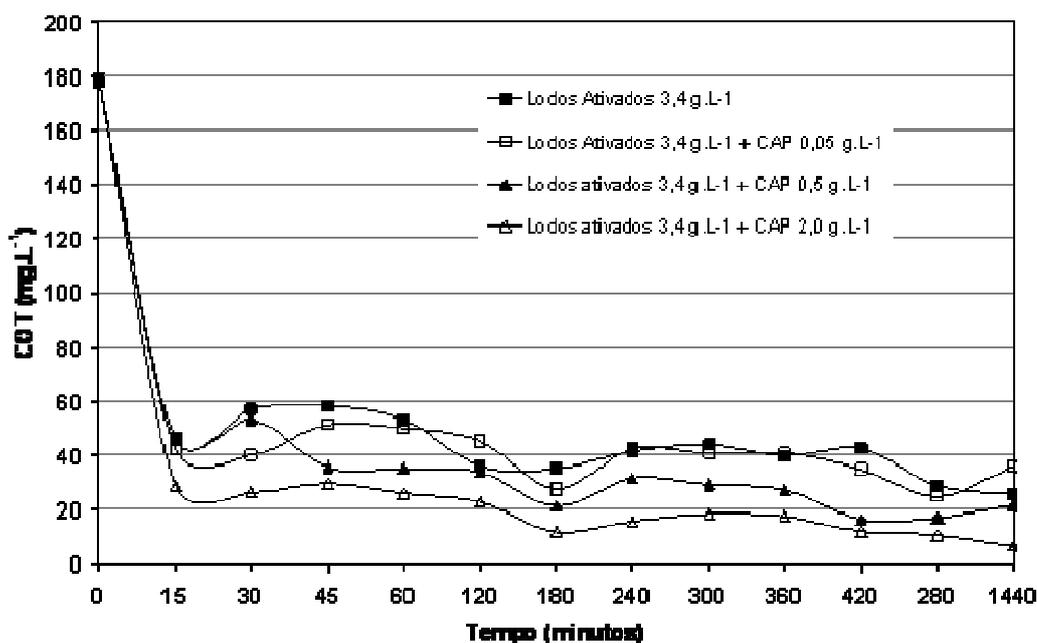


Figura 23: Remoção de COD em função do tempo para os sistemas de lodos ativados com CAP nas concentrações de 0,05, 0,5 e 2,0 g.L^{-1} para carga mássica inicial de 0,027 $\text{kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Observa-se que rapidamente, com 15 minutos de contato, ocorre elevada remoção de COD que variou de 75 % para o sistema de lodos ativados ($3,4 \text{ g.L}^{-1}$) referente à redução de COD de $179 \text{ (mg.L}^{-1})$ para $46 \text{ (mg.L}^{-1})$ e de 84% para lodos ativados com adição de CAP com 2 g.L^{-1} , referente a redução de COD de $179 \text{ (mg.L}^{-1})$ para $29 \text{ (mg.L}^{-1})$. Atribui-se essa alta remoção de COD ao efeito de adsorção no CAP e no lodo ativado. Após os 15 minutos iniciais os sistemas atingem concentrações residuais de COD que se mantêm praticamente constantes até 24 horas. Não foi observado efeito significativo da concentração de CAP (entre $0,05$ e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$) na redução de COD com a carga mássica inicial de $0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. A concentração de COD residual foi inversamente proporcional a concentração de CAP nos reatores, onde o reator com adição de CAP com 2 g.L^{-1} atingiu 96% de remoção de COD.

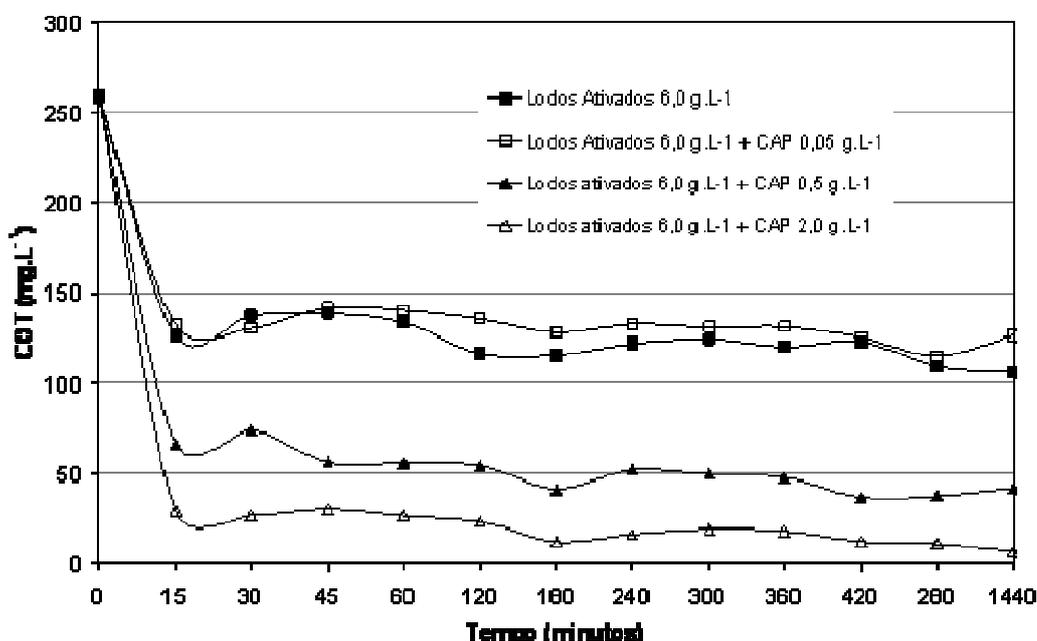


Figura 24: Redução de COD em função do tempo para os sistemas de lodos ativados com CAP nas concentrações de $0,05$, $0,5$ e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ para carga mássica inicial de $0,053 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Para carga mássica inicial de $0,053 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ o comportamento da redução de COD em função do tempo foi similar aquele observado quando se trabalhou com carga mássica de $0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$, no entanto, na carga mássica maior foi possível visualizar o efeito da adição de CAP na redução de COD. Nos primeiros 15 minutos de contato ocorre a adsorção no CAP e no lodo biológico visto que apresentam remoção de aproximadamente 50% de COD para os lodos ativados e

lodos ativados com $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ CAP, 75% para o sistema de lodos ativados com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ CAP e de 89 % de remoção com a adição de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ CAP. Após 24 horas de contato, os sistemas de lodos ativados sem CAP e com 0,05, 0,5 e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP, apresentaram eficiência de remoção de COD de 59 %, 51 %, 84 % e 97,5 % respectivamente.

2.3.1.2 Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos – Abs 254nm

A Figura 25 apresenta os resultados de absorvância em 254 nm em função do tempo para o sistema de lodos ativados com diferentes concentrações de CAP ($0,05$, $0,5$ e 2 g.L^{-1}) com carga mássica inicial de $0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$. Foi realizado o ensaio de avaliação da redução de Abs 254 nm com carga mássica inicial de $0,053 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$ que apresentou resultado similar.

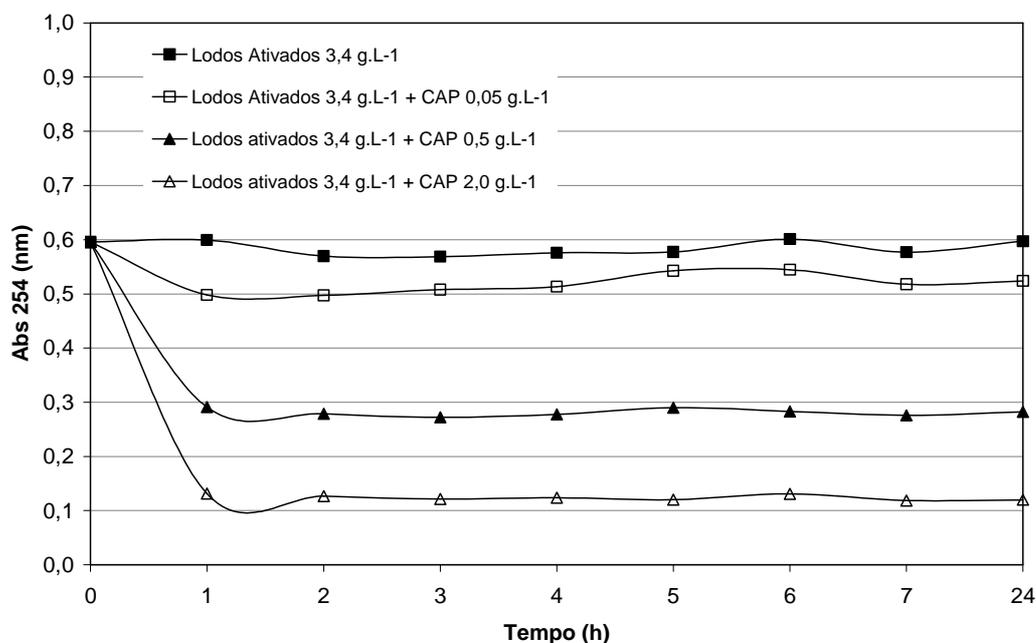


Figura 25: Redução de Abs 254 nm em função do tempo para os sistemas de lodos ativados com CAP nas concentrações de $0,05$, $0,5$ e $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ para carga mássica inicial de $0,027 \text{ kg}_{\text{DQO}}.\text{kg}_{\text{SSV}}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

A Figura 25 mostra que após 1 hora de contato os sistemas atingiriam valores de absorvância em 254 nm que se mantêm constantes até 24 horas. Observa-se que a concentração de CAP apresenta efeito na redução da concentração de compostos que adsorvem em 254 nm. Quanto maior a massa de CAP, maior foi a redução do valor de

Abs 254 nm alcançando 80 % de eficiência para o reator com adição de 2 g.L⁻¹ de CAP. Comparando as Figuras 24 e 25 conclui-se que absorvância no comprimento de onda de 254 nm mostra-se mais sensível para medidas do teor de compostos orgânicos, os quais apresentam dupla ligação conjugada em sua estrutura (aromáticos), do que a análise de COD (mg.L⁻¹). Este processo pode ser explicado pelo fato da análise de COD ser puramente quantitativa e a análise de absorvância em 254 nm ser influenciada pela composição da amostra. O sistema de lodos ativados com CAP pode estar rapidamente adsorvendo compostos que acusam redução de Abs 254 enquanto que permanecem indiferentes à técnica de análise de COD.

MACHADO (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT[®]) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico. Nos ensaios em batelada avaliados por remoção de DQO solúvel e absorvância em 254 nm. Obteve-se para as concentrações 1, 2 e 5 g.L⁻¹ de CAP (Carbano 118 CB) altas remoções de DQO em torno de 80 % para a concentração de CAP de 1 g.L⁻¹ e de aproximadamente 90% para 2 e 5 g.L⁻¹ de CAP. Foi observada redução da Absorbância em 254 nm de 57% para a concentração de 1,0 g.L⁻¹ do carvão carbono 118 CB, 67 % para 2.0 g.L⁻¹ e 78% para 5,0 g.L⁻¹, respectivamente.

AMARAL (2009) realizou ensaios de adsorção com CAP nas concentrações de 0,5, 1,0 10 e 20 g.L⁻¹ visando a remoção de DQO do efluente da indústria de papel e celulose e obteve uma alta eficiência reduzindo a DQO de valores maiores que 4500 mg.L⁻¹ até 31 mg.L⁻¹ com adição de 20 g.L⁻¹ de CAP. Observou-se que a partir da adição de 5 g.L⁻¹ de CAP não foi observado diferença significativa na remoção de DQO.

2.3.2 Efeito do Carvão Ativado na Resistência a Choques de Carga

O efeito sinérgico da associação do carvão ativado ao lodo biológico foi observado nos ensaios de redução de COD e abs 254 nm que demonstraram uma alta remoção de compostos orgânicos com o aumento da massa de CAP. O objetivo deste ensaio é avaliar o efeito do CAP na resistência do sistema quanto a choques de carga. Uma das vantagens muito ressaltadas na literatura sobre a adição de PAC no sistema de lodos ativados é o aumento da estabilidade do sistema (COSTA, 2002; LI *et al.*, 2010; REMY *et al.*, 2010; OMER *et al.*, 2008; XIANG & KIM, 2008).

As Figuras 26 e 27 apresentam respectivamente a eficiência de remoção de COD e a redução da Abs 254 após 2 horas e 18 horas de contato da primeira injeção de efluente e após 2 horas da segunda injeção.

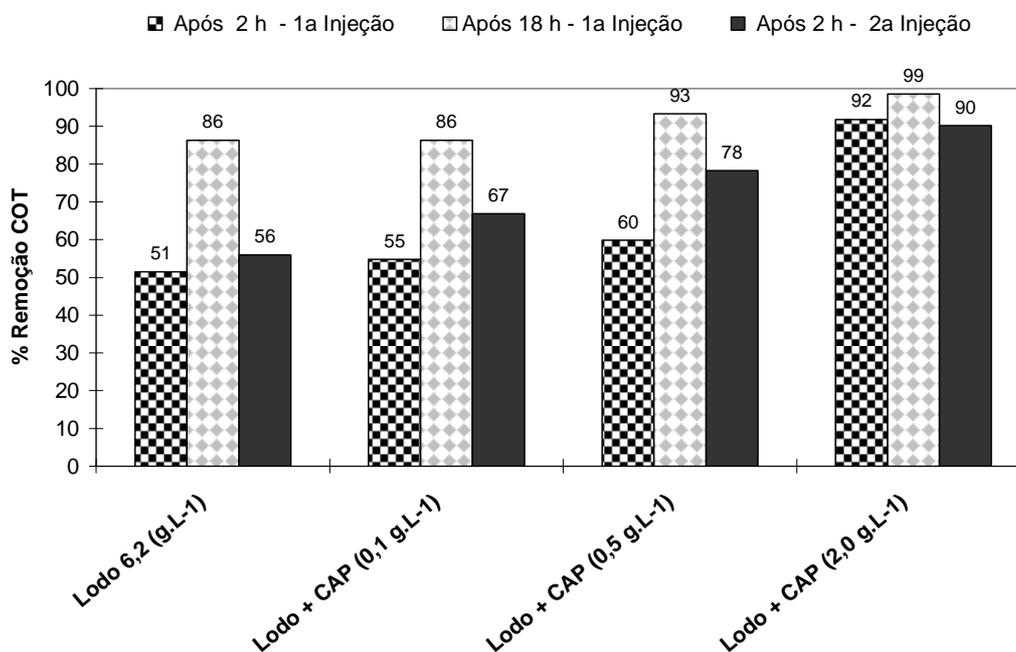


Figura 26: Remoção (%) de COD em lodos ativados com diferentes concentrações de CAP.

Analisando inicialmente a remoção de COD na 1ª injeção de efluente após 2 horas de contato, observa-se uma elevada remoção (>90%) para o reator com 2,0 g.L⁻¹ de CAP enquanto que nos outros reatores ficaram na faixa de 50 a 60 %. Após 18 horas de contato da 1ª injeção obteve-se elevadas remoções de COD para todos os sistemas, com destaque novamente para o reator com adição de 2,0 g.L⁻¹ de CAP que atingiu 99 % de remoção reduzindo o COD de 149 para 2,2 mg.L⁻¹.

A 2ª injeção de efluente no mesmo meio reacional visa avaliar a capacidade do sistema de reagir a choques de carga. Como era esperado, os reatores com maior concentração de carvão ativado em pó apresentaram maior capacidade de remoção na 2ª injeção pois segundo YING & PING (2006) o carvão atua como um regulador de poluentes no meio, adsorvendo rapidamente e disponibilizando lentamente para a biodegradação.

O tratamento do efluente líquido de uma indústria química pelo processo de lodos ativados com adição de CAP (2 g.L⁻¹) foi avaliado por COSTA (2002) que alcançou remoção média de COD e de DQO de 85% encontrando-se no efluente tratado um

teor de COD abaixo de 50 mg.L^{-1} , além de maior estabilidade do processo quanto a choques de cargas. SATYAWALI & BALAKRISHNAN (2009) investigaram o efeito da adição de CAP no BRM para tratamento do efluente de destilaria de álcool e avaliaram que a adição de 2 g.L^{-1} CAP nos lodos ativados permitiu uma elevada remoção de compostos orgânicos (com carga volumétrica de $4,2 - 6,9 \text{ kg}_{\text{DQO}}\text{m}^{-3}\text{d}^{-1}$). Foi observada uma eficiência de 66-68 % na remoção de COD para as concentrações de 0,5 a $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP e de 83% para a concentração de 20 g.L^{-1} .

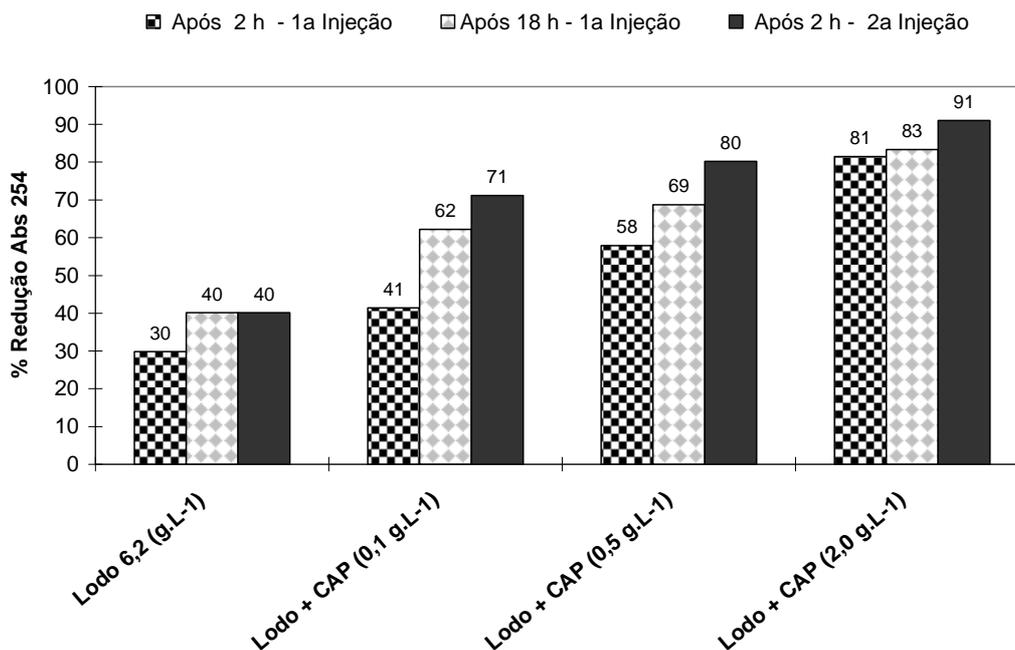


Figura 27: Remoção (%) de COD em lodos ativados com diferentes concentrações de CAP.

Na Figura 27 foi observado maior percentual de redução de absorvância 254 nm com aumento da concentração de CAP no reator biológico indicando redução de 1,10 para 0,10 (91%) no reator com $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP. OMER *et al.* (2008) avaliaram o efeito da adição de PAC no BRM para tratamento de água potável com a finalidade de remover micropoluentes da água captada. Foi adicionado 2 g.L^{-1} de CAP no sistema de lodos ativados e obtiveram remoção de COD (mg.L^{-1}) de 52% e de Abs 254 (nm) de 66,7%.

2.3.3 Taxa de Consumo de Oxigênio Dissolvido - Respirometria

Segundo BARROS (2008), a metodologia de respirometria mostra-se adequada para estimar a toxicidade de compostos recalcitrantes presentes em refinarias de petróleo e

a remoção de compostos orgânicos facilmente biodegradáveis em sistema de lodos ativados. A Figura 28 apresenta a taxa de consumo de oxigênio dissolvido em função do tempo para diferentes concentrações de CAP enquanto que a Tabela 13 mostra a taxa específica de consumo de oxigênio.

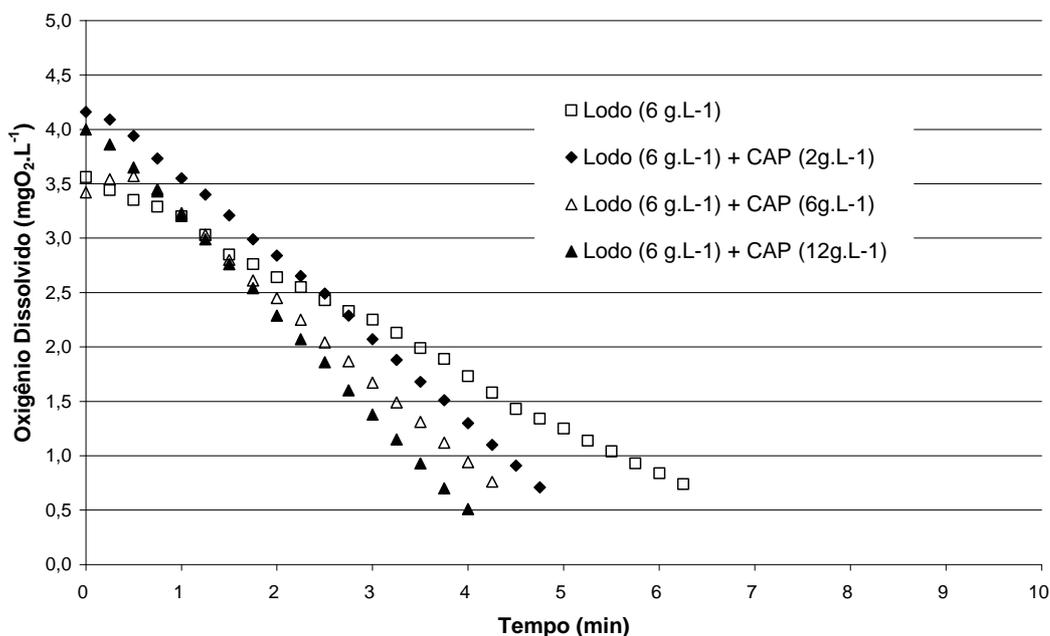


Figura 28: Consumo de oxigênio dissolvido em função do tempo para diferentes concentrações de CAP no reator (2,0, 6,0 e 12 g.L⁻¹).

Tabela 13 – Taxa específica de consumo de O₂ com diferentes concentrações de CAP.

Sistema	Taxa Específica de Consumo de O ₂ (mgO ₂ g _{ssv} ⁻¹ h ⁻¹)
Lodos ativado (6g.L ⁻¹)	4,64
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (2g.L ⁻¹)	7,07
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (6g.L ⁻¹)	9,84
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (12g.L ⁻¹)	9,99

Observa-se um aumento do consumo de oxigênio com o aumento da concentração de carvão ativado. A taxa específica de consumo de oxigênio dissolvido apresentou um aumento significativo com a adição 2 g.L⁻¹ de CAP no sistema de lodos ativados, entretanto, o aumento da taxa específica com o acréscimo da massa de carvão de 2 g.L⁻¹ para 6 g.L⁻¹ foi menor, e praticamente constante, quando aumentou a massa de carvão de 6 g.L⁻¹ para 12 g.L⁻¹.

Este maior consumo de oxigênio pode estar associado ao aumento da atividade biológica (CONTRERAS *et al.*, 2008; SHER *et al.*, 2000; ORSHANSHY & NARKIS, 1997). Os resultados estão de acordo com a teoria de que a presença de CAP no reator biológico adsorve rapidamente possíveis substâncias tóxicas à biomassa e libera lentamente a partir do equilíbrio entre os processos de adsorção - dessorção - difusão - degradação biológica proposto por LESAGE *et al.* (2008).

LESAGE *et al.* (2008) aplicaram a técnica de respirometria para avaliar a resistência da biomassa à presença de 2-4 dimetil fenol, molécula escolhida como representativa de compostos tóxicos presentes no efluente da indústria de petróleo. Foi avaliada a respiração do lodo sem adição e com adição de CAP (1 g.L⁻¹) e obteve-se maior respiração do lodo no reator com adição de CAP (6 mgO₂L⁻¹h⁻¹) do que naquele sem adição CAP (< 1 mgO₂L⁻¹h⁻¹). Esse aumento da resistência à presença de compostos tóxicos no reator com CAP devido à rápida adsorção no CAP seguida de bioregeneração.

Por outro lado, SATYAWALI & BALAKRISHNAN (2009), nos experimentos de respirometria, não observaram um aumento da atividade microbiana (maior consumo de O₂) com a adição de CAP no biorreator, entretanto, o CAP permitiu uma elevada remoção de compostos orgânicos (4,2 – 6,9 kg_{DQO}m⁻³d⁻¹). Isto foi possível devido aos seguintes fatores: (a) O CAP apresentar uma superfície que facilita a aderência e crescimento dos microrganismos promovendo a proteção da biomassa de compostos tóxicos e (b) O CAP favorecer aumento da capacidade de tamponamento do sistema microbiano pela adsorção de compostos ácidos e alcalinos (ABU-SALAH *et al.*, 1996). ORSHANSKY & NARKIS (1997) estudaram alguns aspectos físicos do processo de adsorção simultâneo a biodegradação de solução de anilina e também concluíram que a presença de CAP diminui a respiração do lodo e grande parte da anilina permanece fortemente adsorvida no CAP não estando disponível para a biodegradação.

SATYAWALI & BALAKRISHNAN (2009) avaliaram a taxa específica de consumo de oxigênio em dois BRM's (com e sem CAP) com efluente de destilaria de álcool. Foram obtidos valores entre 3,3 -12,7 (mgO₂ g_{SSV}⁻¹h⁻¹) enquanto que JAMAL KHAN &

VISVANATHAN (2008), para efluente sintético simulando esgoto sanitário, obtiveram valores maiores da ordem de 15 - 30 ($\text{mgO}_2 \text{ g}_{\text{SSV}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Os baixos valores obtidos nos estudos de SATYAWALI & BALAKRISHNAN (2009) são justificados pela presença de toxicidade inerente ao efluente de destilaria de álcool. Os valores da taxa específica de consumo de oxigênio deste estudo se encontram na mesma faixa dos valores encontrados por SATYAWALI & BALAKRISHNAN (2009), considerados baixos, e podem ser explicados pela presença de compostos orgânicos tóxicos à biomassa presentes no efluente do refino do petróleo.

A taxa de respiração do lodo pode ser reduzida pela adição de substâncias tóxicas como metais pesados (Cu, Cr, Zn, Ni, etc) e alguns compostos como fenol e fenóis alquilados como 3,5-diclorofenol que inibem a atividade dos microrganismos (SHER *et al.*, 2000; GUTIÉRREZ *et al.*, 2002; ONG *et al.*, 2003).

SHER *et al.* (2000) avaliaram a resistência à compostos inibitórios como 3,5-diclorofenol, fenol, e zinco, no processo de lodos ativados e lodos ativados combinado com CAP, determinada a partir da taxa específica de consumo de oxigênio dissolvido. Foi observado concentrações toleráveis de 3,5-diclorofenol da ordem 14 a 16 mg.L^{-1} para o sistema de lodos ativados e na faixa de 24 a 28 mg.L^{-1} para lodos ativados combinado com CAP concluindo que o processo lodos ativados + CAP foi menos inibido pelo 3,5-diclorofenol. As concentrações de fenol toleráveis ficaram entre 637 e 862 mg.L^{-1} para lodos ativados e 855 a 947 mg.L^{-1} para lodos ativados + CAP, que na realidade são faixas de concentrações muito próximas. Este fato pode ser explicado pela alta biodegradabilidade do fenol em comparação com o 3,5-diclorofenol.

2.3.4 Coeficiente de Transferência de Oxigênio kLa

Alguns fatores podem afetar capacidade de transferência de oxigênio como aumento de temperatura, sólidos dissolvidos, presença de alguns poluentes e sólidos suspensos (ECKENFELDR, 1980). A adição de CAP incorpora ao sistema biológico um aumento da concentração de sólidos suspensos totais. Foi determinado o coeficiente de transferência de oxigênio de forma avaliar se o aumento da concentração de CAP interfere na capacidade de transferência de oxigênio. Foram realizadas determinações de transferência de oxigênio na unidade-piloto de biorreator com membranas e em ensaios de laboratório.

2.3.4.1 Transferência de Oxigênio na Unidade-piloto de BRM

A Figura 29 apresenta a transferência de oxigênio realizada na unidade-piloto de biorreator com membranas. A descrição detalhada da unidade-piloto de BMR está inserida no Capítulo 3, no qual são relatados os testes contínuos em BRM com CAP. A capacidade de transferência de oxigênio foi avaliada em diferentes concentrações de CAP (2,0, 4,0 e 6,0 g.L⁻¹) e a aeração mantida conforme operação (45 m³.h⁻¹) para reator com 8 m³.

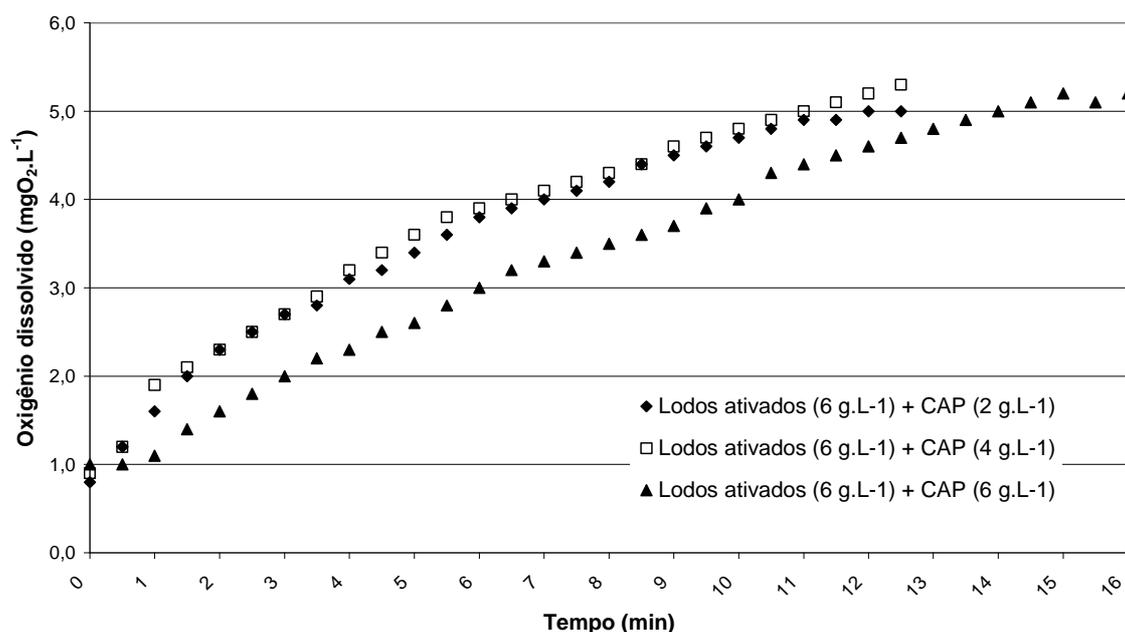


Figura 29: Transferência de oxigênio em função do tempo na unidade-piloto de MBR com adição de CAP (2,0, 4,0 e 6,0 g.L⁻¹).

O acréscimo de sólidos suspensos no reator em função do aumento da concentração de CAP não interferiu de forma significativa nos valores de oxigênio dissolvido na saturação visto que todos os sistemas atingiram concentrações de saturação superiores a 5,0 mgO₂.L⁻¹. A Tabela 14 apresenta os valores do coeficiente de transferência de oxigênio kL_a para os testes realizados na unidade-piloto.

Tabela 14 - kL_a em unidade-piloto para diferentes concentrações de CAP.

Sistema	kL_a
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (2g.L ⁻¹)	0,464
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (4g.L ⁻¹)	0,421
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (6g.L ⁻¹)	0,385

Quanto ao comportamento do coeficiente de transferência de massa kL_a foi observado um decréscimo com o aumento da concentração de CAP no reator que significa um aumento de sólidos suspensos no reator que pode dificultar a transferência de oxigênio entre as fases gasosa e líquida.

2.3.4.2 Transferência de Oxigênio em Ensaios de Laboratório

A Figura 30 apresenta a concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo realizada no laboratório do CENPES com reator de bancada (4 L). A capacidade de transferência de oxigênio foi avaliada em diferentes concentrações de CAP (2,0, 6,0 e 12 g.L⁻¹) e aeração na vazão de 1 L min⁻¹.

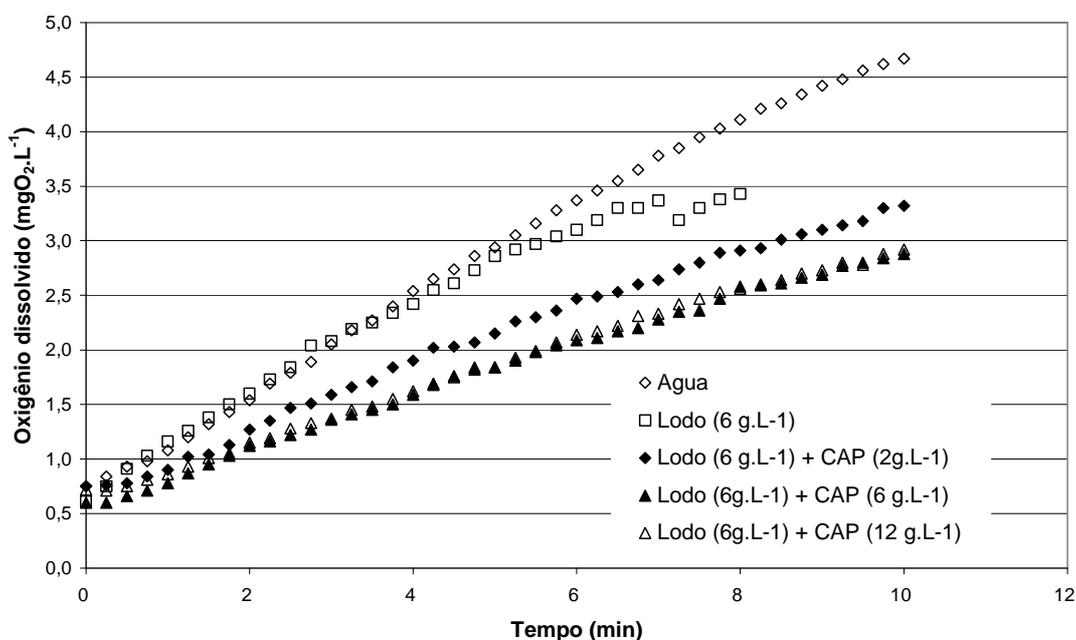


Figura 30: Transferência de oxigênio em função do tempo na unidade-piloto de MBR com adição de CAP (2,0, 4,0 e 6,0 g.L⁻¹).

A transferência de oxigênio dissolvido nos ensaios em laboratório apresentou comportamento semelhante àquele dos testes na unidade-piloto de BRM, com um pequeno decréscimo da transferência de oxigênio com o aumento da concentração de sólidos. A Tabela 15 apresenta os valores de oxigênio dissolvido na saturação.

Tabela 15 - Consumo de O₂ para diferentes concentrações de CAP.

Sistema	Oxigênio Dissolvido (mgO ₂ .L ⁻¹ a 20°C)
Água	4,67
Lodos ativado (6g.L ⁻¹)	3,43
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (2g.L ⁻¹)	3,32
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (6g.L ⁻¹)	2,92
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (12g.L ⁻¹)	2,88

A partir do valor de oxigênio dissolvido estabelecido no Standart Methods APHA (1998) para água não salina de 8,3 mgO₂.L⁻¹ (20°C) e 9,1mgO₂.L⁻¹ (25°C) conclui-se que a vazão de ar estabelecida no teste em bancada (1L.min⁻¹ em reator com volume de 4 L) está insuficiente quando comparada com a vazão de ar na unidade-piloto (45m³.h⁻¹ em reator com volume de 8 m³). Entretanto, os valores obtidos não são limitantes ao processo biológico visto que para todos os sistemas obteve-se concentração de oxigênio dissolvido > 2,5 mgO₂.L⁻¹. A Tabela 16 apresenta os valores de kL_a para os testes realizados em bancada no laboratório.

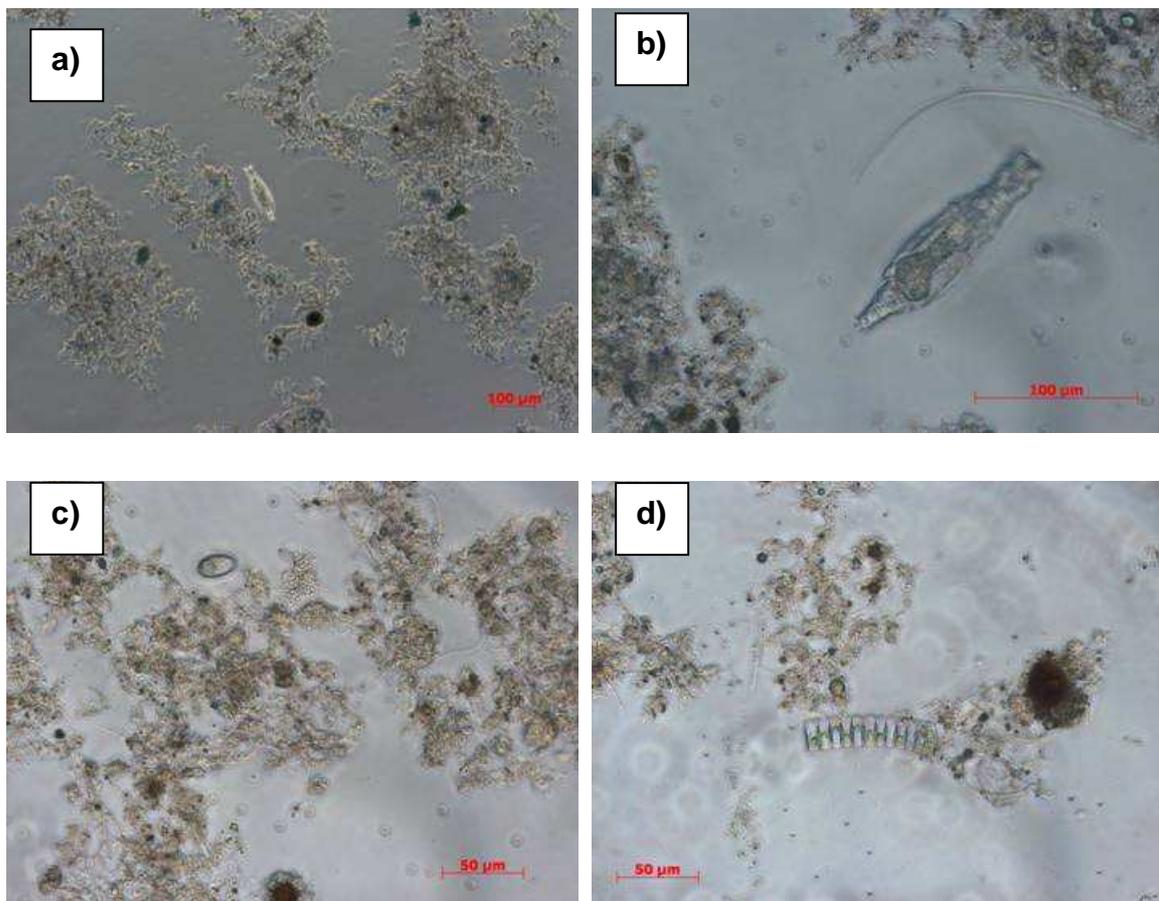
Tabela 16 – Valores kL_a em laboratório para diferentes concentrações de CAP.

Sistema	kL _a (20°C)
Água	0,5324
Lodos ativados (6g.L ⁻¹)	0,4161
Lodos ativados (6g.L ⁻¹) + CAP (2g.L ⁻¹)	0,3309
Lodos ativados (6g.L ⁻¹) + CAP (6g.L ⁻¹)	0,3267
Lodos ativado (6g.L ⁻¹) + CAP (12g.L ⁻¹)	0,3006

2.3.5 Avaliação das Características do Lodo Biológico e do CAP

2.3.5.1 Fotomicrografias do Lodo Biológico e CAP por Microscopia Ótica

Foram realizadas fotomicrografias do lodo ativado e do CAP (Carbônio 118 CB) agregado ao lodo a fim de avaliar as características microscópicas dos sólidos no biorreator e a presença de microrganismos. A Figura 31 apresenta fotomicrografias em microscópio ótico do lodo biológico utilizando aumento de 100, 400 e 1000 vezes.



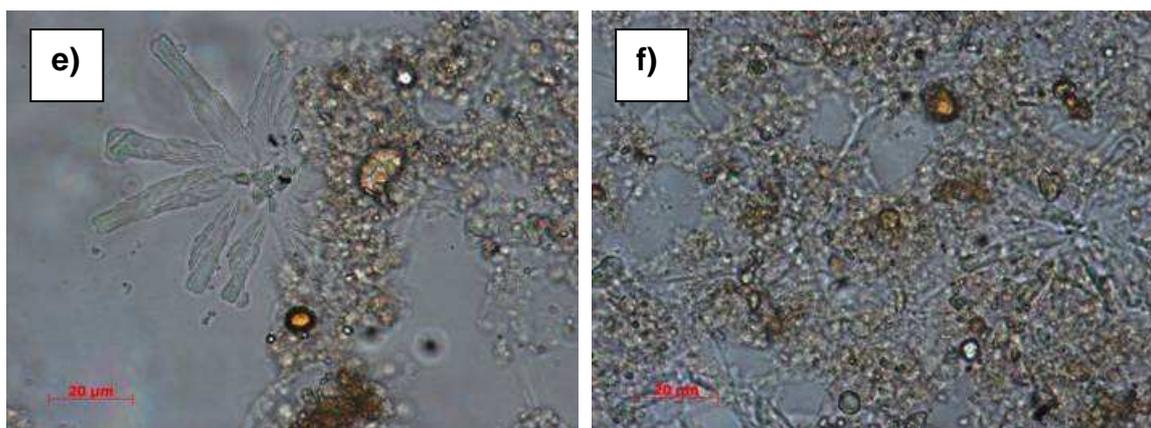


Figura 31: Fotomicrografias do lodo biológico. (a) Aumento de 100 vezes; (b), (c) e (d) Aumento de 400 vezes; (e) e (f) Aumento de 1000 vezes.

Observa-se a nas figuras (a) e (b) a presença de rotífero que são organismos multicelulares relativamente grandes, aparecem quando a idade do lodo é alta e são responsáveis pela remoção de bactérias não floculadas reduzindo a turbidez do efluente. Na figura (c) observa-se a presença do ciliado livre-natante do gênero *Paramecium* e as figuras (d), (e) e (f) mostram protozoários ciliados e organismos filamentosos (JENKINS *et al.* 1993)

Dentre os fatores que levam à presença de organismos filamentosos nos flocos microbianos, podem-se destacar as características do efluente, tal como sua composição química, maior concentração de substâncias tóxicas, entre outras. (SANT'ANNA JR, 2010).

Acredita-se que o lodo estava em boas condições, pois mesmo com a presença de filamentosos não foi observado dificuldade de sedimentação do lodo e conforme mencionado por JENKINS *et al.* (1993) os protozoários ciliados pedunculados são indicadores de lodo com qualidade. A Figura 32 apresenta fotomicrografias em microscópio ótico do carvão ativado (2 g.L^{-1}) agregado ao lodo biológico utilizando aumento de 40, 100 e 1000 vezes.

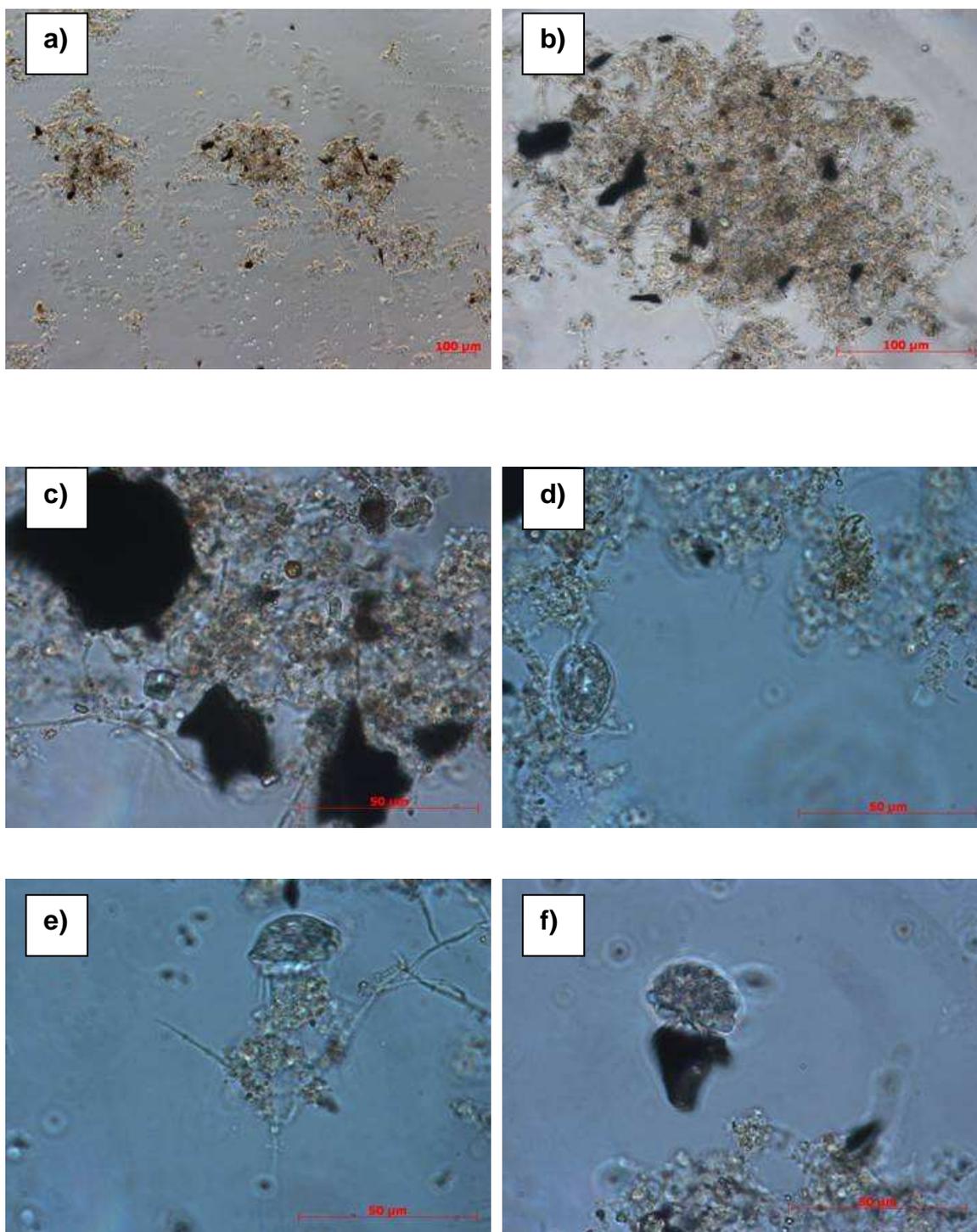


Figura 32: Fotomicrografias do lodo biológico com CAP (2 g.L^{-1}). (a) Aumento de 40 vezes; (b) Aumento de 100 vezes, (c), (d), (e) e (f) Aumento de 1.000 vezes.

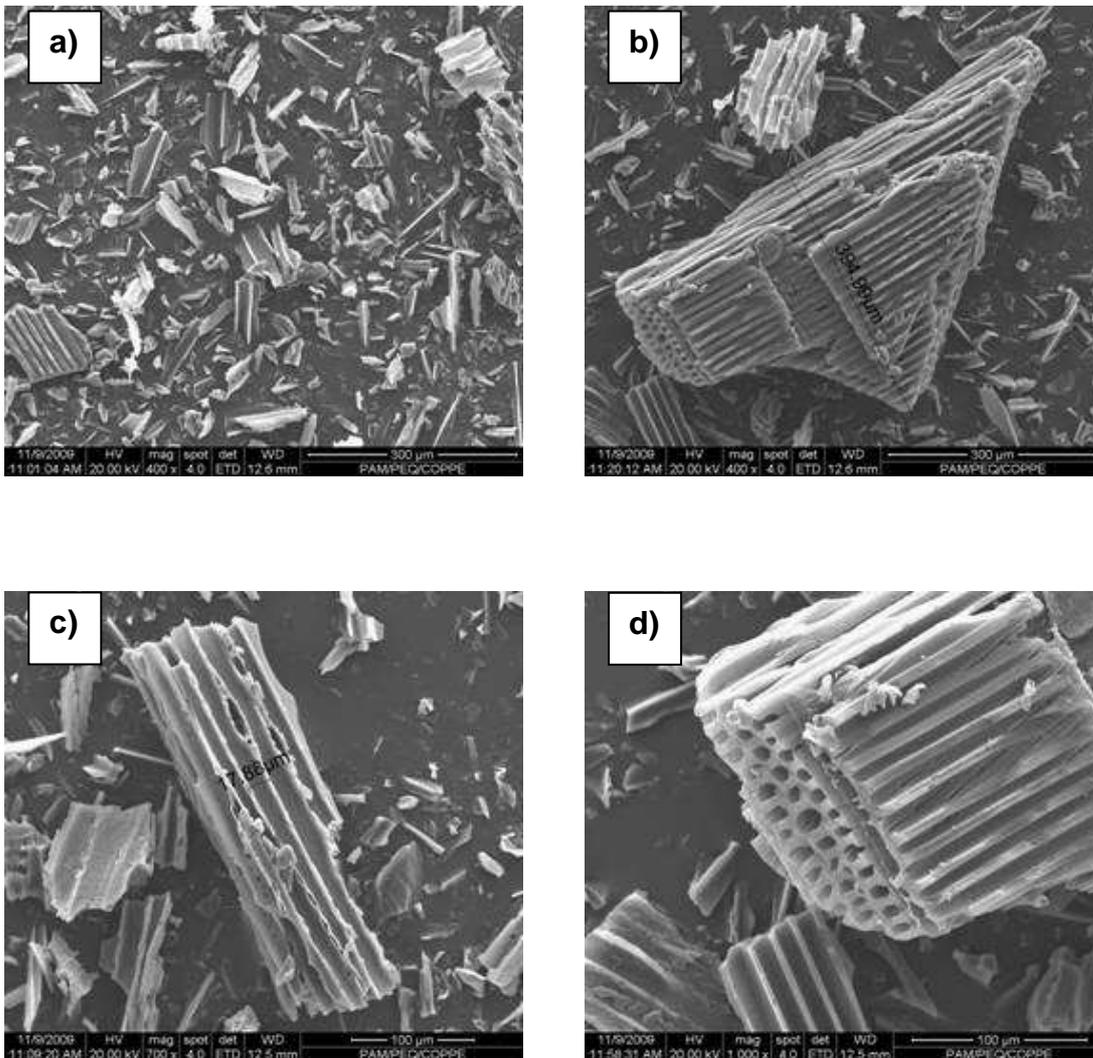
As figuras (a), (b) e (c) mostram as partículas do CAP agregadas ao floco biológico enquanto que a (d) mostra um ciliado pendunculado e nas figuras (e) e (f) apresentam

o rotífero *Lecane sp* no floco e na partícula do carvão. Essas imagem contribuem para a proposta do mecanismo simultâneo de adsorção e degradação propostos por CHANG *et al.* (2005) e LESAGE *et al.* (2008).

LESAGE *et al.* (2008) também avaliaram a estrutura do floco antes e após a adição de PAC e observou que as partículas de PAC ficam completamente integradas ao floco modificando a sua estrutura biológica.

2.3.5.2 Avaliação Superficial do CAP por MEV

A análise de MEV representa uma ferramenta muito útil para avaliar a morfologia das partículas de carvão ativado (formas e textura). Foi analisado o carvão Carbono 118-CB da Carbomafra em microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando aumentos de 400 a 50.000 vezes, cujas fotomicrografias encontram-se na Figura 33.



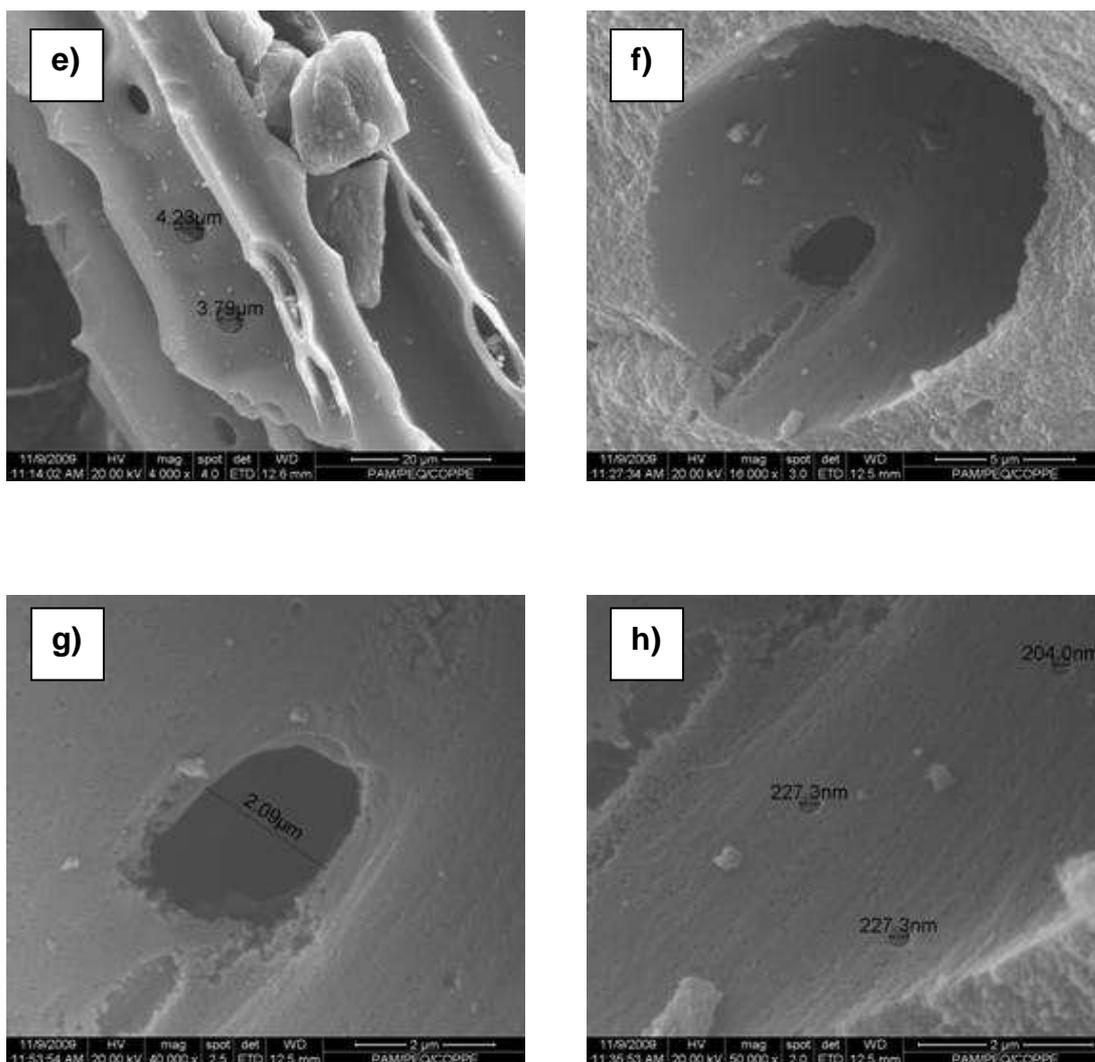


Figura 33: Fotomicrografias das partículas do carvão Carbono 118-CB. (a) e (b) Aumento de 400 vezes; (c) Aumento de 700 vezes; (d) Aumento de 1.000 vezes; (e) Aumento de 4.000 vezes; (f) Aumento de 16.000 vezes; (g) Aumento de 40.000 vezes e (h) Aumento de 50.000 vezes.

O carvão ativado Carbono 118-CB apresenta diâmetro médio de partículas na faixa de 38,32 μm , porém percebe-se pelas fotomicrografias (a) e (b) que existe uma granulometria com uma ampla faixa de tamanhos além de partículas com formatos alongados e pontiagudos. Nas demais fotomicrografias observa-se canais de escoamento que ficam mais restritos com o aumento aplicado até canais de transporte na faixa de 200 nm.

Estes resultados estão de acordo com o estudo de MACHADO (2010) que avaliou o Carbono 118 por MEV e relatou que não existe uniformidade na distribuição e tamanho de partículas, que se apresentam na forma de lâminas. O autor ainda inferiu

que essas características estruturais poderiam estar associadas à matéria-prima do carvão de origem vegetal (madeira).

2.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi investigado o efeito sinérgico na associação do carvão e o lodo biológico pela redução da concentração dos compostos orgânicos e da toxicidade aguda e crônica por adsorção, aumento da atividade biológica avaliada por respirometria e avaliação morfológica do lodo e da partícula de carvão. Seguem algumas conclusões deste capítulo:

- (1) O processo combinado de adsorção em carvão ativado associado ao lodo biológico apresentou alta eficiência na redução de COD absorvância em 254 nm. O acréscimo da massa de CAP no reator aumentou a remoção de compostos orgânicos.
- (2) A adição de CAP no reator biológico conferiu maior resistência a choques de carga visto que o carvão adsorve rapidamente os compostos orgânicos tóxicos protegendo a biomassa gerando estabilidade ao sistema
- (3) A técnica de respirometria pode ser uma ferramenta útil para avaliar a atividade biológica da biomassa. Os reatores com maior concentração de CAP apresentaram maior consumo de oxigênio dissolvido (respiração do lodo).
- (4) A microscopia ótica ilustrou a interação das partículas de carvão com o lodo biológico e as análises de MEV mostraram a diversidade de formas das partículas de carvão ativado e seus caminhos de transporte.

CAPÍTULO 3 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS - BIORREATOR COM MEMBRANAS (BRM)

Neste capítulo será avaliado o processo de separação por membranas porosas de ultra e microfiltração associadas ao biorreator com adição de carvão ativado em pó (CAP). Serão apresentados os princípios dos biorreatores, configurações e aplicações além dos aspectos fundamentais dos processos biológicos e dos processos de separação por membranas, assim como formação de incrustações em membranas e as estratégias de controle. Foi avaliado o desempenho do BRM com e sem CAP na remoção de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal, sobre o fluxo de permeado, fluxo crítico e a permeabilidade, assim como a redução/remoção de toxicidade do efluente de refinaria de petróleo. Uma análise morfológica da membrana por MEV foi realizada para investigar possíveis danos por abrasão das partículas de CAP.

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1 Biorreatores com Membranas

Os biorreatores com membranas foram introduzidos no final dos anos 60, quando as membranas comerciais de micro e ultrafiltração ficaram disponíveis no mercado. Segundo LE-CLECH *et al.* (2006), o projeto original que combina o uso de reatores de lodo ativado, com membranas com operação em fluxo tangencial não foi amplamente aceito devido ao alto custo de fabricação das membranas, bem como o baixo valor econômico do produto e o baixo desempenho devido às altas taxas de incrustações. Posteriormente, em 1989, YAMAMOTO *et al.* (1989) introduziram a configuração de membranas submersas no reator.

O biorreator com membrana (BRM) pode ser definido como um processo híbrido que combina reator biológico à tecnologia de membranas. Nestes sistemas, módulos de microfiltração ou ultrafiltração funcionam como uma barreira, retendo a biomassa, permitindo o controle do tempo de retenção da biomassa de forma completamente independente do tempo de detenção hidráulica. A utilização de uma membrana como processo de separação permite aumentar a concentração em microrganismos no biorreator e melhorar a qualidade da água tratada (CÔTÉ *et al.*, 1997)

Segundo VIERO *et al.*, (2004) a integração da tecnologia de separação por membrana em processos convencionais de lodos ativados representa uma inovação importante na evolução da tecnologia de tratamento biológico de efluentes. Em comparação com as técnicas convencionais os reatores com membranas produzem efluente de melhor qualidade, uma vez que retêm completamente a biomassa. Além disso, a degradação dos poluentes é muito eficiente em função da maior concentração de microrganismos no sistema.

Entre os três tipos de biorreatores existentes, os quais se apresentam por: biorreator à membrana por fracionamento, de transferência de gás e extrativa, neste estudo se avaliará o biorreator à membrana por fracionamento no qual a seletividade é essencialmente para garantir a retenção compostos de alta massa molar e retenção de microrganismos. Normalmente, o biorreator por fracionamento é o escolhido para tratamento de efluentes. Essa tecnologia é geralmente empregada com o módulo de membranas acoplado a um reator biológico aeróbio. Nestes sistemas, a membrana substitui o decantador secundário e permite atingir concentrações de biomassa mais elevadas no tanque de aeração, quando comparadas com sistemas de lodos ativados convencional (LAC). O biorreator por fracionamento pode apresentar duas configurações com membranas pressurizadas ou submersas e a membrana pode ser acoplada ao biorreator de forma externa ou interna submersa conforme apresentado nas Figuras 34 e 35 (SCHEIDER & TSUTIYA, 2001).

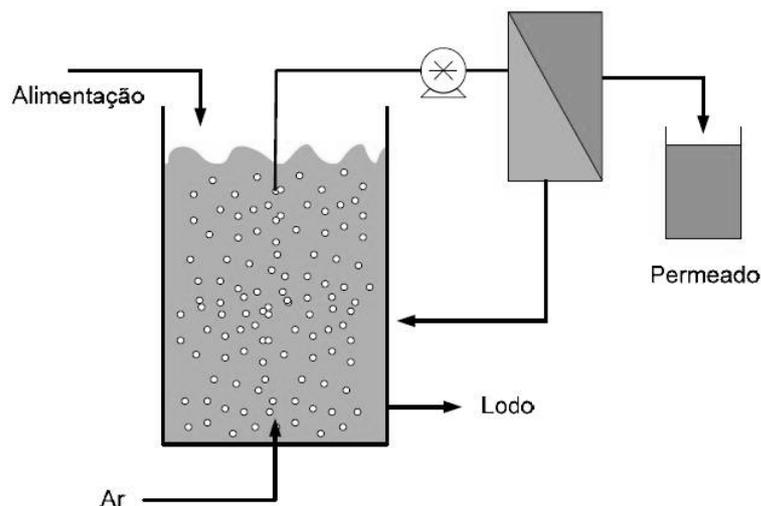


Figura 34: BRM com módulo de membrana externo ao tanque de processo.

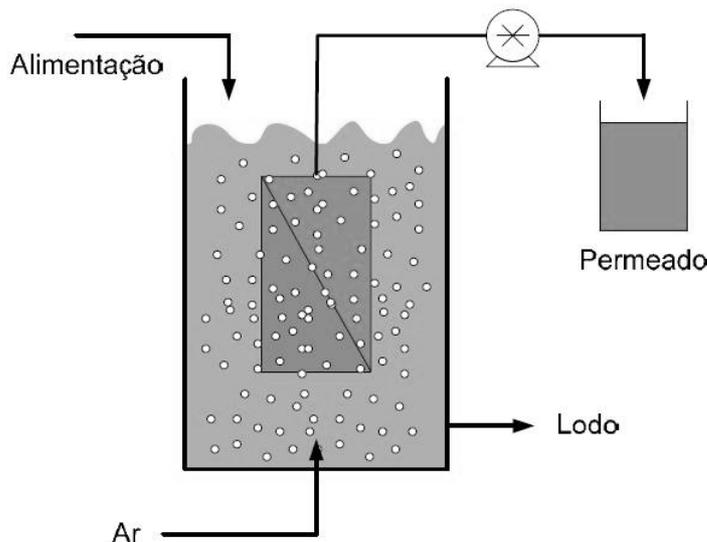


Figura 35: BRM com módulo de membrana imerso no tanque de processo.

Os biorreatores com membranas acopladas externamente necessitam de bombeamento para recirculação do lodo de forma a evitar polarização de concentração e as incrustações. O lodo biológico necessita de uma velocidade tangencial acima de $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ (ELMALEH & ABDELMOUMNI, 1998).

Sistemas com altas velocidades tangenciais necessitarão de menos área de membrana e terão, portanto, custos menores e serão mais compactos do que biorreatores com membranas submersas com fluxos baixos. Entretanto, os biorreatores com membranas externas consomem muita energia, entre 1 a 10 kWh/m^3 de filtrado (CÔTE & THOMPSON, 2000). Devido a esse consumo elevado de energia, a aplicação de biorreatores com membranas acopladas externamente com recirculação externa, ainda está restrita a sistemas de pequeno e médio porte, em que o reúso de água é economicamente interessante (SCHEIDER & TSUTIYA, 2001). Outro fator abordado por SILVA (2009) é o alto cisalhamento produzido na circulação do lodo biológico que pode, por sua vez, provocar liberação de macromoléculas do interior das células para a solução, aumentando a concentração de compostos que podem ser adsorvidos nos poros das membranas, reduzindo o fluxo.

Uma das vantagens dos biorreatores com membranas submersas é que apresentam baixo consumo de energia, entre 0,2 a $0,4 \text{ kWh/m}^3$ de filtrado (CÔTE & THOMPSON, 2000). Estes sistemas podem apresentar duas configurações distintas: a instalação das membranas imersas diretamente no tanque de processo do biorreator ou em tanque de membranas externo ao biorreator. Essa última é a configuração avaliada neste estudo, nos testes contínuos, realizados na unidade-piloto de BRM, com

membrana submersas do tipo fibra oca da Zenon e é considerada uma boa opção para sistemas de médio e grande porte, pois são mais compactas. A ação combinada de fluxos baixos e a fricção das bolhas de ar e dos sólidos suspensos na superfície da membrana contribuem para manter as superfícies das membranas livres de incrustações tornando a operação mais estável e os ciclos de limpeza mais espaçados. O fluxo de bolhas de ar é fornecido pelo sistema de aeração na base do módulo de membranas com as seguintes funções: manutenção da limpeza na superfície das membranas, fornecimento de oxigênio para a comunidade microbiana e manutenção da biomassa em suspensão no interior do reator. O fluxo de bolhas ascendentes move-se no sentido axial em relação às membranas (fibras oca ou placa plana), promovendo turbulência para minimizar o depósito na superfície da membrana, gerando o efeito de fluxo cruzado. A filtração em fluxo cruzado nos BRM com membranas submersas ocorre devido a ascensão das bolhas formarem um fluxo tangencial à superfície da membrana enquanto que a filtração ocorre perpendicularmente a essa direção de escoamento.

Nos BRM com membranas submersas, a operação é feita em fluxo cruzado, ou seja, a permeação ocorre perpendicularmente à direção do escoamento do fluido no reator dando origem a duas correntes: o permeado, que é a fração do líquido que permeou a membrana e o concentrado, que permanece no tanque de processo.

3.1.1.1 Biorreator com Membranas com Carvão Ativado em Pó

A adição de CAP no BRM apresenta alto potencial para redução de incrustações nas membranas. Vários mecanismos são propostos para explicar esse efeito positivo, incluindo, (a) aumento do polimento na superfície das membranas pelas partículas de CAP de forma evitar a incrustação nas membranas (PARK *et al.* 1999), (b) Formação de uma torta de filtração mais rígida e menos compressível (PIRBAZARI *et al.* 1996), (c) Redução dos polímeros extracelulares solúveis, potenciais causadores de incrustações nas membranas, por adsorção no CAP (FANG *et al.* 2006)

SATYAWALI & BALAKRISHNAN (2009) investigaram o efeito da adição de CAP no BRM submerso para tratar o efluente da destilaria de cana de açúcar em que foi utilizado carvão vegetal de madeira da Universal Carbons Ltd., Índia. Observaram que a adição de 2 g.L⁻¹ de CAP controlou a formação de espuma na partida da unidade e promoveu um aumento do fluxo crítico em 23 %, mantendo-se estável por 20 dias. A biodegradação dos compostos de alto peso molecular inerentes do efluente da

indústria do refino de cana de açúcar é limitada, assim, a adição de CAP apresentou importante papel na remoção destes compostos por adsorção. Essa alta capacidade de adsorção do CAP deve-se ao fato dos grupos funcionais da superfície do CAP interagirem com os polissacarídeos do lodo, os quais são responsáveis, na maioria das vezes, pela redução do desempenho da filtração nos BRM's.

Baixas dosagens de CAP também podem apresentar efeito positivo no desempenho dos BRM's, conforme demonstrados nos estudos de REMY *et al.* (2010) que avaliaram dois BRM's, com e sem adição de CAP. A adição de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de CAP com reposição de 4 mg.L^{-1} foi associada a altos tempos de retenção (50 dias) com objetivo de reduzir as incrustações em BRM. O BRM que operou sem a adição de CAP por 50 horas no fluxo de permeado de $50 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ apresentou significativa incrustação.

GUO *et al.* (2006), também avaliaram BRM submerso com baixa dosagem de CAP com objetivo de remover compostos orgânicos em efluente sintético simulando esgoto doméstico. Foram testados duas condições de operação no BRM, uma, com adição de 5 g.L^{-1} CAP com reposição de 2,4% a cada 48 h e outra, sem reposição de CAP. A remoção de COD foi 10% maior quando se operou com reposição de CAP e a remoção total de COD foi de 85% após 55 dias de operação.

Nos estudos realizados por LESAGE *et al.* (2008) foi utilizado o 2,4-dimetilfenol como molécula representativa de compostos tóxicos e avaliaram a remoção em BRM com e sem adição de CAP. Foi utilizado o carvão ativado em pó Picactif NC60. PIRBAZARI *et al.* (1996) observaram que os efeitos tóxicos do efluente da indústria do curtume de couro foram reduzidos com a adição de 10 g.L^{-1} de CAP no BRM.

3.1.2 Aspectos dos Processos Biológicos

Os processos de tratamento biológico são caracterizados segundo alguns parâmetros de processo como carga orgânica (mássica ou volumétrica), tempo de retenção de sólidos ou idade do lodo e tempo de retenção hidráulica.

3.1.2.1 Carga Mássica (A/M)

Muitos fatores interferem no crescimento dos microrganismos, temperatura, pH, carga mássica, entre outros. A carga orgânica mássica é a relação entre a massa do substrato (fonte de carbono), expressa em termos de DBO_5 (Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)) ou DQO (Demanda Química de Oxigênio ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)) e a massa

de microrganismos no reator expressa em SSV (Sólidos Suspensos Voláteis no reator (mg.L⁻¹)), chamada de A/M (Alimento/Microrganismo) expresso em kg_{DQO} ou DBO.kg_{SSV}⁻¹.d⁻¹ em que:

$$A / M = \frac{(QS_o)}{(VX_e)} \quad \text{Equação 12}$$

Em que Q é a vazão de alimentação (L.h⁻¹), S_o é a concentração de substrato (mg.L⁻¹), V é o volume do reator (L) e X_e a concentração de sólidos voláteis em suspensão no reator (mg.L⁻¹).

Segundo METCALF & EDDY (2003) valores usuais da relação A/M para o tratamento convencional de efluentes variam entre 0,2 - 1,0 kg_{DQO}.kg_{SSV}⁻¹.d⁻¹. Por outro lado, JORDÃO & PESSÔA (1995) reportam valores entre 0,30 e 0,40 kg_{DQO}.kg_{SSV}⁻¹.d⁻¹ como típicos para a relação A/M nos sistemas convencionais de lodos ativados, e entre 0,07 e 0,10 kg_{DQO}.kg_{SSV}⁻¹.d⁻¹ nos sistemas de aeração prolongada.

3.1.2.2 Carga Volumétrica (C_v)

A carga volumétrica (C_v) expressa em kg DBO₅ ou DQO.m⁻³.d⁻¹ é dada por:

$$C_v = \frac{Q.S_o}{V} \quad \text{Equação 13}$$

VIERO *et al.* (2007) estudaram a aplicação do biorreator com membranas submersas no tratamento de um efluente de refinaria de petróleo e avaliaram a viabilidade do processo e seu desempenho em relação a remoção de DQO, COD, amônia e fenol. O reator foi operado com valores médios de 0,19 kg_{DQO}.kg_{SSV}⁻¹.d⁻¹, 1,14 kg_{DQO}.m³.d⁻¹ e sólidos suspensos voláteis (SSV) de 6,57 mg.L⁻¹.

3.1.2.3 Idade do lodo (θ_c)

A taxa de degradação biológica depende da concentração de biomassa no reator que é um parâmetro de processo importante. Essa concentração dentro do reator pode ser alterada pela retirada ou recirculação de lodo biológico. Neste caso, o tempo de retenção de sólidos (θ_c) ou Idade do Lodo, corresponde ao tempo médio de retenção

celular dentro do reator e é definida pela relação entre a massa microbiana presente no reator e a massa retirada diariamente:

$$\Theta_c = \frac{V \cdot X_e}{W \cdot X_u} \quad \text{Equação 14}$$

Em que W ($L \cdot d^{-1}$) é a vazão de biomassa drenada do reator com uma concentração X_u ($mg \cdot L^{-1}$). Segundo a NB-570 (ABNT, 1990), a idade do lodo deve estar compreendida entre 2 e 40 dias. No processo convencional, θ_c costuma ser mantida em torno de 4 - 10 dias e no processo de aeração prolongada entre 20 e 30 dias (VON SPERLING, 2000).

3.1.2.4 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

Outro parâmetro fundamental de projeto e operação de biorreatores é o tempo de retenção hidráulica (TRH) que é definido por relação do volume (L) e a vazão ($L \cdot h^{-1}$) conforme a Equação 15:

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad \text{Equação 15}$$

Para os MBR's com membranas submersas, é possível operar com TRHs bastante baixos, da ordem de 2 a 3 horas com desempenho bastante satisfatório e remoção de DQO superior a 90%. Observam-se também que em muitas situações, os reatores são operados com valores de θ_c maiores do que 20 dias (VIERO, 2006)

As Tabelas 17 e 18 apresentam uma comparação entre os parâmetros típicos de sistemas convencionais de lodos ativados e biorreator com membrana (BRM) para efluente de refinaria (TORRES & SANTIAGO, 2006). O alto valor de sólidos suspensos totais (SST) apresentado para o processo de BRM vem sendo substituído por valores na faixa de 8 a 12 $g \cdot L^{-1}$ em virtude do alto dimensionamento de aeração (para transferência de oxigênio) e das incrustações nas membranas.

Tabelas 17 – Parâmetros de processo de reatores biológicos.

Parâmetro	Lodos ativados	BRM
Sólidos Suspensos (g.L^{-1})	2-5	15-20
Tempo de Retenção Hidráulico (h)	4-8	2-5
Idade do Lodo (dias)	4-15	30-60

Fonte: TORRES & SANTIAGO, 2006.

Tabela 18 – Eficiência de remoção dos processos biológicos.

Parâmetro	Lodos ativados	BRM
Demanda Química de Oxigênio - DQO (mg.L^{-1})	85 – 90 %	90 – 98 %
Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO ₅ (mg.L^{-1})	85 – 95 %	> 97 %
Sólidos Suspensos (g.L^{-1})	85 – 95 %	> 99 %
Bactérias	60 – 90 %	99,9999 %

Fonte: TORRES & SANTIAGO, 2006.

3.1.3 Princípios do Processo de Separação por Membranas

HABERT *et al.* (2003) definem membranas como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

A principal força motriz responsável pelo transporte de uma espécie em processos com membrana é o seu gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana (que se traduz em gradiente de concentração, pressão e/ou de temperatura). No caso particular de espécies iônicas, a força motriz pode ser, também, um gradiente de potencial elétrico (HABERT *et al.*, 2003).

Os processos com membranas são largamente utilizados nas áreas da química, biotecnologia, farmacêutica, alimentícia, medicina e no tratamento de águas e efluentes. Processos com membranas para os quais a diferença de pressão é a força motriz têm sido utilizados para fracionar, concentrar e purificar soluções. Em função da

natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como: Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001). A Figura 36 apresenta as dimensões aparentes de diferentes espécies retidas nas membranas em diferentes processos de separação.

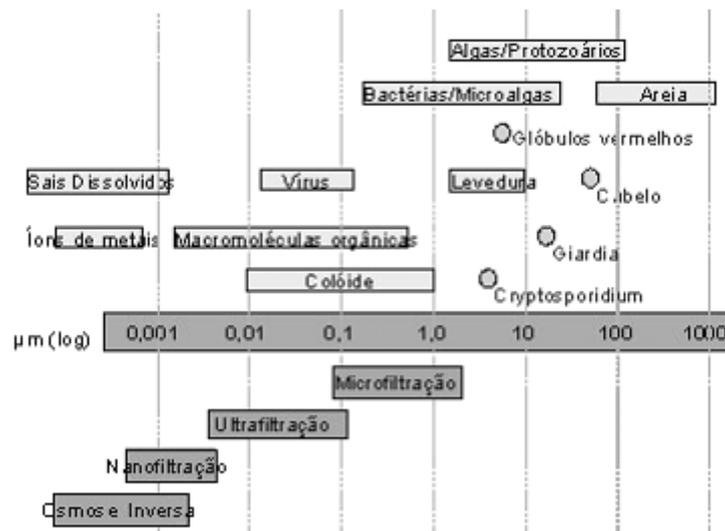


Figura 36: Dimensões de diferentes espécies retidas nas membranas em diferentes processos (HABERT *et al.*, 2003)

A seletividade da membrana depende da distribuição dos diâmetros dos poros. A sua determinação para uma membrana é de fundamental importância para sua caracterização. No entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos, e sim, com uma certa distribuição em torno do diâmetro médio. Vários são os métodos para determinação do diâmetro médio dos poros de uma membrana, entre os mais utilizados pode-se citar: medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura, porosimetria de mercúrio, porosimetria de deslocamento de líquido e uso de soluções de polímeros polidispersos (PETRUS, 1997).

As membranas podem ser densas ou porosas, sendo essa característica definida pela superfície da membrana em contato com a solução. Quando a membrana é densa, ou seja, não possui poros na superfície em contato com a solução a ser processada, o transporte das moléculas envolve uma etapa de dissolução (sorção dos componentes na superfície da membrana), difusão através do material que constitui a membrana

com posterior dessorção do componente. Já nos processos que envolvem membranas porosas, o transporte é fundamentalmente convectivo, ocorrendo através de seus poros.

O fluxo de permeado pode ser definido pela relação entre a vazão de permeado e a respectiva área de membrana:

$$J_p = \frac{Q_p}{A}$$

Equação 16

Em que:

J_p = fluxo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

Q_p = Vazão de permeado ($L \cdot h^{-1}$)

A = Área de membrana (m^2)

O desempenho de uma membrana pode ser avaliado pelo parâmetro permeabilidade dado pelo fluxo de permeado à uma determinada pressão aplicada. Admitindo-se que a membrana seja inerte em relação ao solvente e que não se deforme pela ação da pressão, o fluxo permeado (J_p , em $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) de um solvente puro é diretamente proporcional à pressão através da membrana (Lei de Darcy) conforme mostra a Equação 17:

$$J_p = L_p \Delta P$$

Equação 17

Em que:

L_p = permeabilidade da membrana para o solvente em questão ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$);

ΔP = pressão através da membrana (bar).

A permeabilidade é afetada pela temperatura, e principalmente, pela variação da viscosidade do fluido que permeia a membrana. A permeabilidade também é utilizada para determinar a necessidade e a eficiência de limpeza, seja essa baseada em procedimentos químicos ou físicos (JUDD, 2006). Neste estudo a eficiência das limpezas químicas foi avaliada por determinação da permeabilidade hidráulica antes e após cada limpeza.

3.1.3.1 Transferência de Massa

A permeação através da membrana ocorre pela ação de uma força motriz que é resultado do gradiente de um potencial em que dois importantes mecanismos de transferência de massa, difusão e convecção, podem ocorrer. A convecção está relacionada ao escoamento viscoso do fluido e, neste caso, a separação entre os sólidos suspensos e o meio contínuo ocorre, predominantemente, por efeito de exclusão de tamanho. No processo de permeação, quando a alimentação escoar tangencialmente à superfície da membrana, é possível identificar, no mínimo, duas direções principais para o escoamento viscoso, uma perpendicular à superfície da membrana (resultante do processo de permeação) e outra tangencial.

A rejeição da membrana à permeação dos solutos leva a um aumento de sua concentração próximo à superfície da membrana. A diferença de concentração do soluto entre essa região e o seio da fase fluida cria um gradiente de concentração e, conseqüentemente, força motriz para o transporte na direção oposta ao fluxo permeado. A formação desse gradiente de concentração é intrínseca aos processos de separação e denominada como polarização da concentração. Em geral, considera-se que a lei de Fick da difusão pode representar o transporte do soluto.

$$J = -D_L \frac{dC}{dx} \quad \text{Equação 18}$$

Em que J é o fluxo do soluto na direção oposta do fluxo permeado, D_L o coeficiente de difusão do soluto e dC/dY o gradiente de concentração. A Figura 37 apresenta, para a situação de regime estabelecido, o perfil de concentração próximo à superfície da membrana.

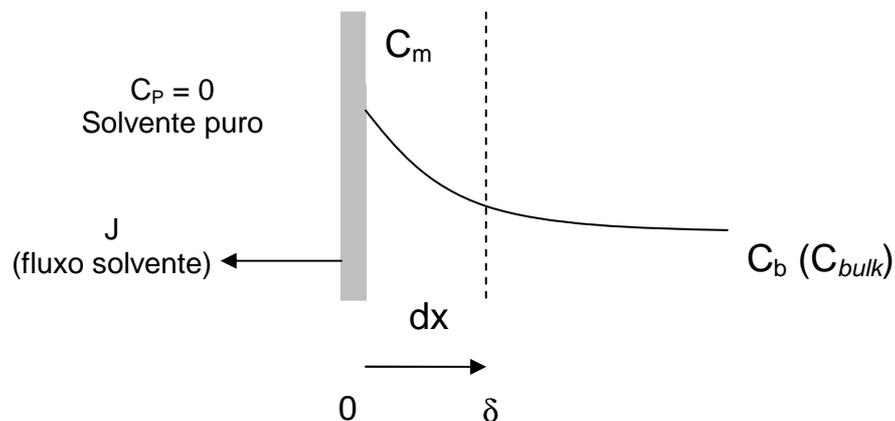


Figura 37: Perfil de concentração próximo à superfície da membrana.

Alguns fatores como a concentração do soluto na corrente de alimentação, a formação de uma camada gelificada de espécies macromoleculares e o acúmulo de sólidos na superfície da membrana interferem no processo de permeação. No caso dos BRM, a força motriz que atua no sistema é o gradiente de pressão e a retenção de sólidos suspensos ocorre por exclusão de tamanho, ocorrendo o aumento da concentração próximo à superfície da membrana. Um dos modelos mais utilizados para descrever o transporte em membranas de ultra e microfiltração é o modelo das resistências em série, que considera a resistência hidráulica da membrana e as resistências associadas ao filme aderido na superfície da membrana, bem como aquelas associadas a adsorção e bloqueio dos poros da membrana.

3.1.3.2 Resistência à Transferência de Massa Através da Membrana

No processo de permeação em uma membrana porosa o fluxo permeado pode ser relacionado com a diferença de pressão através da membrana considerando a resistência que ela oferece ao transporte da seguinte forma:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad \text{Equação 19}$$

Em que, J é o fluxo permeado em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, Δp a diferença de pressão através da membrana (Pa), μ a viscosidade do fluido $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ e R_m a resistência da membrana ao transporte em m^{-1} . Essa resistência pode ser relacionada a modelos clássicos a resistência à transferência de massa à deposição superficial. Quando em presença de incrustação, uma resistência adicional é oferecida pela acumulação de material na região próxima à superfície da membrana (R_c) conforme apresenta a equação 20.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad \text{Equação 20}$$

3.1.4 Mecanismos de Controle de Incrustações

Nos biorreatores com membrana, a incrustação pode ocorrer pela deposição de partículas na superfície da membrana, adsorção de macromoléculas ou células

microbianas na superfície, que é a incrustação superficial, também chamada de torta de filtração, ou nos poros da membrana e/ou por bloqueio de poros, causando a diminuição do fluxo permeado. Em ambos os casos, o efeito resultante é uma diminuição da área efetiva de filtração e conseqüente redução da permeabilidade. A queda do fluxo do permeado em relação ao tempo é inevitável nos processos com membranas. Essa deficiência pode ser minimizada pela execução de alguns procedimentos, como técnicas e freqüências de limpezas, controle no teor de sólidos, aeração próxima ao módulo de membrana, presença de agentes flocculantes, entre outros (VIERO, 2006). Além das estratégias acima citadas, para recuperar ao menos parcialmente o fluxo permeado, adota-se a realização de retrolavagens e de limpezas periódicas (CAMPOS, 2000). Estudos realizados por CROZES *et al.*, 1997, investigaram o impacto de vários parâmetros de operação sobre o processo de incrustação em membranas na forma de fibra oca, incluindo o fluxo permeado, a freqüência de retrolavagem e a pressão através da membrana.

A retrolavagem consiste em bombear o permeado (pode-se injetar produtos químicos no permeado ou até mesmo somente ar) através da membrana em sentido inverso ao da filtração. É um processo que deve ser realizado rapidamente, pois, durante a retrolavagem, deixa-se de produzir permeado. Com o tempo de operação de limpeza das membranas é uma prática indispensável para minimizar as incrustações.

LEE, JUNG e CHUNG (2001) aplicaram NaOH (1 mol.L⁻¹) nas limpezas químicas das membranas, considerando que as incrustações nas membranas de um BRM são de origem celular, ou seja, são causadas por substâncias excretadas pelo metabolismo celular. Como as limpezas alcalinas não atingiram a eficiência esperada, as membranas foram submetidas à limpeza com ácido clorídrico (1 mol.L⁻¹). De forma geral os fabricantes de membranas recomendam o uso de hipoclorito de sódio em concentrações menores que 0,5 % e de 2 % de ácido cítrico ou 1 % de ácido oxálico (LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006).

No BRM submerso uma aeração adequada, direcionada ao módulo de membrana, contribui principalmente para minimizar o depósito de partículas sobre a membrana e não acumular lodo biológico entre fibras. Entretanto, após um determinado fluxo de ar, o aumento da intensidade da aeração não proporciona mais nenhum efeito na eficiência de remoção na camada de torta (UEDA *et al.*, 1997).

3.1.5 Fluxo Crítico

O fluxo crítico, possivelmente, é o parâmetro mais importante na operação de BRM e foi definido por FIELD *et al.* (1995) como sendo o fluxo abaixo do qual, o decréscimo de fluxo com o tempo não ocorre. Segundo BACCHIN *et al.* (2006), o valor do fluxo crítico é dependente da hidrodinâmica e, possivelmente, de outras variáveis.

A operação em fluxos menores do que o fluxo crítico é preferível, pois a tendência à incrustação é menor e, com isso, a necessidade de limpezas químicas ou mesmo de substituições das membranas é menos freqüente (VIERO, 2006)

REMY *et al.*, (2009) avaliaram a filtrabilidade do lodo e o fluxo crítico usando o método de fluxo em estágios proposto por VAN DER MAREL (2009) que consiste em permear por 15 minutos em fluxo relativamente alto alternando com 15 minutos de relaxação com fluxo de 5 L.m⁻².h⁻¹. Fluxo de permeado é acrescido de 5 L.m⁻².h⁻¹ a cada ciclo até o limite máximo de 105 L.m⁻².h⁻¹. O fluxo crítico é definido arbitrariamente como o fluxo a partir do qual a pressão através da membrana sofre aumento de 0,1 mbar.min. A taxa de incrustação, por exemplo, a resistência total no tempo é dada pela equação :

$$F = \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\eta J} \frac{dPT}{dT} \quad \text{Equação 21}$$

Em que F é a taxa de incrustação (m⁻¹.s⁻¹), R a resistência (m⁻¹), PT (pressão através da membrana (Pa), η a viscosidade (Pa.s), J o fluxo de permeado (m³.m⁻².s⁻¹) e t o tempo (s).

No método de determinação de fluxo crítico em estágios proposto por VAN DER MAREL (2009) o processo de relaxação intermediando com a filtração favorece a formação de incrustação quase totalmente reversível indicando que a formação da torta de filtração é o mecanismo predominante. A torta de filtração permanece reversível até fluxos de permeado menores que 100 L.m².h⁻¹ enquanto que torna-se irreversível para valores maiores.

3.1.6 Toxicidade

Nos últimos anos, é crescente a preocupação com os efeitos das substâncias tóxicas sobre a atividade e crescimento microbianos. A diminuição repentina da atividade da biomassa pode ser catastrófica para um ecossistema, sendo as bactérias, geralmente, os organismos menos sensíveis à toxicidade (BARROS, 2008).

A toxicidade representa uma característica intrínseca a uma substância química e reflete seu potencial para induzir efeitos adversos a organismos vivos em seus diversos níveis de organização. Segundo LACKEY (1997), os bioensaios representam a ferramenta mais comumente adotada para gerar dados básicos para avaliação de risco ecológico decorrente da exposição da biota a substâncias químicas.

Os ensaios de avaliação de toxicidade consistem na exposição de organismos-teste a diversas concentrações da amostra sob condições rigorosamente padronizadas seguida da observação de um efeito adverso específico sobre os indivíduos expostos. Em geral, o tempo de exposição é fixo e o ensaio tem por objetivo verificar as concentrações efetivas para uma parcela (p) dos organismos expostos. As diferenças entre os testes residem nas variáveis respostas especificadas como alvos de mensuração (letalidade, inibição de crescimento, alterações no desenvolvimento embrio-larval, entre outras). Esses testes podem ser classificados como agudos e crônicos, dependendo do tempo de exposição dos organismos-teste à amostra, quando comparado ao ciclo de vida deste organismo. Segundo a maioria das metodologias padronizadas, os testes agudos têm a duração que varia de cerca de minutos até 96 horas e os crônicos que podem variar de uma a três ou mais semanas, exceto para os crônicos de curta duração onde o tempo de exposição pode ser reduzido a 4 ou no máximo 7 dias, ou nos testes de desenvolvimento embrio-larval que duram cerca de 48 horas (VEIGA, 2010).

Os resultados dos testes agudos costumam ser expressos como concentração Letal (CL) ou concentração efetiva (CE) para um percentual “p” dos organismos expostos, normalmente 50% da população, no tempo especificado pelo método (por exemplo, CL50 48 horas, CE50 96 horas) (Figura 38).

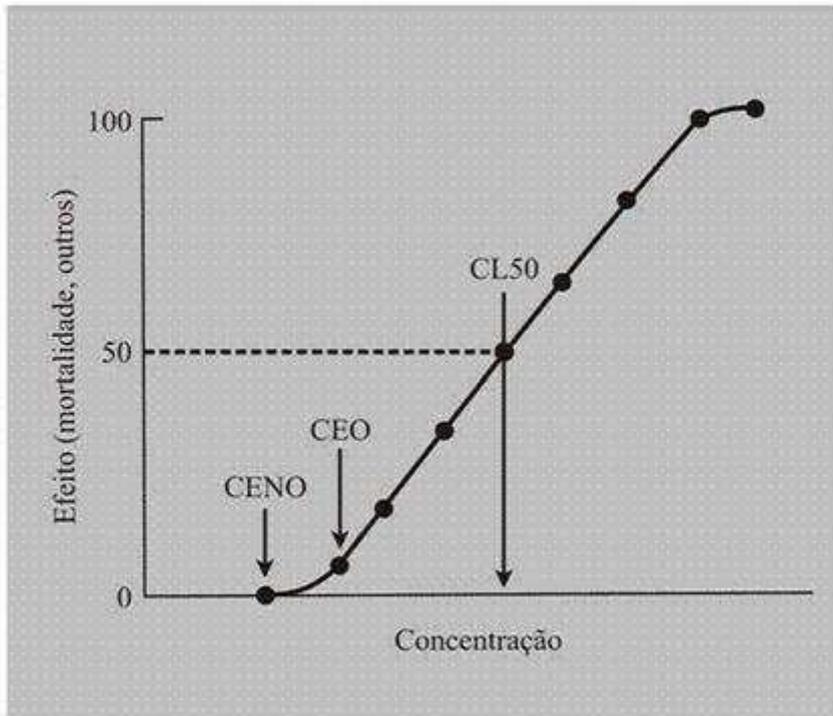


Figura 38: Esquema ilustrando a seqüência crescente dos valores das estatísticas que expressam os resultados de um teste de ecotoxicidade. Concentração de efeito não observado (CENO), concentração de efeito observado (CEO) e a concentração letal 50% (CL50) (VEIGA, 2010).

O resultado gerado em teste de avaliação da toxicidade crônica, por outro lado, é normalmente expresso pela maior concentração de exposição, na qual os efeitos estatisticamente diferentes do controle não são observados. Essa concentração de efeito observado (CEO) que representa a concentração imediatamente superior à do CENO na faixa de concentração testada. Em alguns casos, também se aplica a média geométrica dos valores de CENO e de CEO, resultando no que se denomina de valor crônico (VC) (KUHNS *et al.*, 2000).

Ensaio visando à determinação da toxicidade crônica com microcrustáceos são bastante empregados em agências ambientais de diversos países visando a determinação de substâncias tóxicas em cursos d'água. Diversos são os trabalhos que empregam *Ceriodaphnia dubia* como organismo indicador (DAMATO *et al.*, 1997; JOP, 1992).

Após a Legislação considerar a necessidade e criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas em relação aos níveis estabelecidos no enquadramento (CONAMA 357/05), algumas refinarias introduziram o monitoramento da toxicidade aguda e crônica como iniciativa, ou devido à exigência do órgão ambiental, no acompanhamento da qualidade final do efluente, complementando os parâmetros físico-químicos já anteriormente exigidos. Essas avaliações indicaram a ausência da toxicidade aguda nos efluentes de refinaria após o tratamento convencional, entretanto, revelaram a freqüente presença de toxicidade crônica (TORRES *et al.*, 2005)

Estudos recentes foram realizados na Refinaria Aberto Pasqualini - REFAP (Canoas/RS) com a finalidade de identificar a origem da toxicidade crônica do efluente final de refinaria. Os resultados subsidiaram o atendimento à licença de ampliação, visto que uma das exigências do Órgão Ambiental foi a remoção da toxicidade crônica do efluente. Os estudos de TORRES *et al.* (2005) indicaram alto potencial dos processos utilizando carvão ativado e biorreator a membranas na remoção da toxicidade crônica.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Descrição da Unidade de Bancada de MRB Placas Planas

O módulo de permeação de placas plana permite o escoamento da alimentação tangencial à superfície da membrana. O sistema que está representado esquematicamente na Figura 39 e visualmente nas Figuras 40 e 41 é constituído de tanque alimentação com capacidade para 2L (1), bomba centrífuga com acionamento magnético (Weg, 63 1190) para circulação da alimentação (2), inversor de freqüência (Weg, CFW-08) (3), rotâmetros da AppliTech para medida das vazões da alimentação (0-200 L.h⁻¹)(4) e do permeado (0-2,9 L.h⁻¹) (9), manômetros (5) e (7), módulo de permeação com membrana plana da kubota (diâmetro nominal de 0,40 µm e área de 117,2 cm²) (6) e válvula para pressurização do sistema (8).

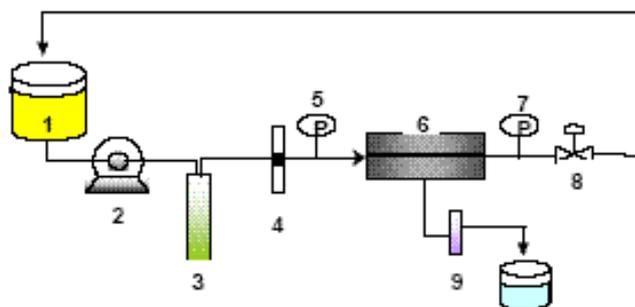


Figura 39: Desenho esquemático do sistema de microfiltração bancada.



Figura 40: Foto do sistema de BRM de placas planas de bancada.

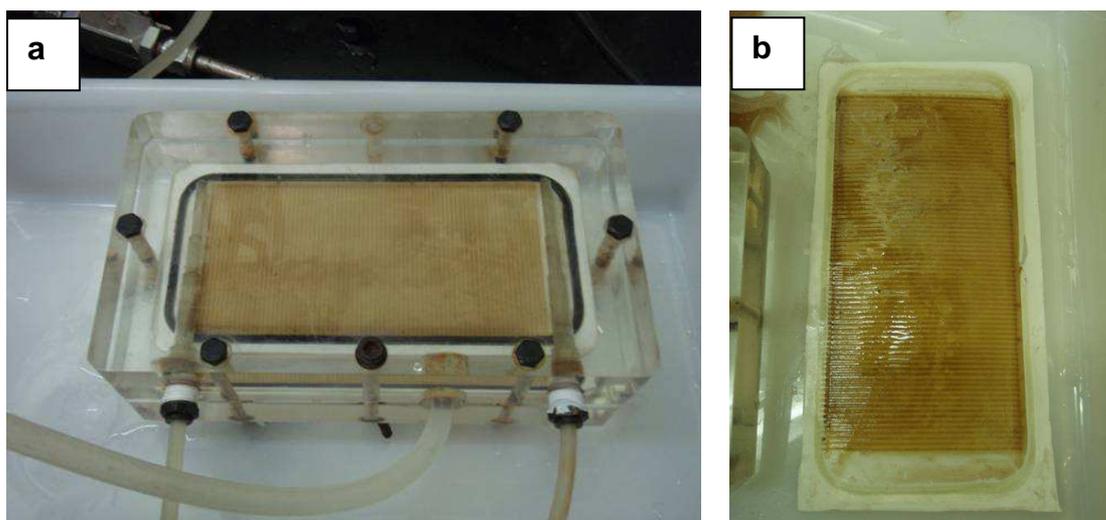


Figura 41: a) Módulo de membrana placa plana; b) Membrana placa plana.

3.2.2 Descrição da unidade-piloto de BRM Fibras Ocas da Zenon

Foram realizados testes na unidade-piloto de BRM submersos com membranas de fibra oca submersa da ZENON. O módulo de membranas de fibra oca operou imerso em um tanque, no qual promovia-se a circulação do lodo oriundo de um reator biológico de 8 m³. No reator biológico encontra-se imerso um módulo de membranas planas da Kubota. A Tabela 19 apresenta as características da unidade-piloto de BRM Zenon. O BRM operou com TRH de 6 horas e idade do lodo de 40 dias.

O sistema piloto de biorreator com membranas da Zenon, chamado *ZenoGem*, foi desenvolvido pela ZENON em conjunto com a General Motor Corporation, e utiliza membrana de fibra oca modelo ZW500b. As principais características dessa unidade são apresentadas na Tabela 19. A Figura 42 apresenta o módulo de membranas (a) e o *skid* automatizado da unidade-piloto (b).

Tabela 19 - Características da unidade-piloto de BRM fibras-ocas da Zenon.

Unidade-piloto de BRM Zenon	
Configuração das membranas	Fibras-ocas
Material das membranas	PVDF
Diâmetro nominal de poro	0,04 µm

Capacidade hidráulica	1,2 - 1,8 m ³ .h ⁻¹
Fluxo de permeado	17 – 20 L.m ⁻² .h ⁻¹
Número de módulos	3
Área efetiva de membrana por módulo	23,3 m ²
Número de módulos	3
Área membrana total	70 m ²
Volume do tanque de membranas	0,7 m ³
Concentração lodo biológico	10 a 15 g.L ⁻¹

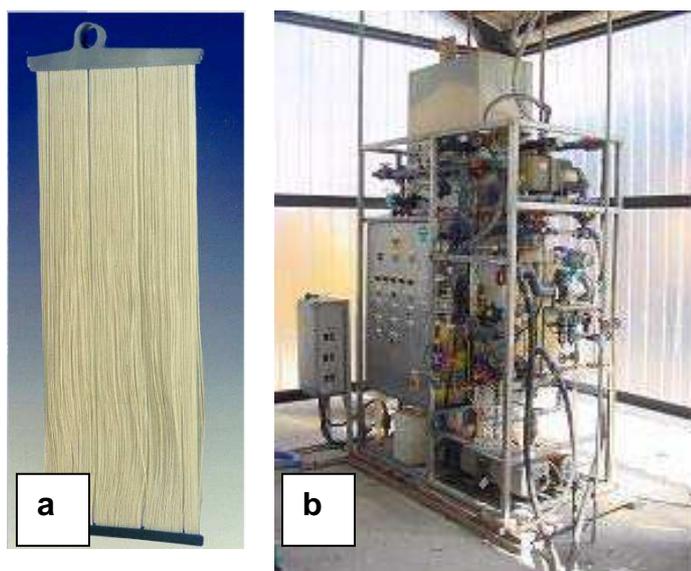


Figura 42: (a) Módulo de membranas e (b) o skid da unidade-piloto de BRM fibras-ocadas da Zenon.

O sistema opera sob vácuo no lado interno das fibras (permeado) induzido por uma bomba centrífuga. O fluxo de filtração é função das características do lodo biológico, submetido a um vácuo de 0,10 a 0,50 bar. A aeração introduzida no fundo do tanque promove a agitação do meio que é fundamental para a redução de acúmulo de material na superfície da membrana. A ascendência de bolhas grossas atua

minimizando a deposição de sólidos suspensos na superfície das membranas. Existem ainda 03 níveis de limpeza química que são realizadas periodicamente:

- a) A limpeza operacional é promovida por retrolavagens realizadas a cada 15 minutos com duração de 15 segundos, na vazão equivalente a 1,5 da vazão de filtração.
- b) A limpeza de manutenção consiste em injetar o produto de limpeza (solução de hipoclorito de sódio com concentração de 200 mg.L^{-1}) na linha de permeado durante retrolavagens sucessivas, com subsequente imersão das membranas por um período *de 30 a 40 minutos. Este procedimento é previsto para ser realizado semanalmente.*
- c) A limpeza de recuperação utiliza uma solução de hipoclorito de sódio mais concentrada (500 a 2000 mg.L^{-1}) e período de imersão mais prolongado (6 a 12 horas), e deve ser realizada a cada 4-6 meses, ou quando a diferença de pressão através da membrana permanecer elevada após a limpeza de manutenção, ultrapassando o limite máximo estabelecido para operação de 0,37 bar.

3.2.3 Condições Operacionais Unidade-piloto de BRM Fibra Oca da Zenon

A unidade-piloto de BRM da Zenon com membranas submersa do tipo fibra-oca está instalada na refinaria Gabriel Passos da Petrobras situada em Betim/MG. O efluente da refinaria oriundo do processo primário, para separação de óleos e sólidos (separador API e flotação por ar dissolvido), é, então, encaminhado para o sistema de unidades-piloto composto de um filtro de areia convencional para remoção suplementar de óleos e graxas, o tanque de processo de 8 m^3 (com membranas do tipo placa planas imersas nesse tanque) e a unidade-piloto Zenon adjacente que opera como MBR com tanque de membranas externo (Figura 43). A Tabela 20 apresenta condições de operação na unidade piloto de BRM fibras oca da Zenon.

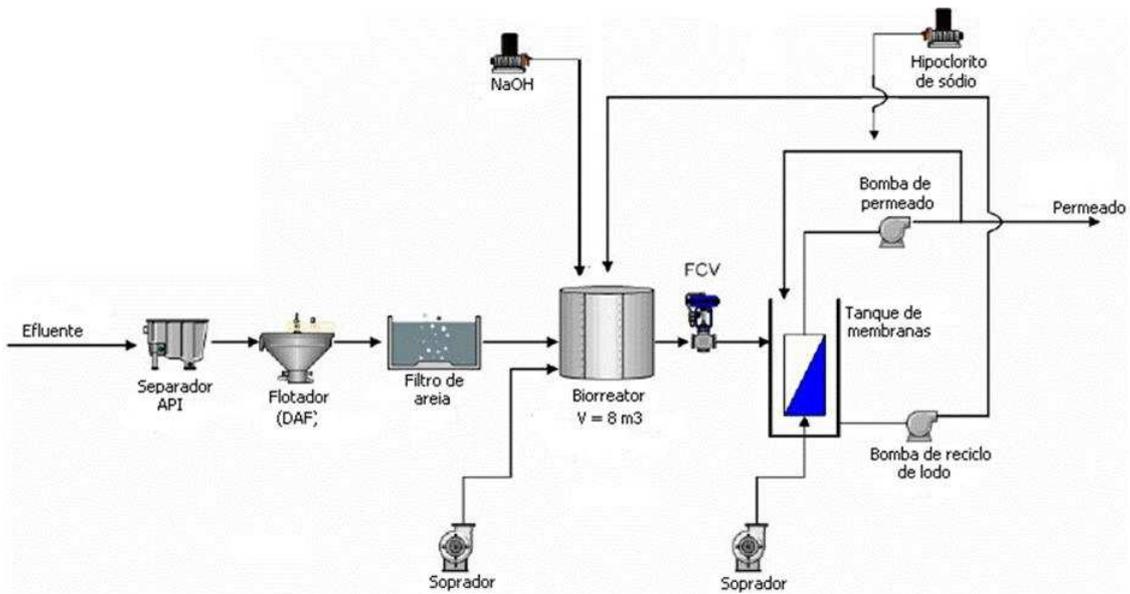


Figura 43: Representação esquemática da unidade-piloto de BRM fibra oca Zenon.

Tabela 20 - Condições de operação na unidade-piloto de BRM fibra oca.

Parâmetro	Faixa de Aplicação
TRH (h)	5 – 6
Idade do lodo (dias)	40
SSV no reator ($\text{mg}_{\text{SSV}}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.000 a 6.500
pH	7,0 – 7,5
Oxigênio dissolvido ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	3,0 – 4,5
Tempertaura no biorreator (°C)	20 – 25
Vazão de ar ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	25
Retrolavagens	A cada 15 minutos com duração de 15 segundos

Na Tabela 20 foi considerado o valor médio de DQO de alimentação de $315 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, e vazão de permeado total retirado do biorreator $1700 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, referente a soma da vazão de permeado da unidade BRM fibra oca da Zenon com tanque de membranas externo de $700 \text{ L} = 1200 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ com a vazão de permeado da unidade-piloto de BRM placas planas da Kubota imersas no tanque de processo de $8 \text{ m}^3 = 500 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$).

3.2.4 Monitoramento dos Parâmetros Físico-químicos e Biológicos

As duas unidades piloto, Zenon e Kubota, foram monitoradas com registro em planilhas dos parâmetros operacionais: vazão de permeado e diferença de pressão através da membrana. O descarte de lodo era realizado diariamente, assim como amostras do lodo eram coletadas para acompanhamento dos seguintes parâmetros analíticos: sólidos suspensos totais e voláteis, filtrabilidade, pH, DQO, DBO, COD e amônia. A Tabela 21 apresenta a rotina operacional e analítica da unidade-piloto de BRM teste contínuo.

Tabela 21 – Rotina operacional e analítica da unidade –piloto de BRM.

Parâmetro	Freqüência	Ponto
Vazão de permeado ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	2 x dia	BRM fibras-ocas e BRM Kubota
Pressão através da membrana (bar)	2 x dia	BRM fibras-ocas e BRM Kubota
Descarte de lodo (266 L)	1 x dia	Interior do reator
pH	1 x dia	Alimentação e permeado
SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3 x semana	Interior do reator
SSV ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3 x semana	Interior do reator
Permeabilidade do lodo (mL filtrados em 5 minutos)	3 x semana	Interior do reator
DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	1 x semana	Alimentação e permeado
COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1 x dia	Alimentação e permeado
N-NH ₃ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2 x semana	Alimentação e permeado

3.2.5 Permeabilidade Hidráulica na Unidade de Bancada de BRM Placa Plana

A caracterização pelo parâmetro permeabilidade tem a finalidade de avaliar as propriedades da membrana no processo de permeação. Os testes de permeabilidade hidráulica foram realizados com aplicação de fluxo de permeado decrescente (de 21 a 7 (L.m⁻².h⁻¹)), monitorando a diferença de pressão durante 5 minutos para cada valor de fluxo de permeado aplicado. A partir das medidas experimentais determinou-se a permeabilidade hidráulica da membrana (L.h⁻¹m⁻².bar⁻¹), correspondente ao coeficiente angular da reta que relaciona a diferença de pressão ao fluxo permeado.

3.2.6 Permeabilidade do Lodo Biológico com CAP

A permeabilidade da membrana foi avaliada pelo mesmo procedimento utilizado para a determinação da permeabilidade hidráulica, porém utilizando o efluente, a mistura de efluente e lodo biológico (3 g.L⁻¹ e 6 g.L⁻¹) e somente com o lodo biológico (3 g.L⁻¹) com diferentes concentrações de CAP (2 e 6 g.L⁻¹). Foram aplicados em diferentes condições de escoamento com Reynolds que variou de 700 a 2700.

3.2.7 Resistência à Permeação

A resistência à permeação (R) é um parâmetro derivado do modelo de resistências em série, inversamente proporcional a permeabilidade e pode ser utilizado para verificar as etapas determinantes do processo. Este parâmetro pode ser determinado a partir da equação:

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J_p} \quad \text{Equação 22}$$

Em que:

R = Resistência total (m⁻¹)

ΔP = pressão através da membrana (Pa)

μ = Viscosidade (10⁻³Pa.s⁻¹)

J_p = Fluxo de permeado (m.s⁻¹)

A resistência total é composta pela resistência da membrana (R_m), da adsorção estática (R_a), do bloqueio de poros (R_{bp}) e da torta (R_t) formada foi determinada empregando o método de resistências em série proposto por CHERYAN, 1998.

3.2.8 Filtrabilidade do Lodo

A análise de filtrabilidade do lodo é um método que determina a vazão de filtração do lodo em papel de filtro padronizado com objetivo de investigar as características do lodo em relação ao processo de filtração.

Seguiu-se o método preconizado pela Toyo Roshi Co., Ltda que utiliza o papel de filtro número 5C com diâmetro de 185 mm dobrado em 8 gomos de forma encaixar no funil. Coleta-se 50 mL de amostra (lodo biológico), filtra-se a amostra no papel de filtro e inicia-se a contagem do tempo logo no início da filtração e registra-se o volume após 5 minutos. São estabelecidos alguns critérios de avaliação como: volume igual ou maior que 10 mL é associado a uma boa filtrabilidade e volume menor que 5 mL indica que o lodo não apresenta boa filtrabilidade.

3.2.9 Caracterização das Membranas (MEV)

As fibras foram caracterizadas quanto à morfologia através de microscopia eletrônica de varredura – MEV. Inicialmente a amostra foi devidamente seca, através do método da troca de solventes. Para a análise das superfícies externa das membranas, as fibras foram coladas diretamente no suporte e recoberta por uma camada de ouro pelo processo de metalização com ouro. As fotomicrografias das membranas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company modelo Quanta 200.

3.2.10 Ensaio Ecotoxicológicos

3.2.10.1 Toxicidade Aguda

Esse ensaio teve por objetivo determinar a toxicidade aguda da amostra, sobre o microcrustáceo *Daphnia similis*. A determinação da toxicidade aguda em relação à *D. similis* foi realizada no Laboratório de Análise Ambiental (Labtox) e seguiu a metodologia descrita em NBR 12.713 (ABNT, 2004). O ensaio consiste na exposição de jovens *D. similis* às diferentes diluições da amostra, em um sistema estático por 48 horas cuja resposta foi o efeito na mobilidade.

3.2.10.2 Toxicidade Crônica

Esse ensaio teve por objetivo determinar a toxicidade crônica da amostra, sobre o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*. A determinação da toxicidade crônica em relação à *C. dubia* foi realizada no Laboratório de Análise Ambiental (Labtox) e seguiu a metodologia descrita em NBR 13.373 (ABNT, 2005). O ensaio consiste na exposição do organismo-teste (*Ceriodaphnia dubia*) às diferentes diluições da amostra, em um sistema semi-estático por um período de 7 a 8 dias avaliando-se a solução teste que causa efeito sobre a reprodução dos organismos, nas condições do ensaio.

O valor de CENO(I) (maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito significativamente diferente do controle) e CEO(I) (menor concentração nominal da amostra no início do ensaio que causa efeito significativamente diferente do controle) foi obtido através do teste de Williams, utilizando-se o programa estatístico TOXSTAT versão 3.3 (Gulley *et al.*, 1991). Após a obtenção destes valores, foi calculado o VC(I) (valor crônico inicial), que representa a média geométrica de CENO(I) e CEO(I).

3.3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

Neste capítulo foi investigado o efeito da adição de CAP no BRM quanto à eficiência de remoção de compostos orgânicos e de nitrogênio amoniacal e a influência das partículas de carvão ativado sobre o fluxo crítico e a permeabilidade. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos, em testes de curta duração, na unidade de bancada BRM placa plana, avaliando a influência do aumento da concentração de lodo biológico e CAP no fluxo de permeado em diferentes velocidades de escoamento. Posteriormente são apresentados os resultados obtidos na unidade-piloto de BRM em teste contínuo por 120 dias (60 dias antes da adição de carvão e 60 dias após a adição de carvão). O carvão foi adicionado nas concentrações de 2, 4 e 6 (g.L⁻¹) e avaliou-se a eficiência de remoção de DQO, COD e H-NH₃ e efeito no fluxo crítico. A caracterização das membranas foi realizada através da determinação da permeabilidade hidráulica e por fotomicrografias em MEV para avaliação do efeito abrasivo das partículas de CAP na superfície da membrana.

3.3.1 Unidade de Bancada de BRM Placa Plana

Com objetivo de investigar o efeito do aumento da concentração de sólidos biológicos e CAP no processo de filtração, avaliou-se o fluxo de permeado em função da diferença de pressão aplicada em diferentes velocidades de escoamento (Reynolds).

3.3.3.1 Fluxo de Permeado na Unidade de Bancada de BRM Placas Planas

As Figuras 44 a 48 apresentam os fluxos de permeado em função da diferença de pressão aplicada para as suspensões de lodos ativados (3, 6 e 12 g.L⁻¹) e para suspensões de lodos ativados (3g.L⁻¹) com adição de CAP (2 e 6 g.L⁻¹). Em ambas situações, variou-se a velocidade de escoamento, correspondendo a número de Reynolds de 680, 1350, 2000 e 2700.

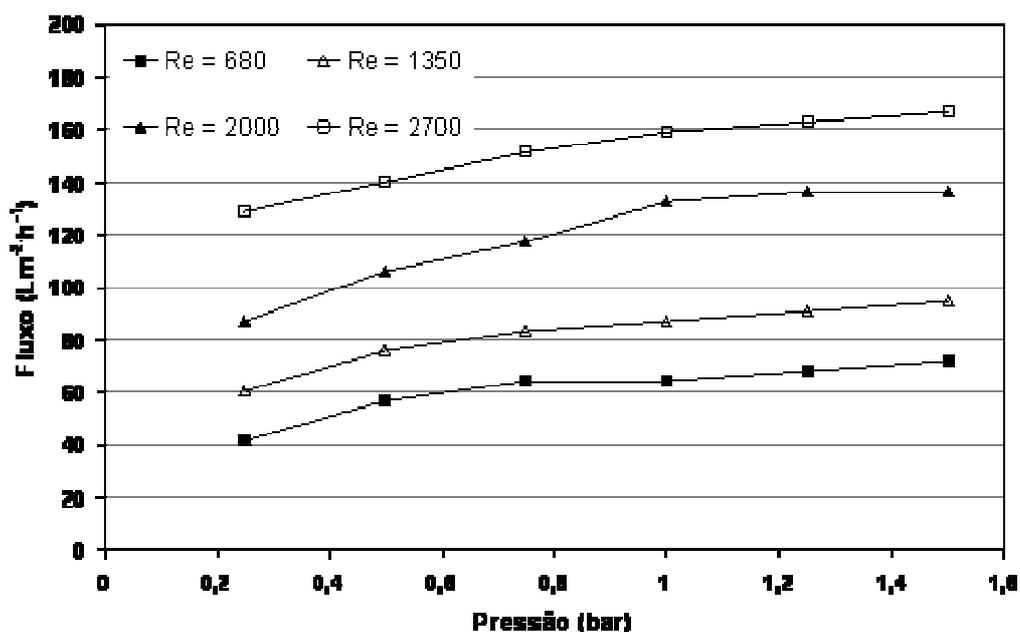


Figura 44: Fluxo de permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (3 g.L⁻¹) em diferentes escoamentos.

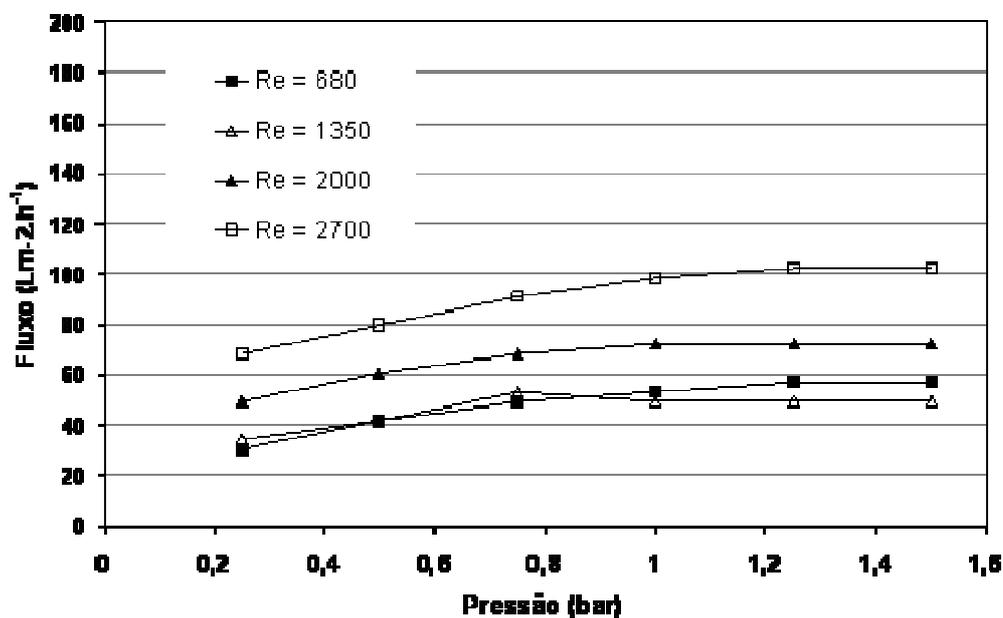


Figura 45: Fluxo permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (6 g.L⁻¹) em diferentes escoamentos.

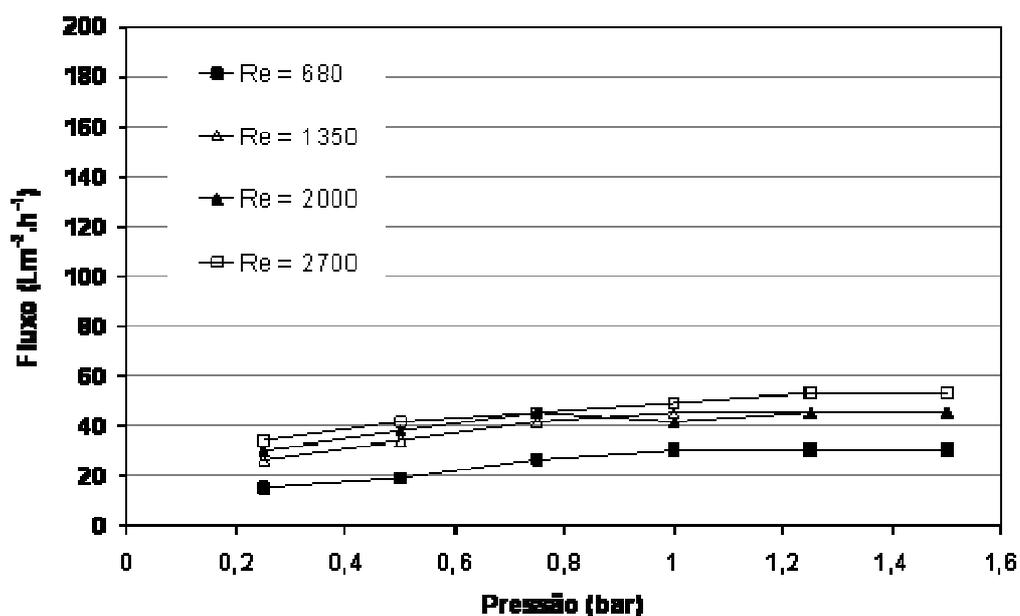


Figura 46: Fluxo de em função da pressão em lodos ativados ($12 g.L^{-1}$) em diferentes escoamentos.

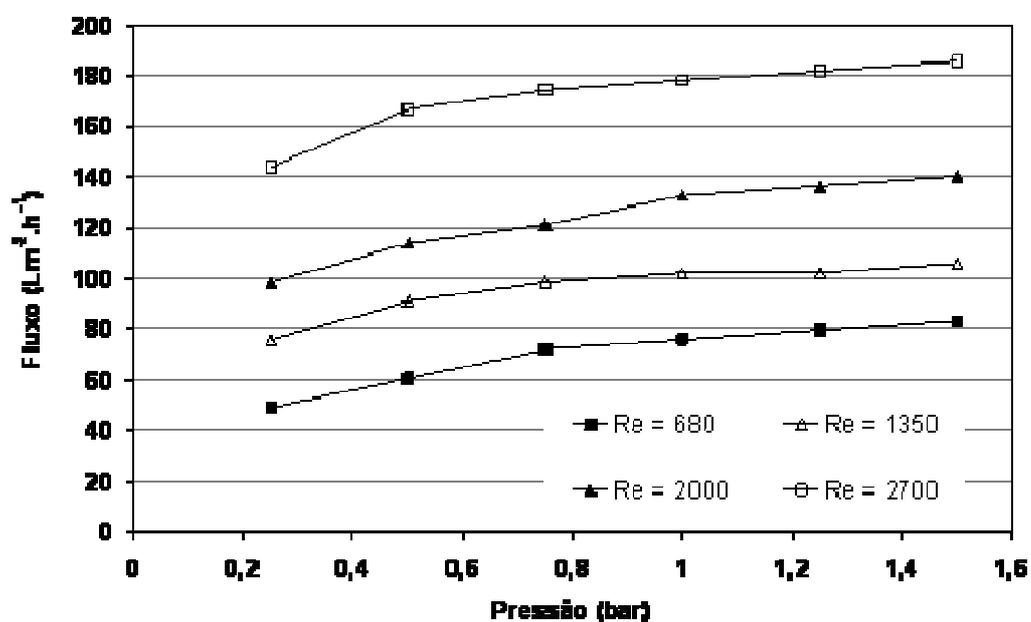


Figura 47: Fluxo permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados ($3 g.L^{-1}$) com adição de CAP ($2 g.L^{-1}$) em diferentes escoamentos.

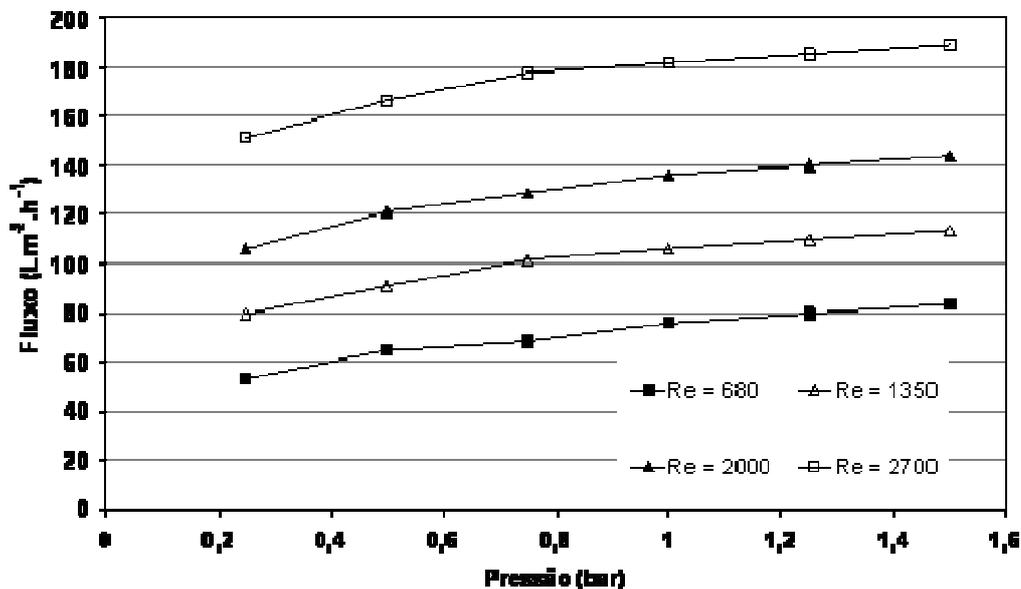


Figura 48: Fluxo permeado em função da pressão aplicada com lodos ativados (3 g.L⁻¹) com adição de CAP (6 g.L⁻¹) em diferentes escoamentos.

Os resultados de fluxo de permeado na unidade-piloto de placas planas de bancada mostraram, como esperado, que a velocidade de escoamento tangencial à superfície da membrana afeta positivamente o fluxo de permeado. A velocidade de escoamento pode influenciar bastante a camada polarizada, pois a operação com maior cisalhamento possibilita reduzir a resistência à transferência de massa na fase fluida adjacente à membrana.

Já o aumento de sólidos biológicos no reator 3 até 12 g.L⁻¹ levou uma redução no fluxo de permeado causado, provavelmente, pelo aumento da resistência da torta de filtração. A Tabela 22 apresenta os valores de fluxo de permeado para a pressão de 1,0 bar com diferentes escoamentos (número de Reynolds de 680, 1350, 2000 e 2700) e as Figuras 49 e 50 apresentam a relação entre os fluxos limites para cada Reynolds em função da concentração de sólidos e da concentração de CAP.

Tabela 22 - Fluxo de permeado para a pressão de 1 bar com diferentes escoamentos (número de Reynolds de 680, 1350, 2000 e 2700).

Sistema/Reynolds	680	1350	2000	2700
Lodos ativados (3 g.L ⁻¹)	65	87	132	159
Lodos ativados (6 g.L ⁻¹)	49	53	71	98
Lodos ativados (12 g.L ⁻¹)	30	42	45	49
Lodos ativados (3 g.L ⁻¹) + CAP (2 g.L ⁻¹)	75	102	132	178
Lodos ativados 3 (g.L ⁻¹) + CAP (6 g.L ⁻¹)	75	106	136	181

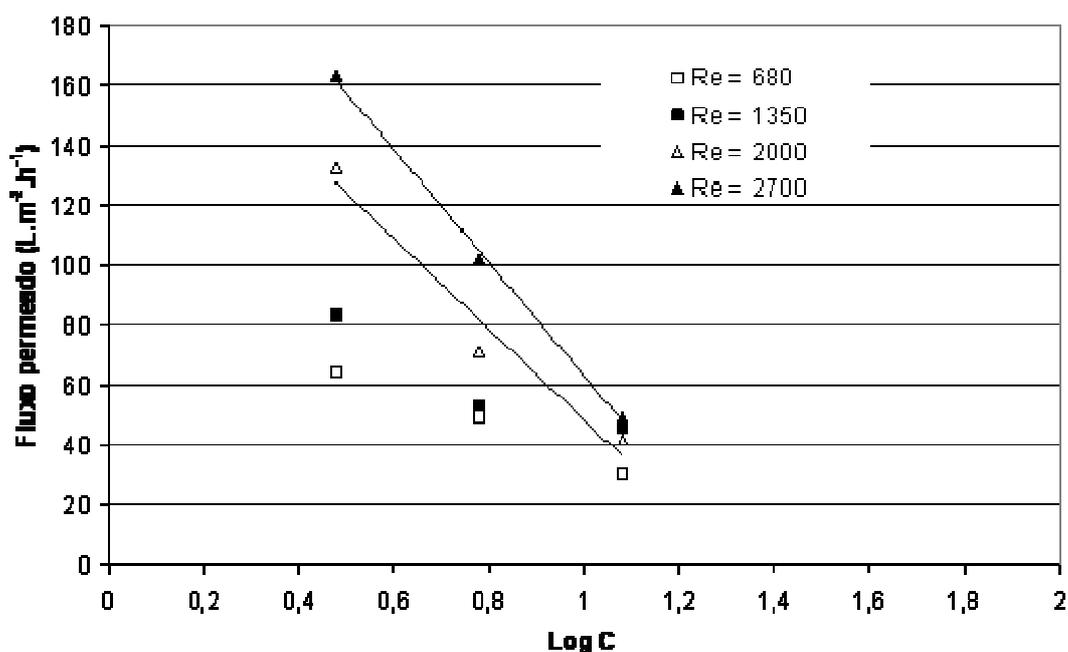


Figura 49: Relação entre fluxo limite e concentração de sólidos para cada condição de escoamento investigada.

Segundo o modelo de filme, a concentração limite para operação do processo de microfiltração ou ultrafiltração pode ser obtida por extrapolação da reta que relaciona o fluxo limite e o logaritmo da concentração de sólidos ou solutos na alimentação. No caso do lodo biológico, observa-se para que melhor precisão foi obtida para as condições de maior fluxo, ou seja, com valores de Reynolds mais elevados. A

concentração limite obtida por extrapolação ficou entre 21,8 e 23,3 g.L⁻¹, que corresponde à condição de fluxo permeado próximo de zero. O aumento da inclinação da reta mostra o aumento do coeficiente de transferência de massa na alimentação, consequência do aumento no número de Reynolds.

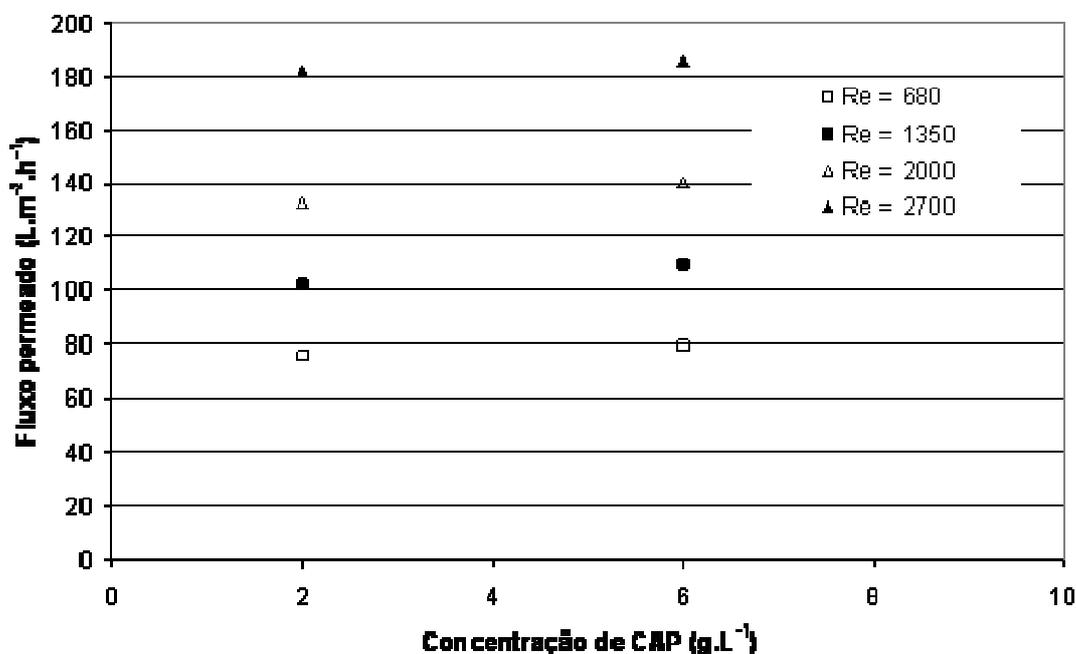


Figura 50: Relação entre fluxo limite e concentração CAP para cada condição de escoamento investigada e concentração de sólidos biológicos mantida em 3 g.L⁻¹.

Como se pode observar na Tabela 22 e na Figura 50 a presença de CAP favorece o fluxo de permeado em todas as velocidades de escoamento avaliadas. O aumento da concentração de CAP de 2 para 6 g.L⁻¹ continuou favorecendo o aumento do fluxo permeado. A principal hipótese para interpretar este resultado é o fato das partículas de CAP conferirem maior permeabilidade à torta de filtração.

Segundo a literatura (REMY *et al.*, 2010, YANG *et al.*, 2010, LI *et al.*, 2010), a adição de CAP reduz a compressibilidade dos flocos do lodo biológico, aumenta a porosidade da torta de filtração e conseqüentemente produz um aumento do fluxo de filtração. Além disso, as partículas de CAP também podem atuar como meio suporte para o crescimento de microrganismo e formação de biofilme (LI *et al.*, 2005; LESAGE *et al.*, 2008).

Os grãos de carvão ficam integrados ao floco biológico formando uma torta de filtração mista. A integração das partículas de CAP foi observada em fotomicrografias e apresentadas no capítulo 2. A avaliação do fluxo de permeado foi realizada após a

adaptação do sistema de lodos ativados com CAP de forma a promover o crescimento de microrganismos e formação de biofilme.

MEIER (2010) avaliou a adição de CAP suspenso em solução de MgSO_4 (1 g.L^{-1}) e membrana de nanofiltração, em operação com escoamento tangencial. Neste caso, foram aplicadas condições de contato do CAP e a superfície da membrana totalmente diferentes das propostas neste estudo. Sem a combinação com lodo biológico a membrana fica desprotegida e disponível para o efeito abrasivo do CAP.

3.3.2 Unidade-piloto de BRM Fibra oca

A unidade-piloto de BRM fibra oca operou por 120 dias como módulo externo interligado ao reator biológico (8 m^3). Os parâmetros DQO, COD e nitrogênio amoniacal foram monitorados na alimentação e no permeado, assim como os parâmetros de desempenho do processo de filtração (fluxo de permeado, pressão de operação e permeabilidade), além do fluxo crítico nas diferentes condições estudadas.

3.3.2.1 Eficiência de Remoção de Compostos Orgânicos e N-NH_3

As figuras 51, 52 e 53 apresentam o desempenho do BRM na remoção de COD, DQO e N-NH_3 em função do tempo de operação e a Tabela 23 mostra os valores médios, na alimentação e no permeado antes e após a adição de CAP ($2, 4$ e 6 g.L^{-1}).

Tabela 23 – Valores médios de DQO, COD a N-NH_3 , na alimentação e no permeado e antes e após a adição de CAP ($2, 4$ e 6 g.L^{-1}) no BRM.

Parâmetro	Valores médios antes da adição de CAP	Valores médios após a adição de CAP
DQO Alimentação ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	374	315
DQO Permeado ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	73	32
COD Alimentação (mg.L^{-1})	143	94
COD Permeado (mg.L^{-1})	20	15
N-NH_3 Alimentação (mg.L^{-1})	27	24
N-NH_3 Permeado (mg.L^{-1})	2,5	2,3

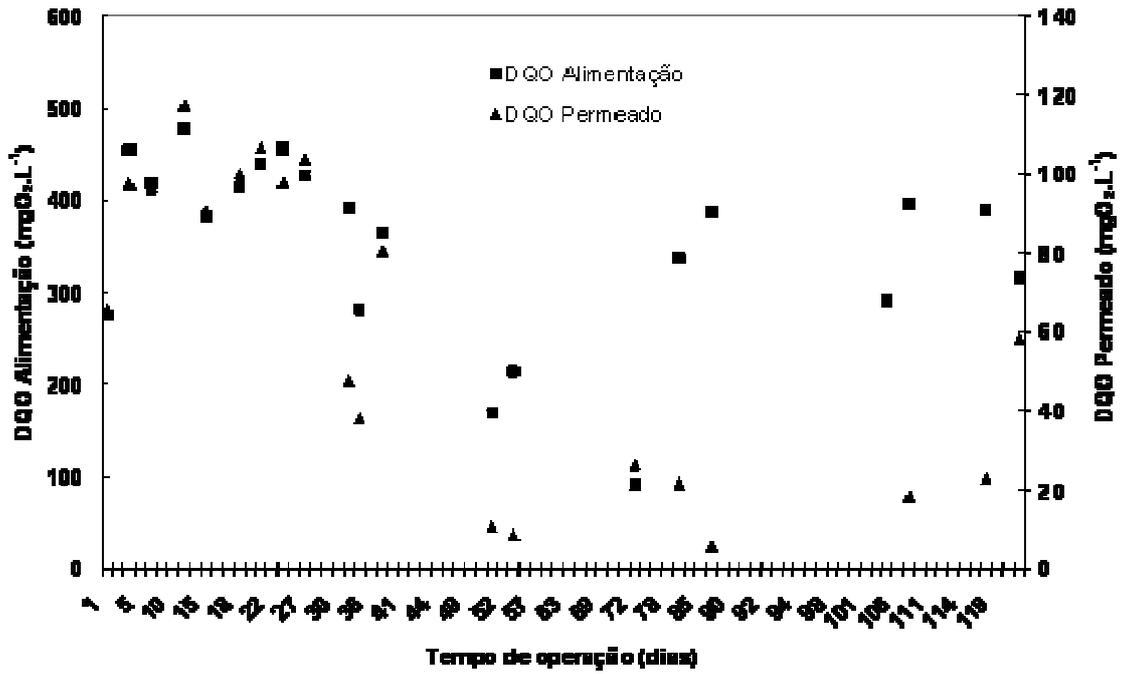


Figura 51: DQO na alimentação e no permeado medidos na unidade piloto de BRM.

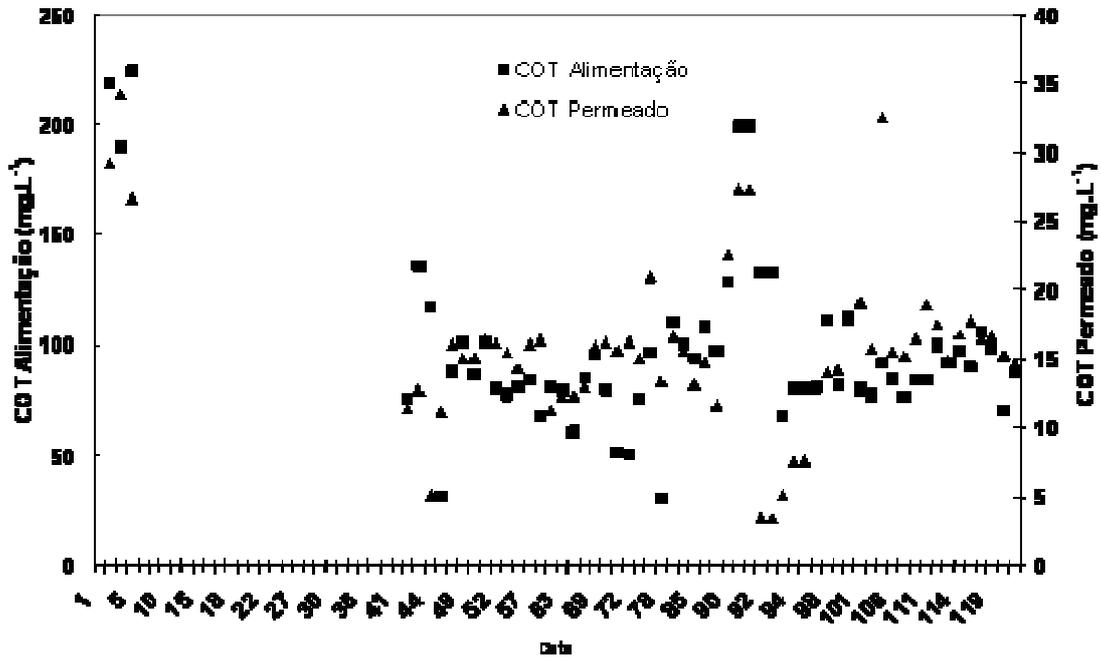


Figura 52: COD na alimentação e no permeado medidos na unidade piloto de BRM.

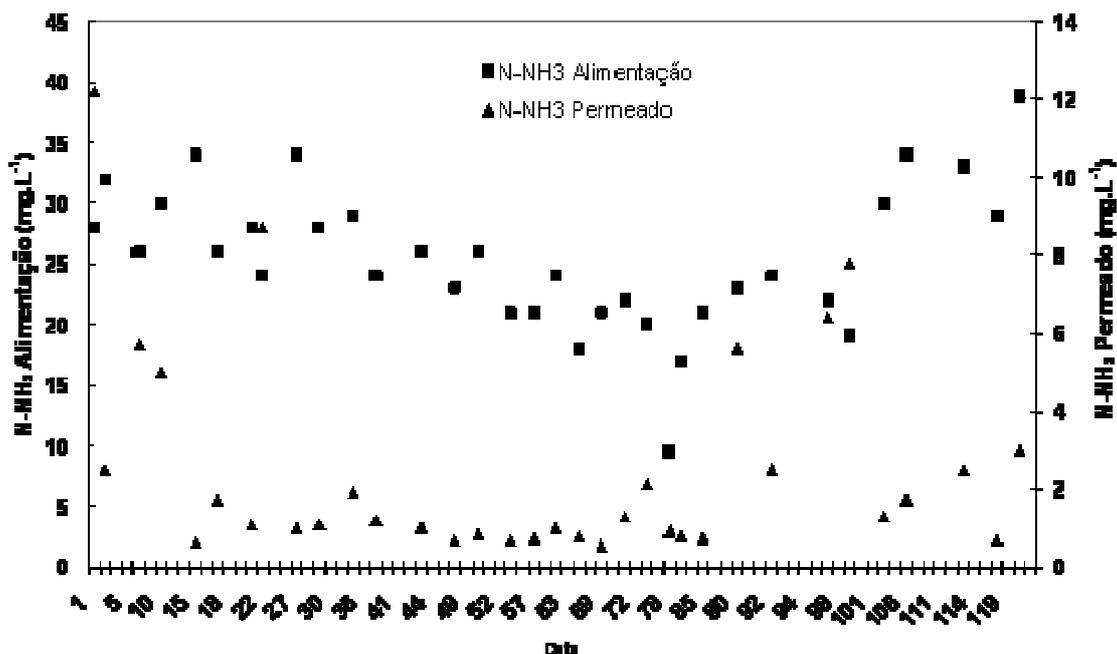


Figura 53: N-NH₃ na alimentação e no permeado medidos na unidade piloto de BRM.

Conforme destacado pela literatura (STEPHENSON, 2000), uma das vantagens dos BRM's é a alta eficiência de remoção de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal, fato que também foi observado nesse estudo. Nos primeiros 60 dias de acompanhamento (antes da adição de CAP) o BRM apresentou 80 % de remoção de DQO, 86 % de remoção de COD e 90% de remoção de N-NH₃. Esses resultados confirmam que a tecnologia de BRM tem forte potencial para tratamento do efluente de refinaria, visto que o nitrogênio amoniacal é um poluente inerente do refino de petróleo principalmente o petróleo nacional com alto teor de nitrogenados.

A alta remoção de compostos orgânicos em BRM foi obtida por VIERO (2006) que avaliou o desempenho de um biorreator com membranas do tipo fibra oca submersa no tratamento contínuo de efluente sintético simulando esgoto doméstico com DQO de 550 a 600 mgO₂.L⁻¹. O reator operou com altas concentrações de sólidos (> 18.000 mg_{SSV}.L⁻¹), observando-se elevadas remoções de DQO (92%) e COD (93%) em ensaio de longa duração, mesmo quando ocorreram choques de biocida.

Neste estudo a adição de CAP no biorreator levou a um acréscimo na remoção de DQO de 80 para 90 % e praticamente nenhum efeito na remoção de COD e N-NH₃. Alguns trabalhos (LI *et al.*, 2010; OMER *et al.*; 2008; XIANG & KIM, 2008) ressaltam que a adição de CAP confere aumento da remoção de compostos orgânicos no

biorreator tanto pelo processo de adsorção, quanto pelo aumento do tempo de contato do poluente com a biomassa (REMY *et al.*, 2009; MUNGZ, *et al.*, 2007).

O efeito de adsorção foi pequeno devido à baixa concentração de reposição de CAP no reator. A reposição de CAP foi realizada de forma a manter a idade do lodo com 40 dias, que representou uma retirada diária de lodo de 266 L. Isto representa uma concentração de reposição de 13 mg.L⁻¹ quando o reator operou com concentração no seu interior de 2 g.L de CAP, 26 mg.L⁻¹ para 4 g.L⁻¹ e 39 mg.L⁻¹ para a concentração de 6 g.L⁻¹ de CAP, respectivamente.

A reposição de CAP foi realizada em batelada (1 vez ao dia), enquanto que o reator operou de forma contínua. A relação entre a quantidade de carvão virgem e a carga mássica é insignificante quando comparada com as concentrações avaliadas nos testes em batelada apresentados no Capítulo 2 de adsorção de CAP e lodo (0,1, 0,5 e 2,0 g.L⁻¹).

O efeito de baixas dosagens de reposição de CAP na qualidade do permeado com possível remoção de micropoluentes também está sendo investigado na literatura. ZHANG *et al.* 2008, e REMY *et al.* 2009, destacaram outras vantagens da baixa dosagem de CAP como o aumento do desempenho de filtração e menor custo. Acredita-se que o efeito na qualidade do permeado pela adição de CAP no BRM possa ser observado com o aumento da dosagem de reposição de CAP que ocorre em detrimento da redução da idade do lodo.

AMARAL (2009) observou que a manutenção de 10 g.L⁻¹ de CAP no interior de biorreator, combinada com os lodos ativados no BRM reduziu a concentração média de DQO no permeado de 215 mg.L⁻¹ para 135 mg.L⁻¹.

Será apresentado, a seguir, o efeito das partículas de CAP no desempenho da filtração, medido pelos parâmetros operacionais: fluxo de permeado, permeabilidade, pressão aplicada e fluxo crítico.

3.3.2.2 Desempenho no Processo de Filtração da Unidade-piloto de BRM Fibra Oca

O desempenho no processo de filtração foi avaliado na unidade-piloto de BRM submerso com membranas do tipo fibra oca. A Figura 54 apresenta o fluxo de permeado, a pressão de operação e a permeabilidade em função do tempo de operação. A permeabilidade foi expressa pela relação entre os valores de fluxo de permeado e a diferença de pressão através da membrana.

Foram adicionados 2 g.L⁻¹ de CAP no biorreator em 10/12/2010, acrescidos de mais 2 g.L⁻¹ de CAP totalizando 4 g.L⁻¹ em 23/12/2010 e por fim, mais 2 g.L⁻¹ somando 6 g.L⁻¹ de CAP em 12/01/2011.

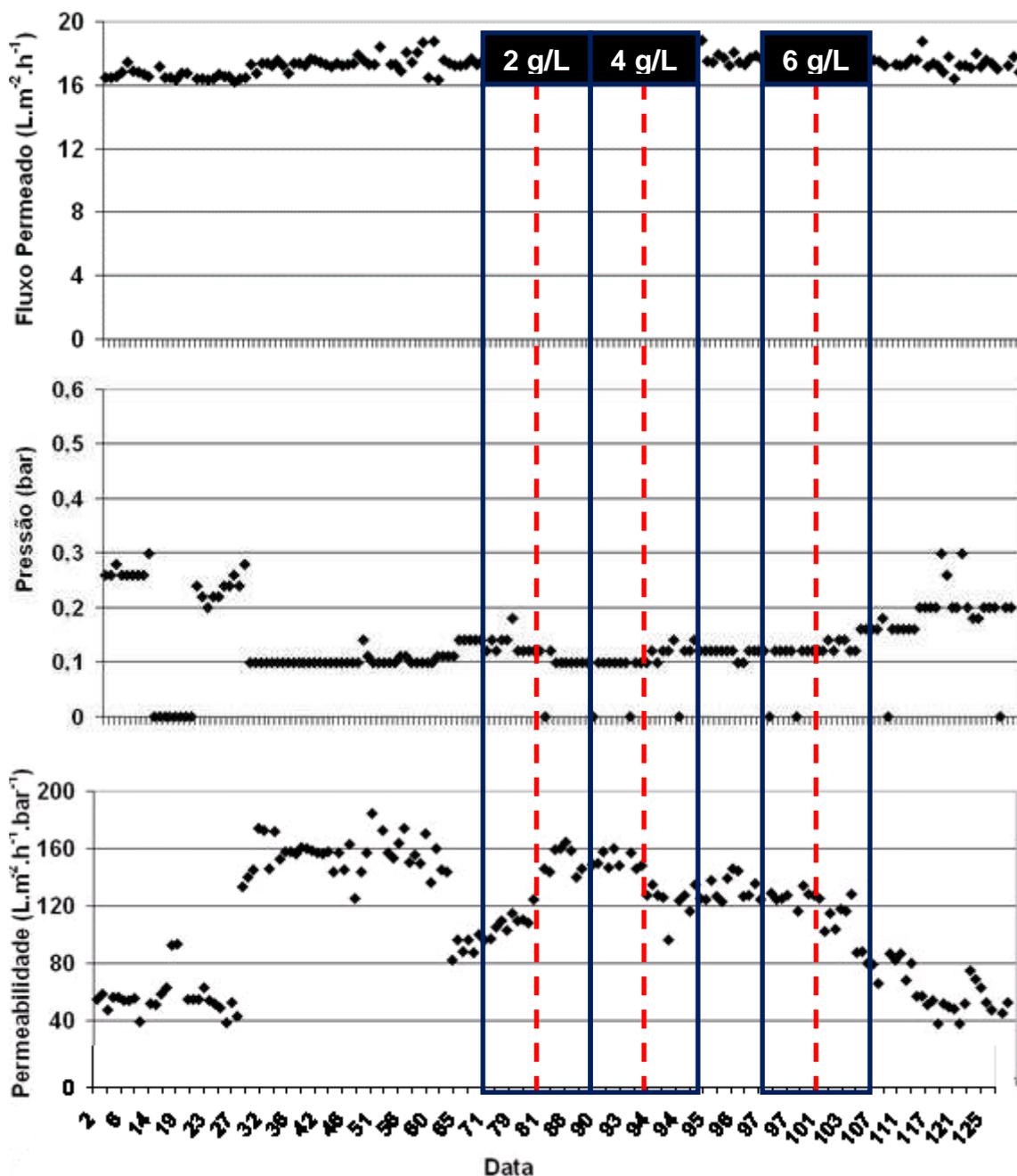


Figura 54: Fluxo de permeado, pressão de operação e a permeabilidade em função do tempo no BRM piloto de fibras ocas em função da adição de CAP.

A dosagem de 2 g.L⁻¹ de CAP no interior do biorreator conferiu maior estabilidade para a diferença de pressão através da membrana, mantendo-se no patamar de 0,10 bar, e levou a um aumento da permeabilidade de 142 para 164 L.m².h⁻¹.bar⁻¹. O acréscimo da concentração de CAP no interior do biorreator para 4 g.L⁻¹ manteve a

permeabilidade na faixa entre 116 a 148 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ e a diferença de pressão entre 0,10 e 0,12 bar com algumas oscilações. Um aumento adicional na concentração de CAP para 6 $g.L^{-1}$ no interior do biorreator, inicialmente, manteve a diferença de pressão constante em 0,12 bar. Após 15 dias a diferença de pressão subiu para o patamar de 0,16 bar e se manteve constante por 5 dias até o novo patamar de 0,20 bar que permaneceu por mais 10 dias com algumas oscilações. Cabe ressaltar que a diferença de pressão entre 0,10 e 0,20 bar representa valores relativamente baixos, visto que a diferença de pressão máxima de operação dessa unidade é de 0,50 bar. Após o aumento de CAP para 6 $g.L^{-1}$, observou-se um decréscimo da permeabilidade para valores inferiores a 50 $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$. Entretanto, altos valores de sólidos no reator (Figura 55) também foram observados, o que pode justificar o aumento na diferença de pressão e a queda na permeabilidade.

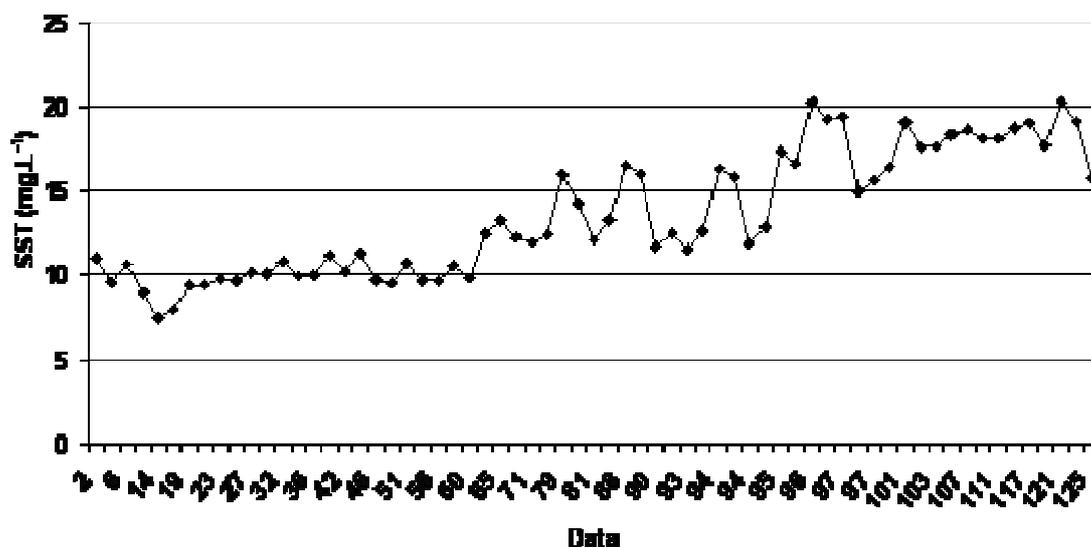


Figura 55: Sólidos suspensos totais no BRM piloto de fibras ocas.

Antes da adição suplementar de CAP para atingir 6 $g.L^{-1}$, os sólidos suspensos no interior já apresentavam valores próximos de 15 $g_{SST}.L^{-1}$ e após essa adição, se mantiveram na faixa de 18 $g_{SST}.L^{-1}$ com valores máximos de 20 $g_{SST}.L^{-1}$.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a adição de 2 e 4 $g.L^{-1}$ de CAP no interior do reator resultou na redução da pressão de operação e aumento da permeabilidade e da estabilidade operacional. Isto provavelmente ocorreu devido ao efeito das partículas de CAP que alteram as características da torta de filtração

conferindo maior porosidade e menor compressibilidade aos flocos conforme discutido nos resultados da unidade de bancada.

Os efeitos positivos da adição de CAP na operação do BRM fibra oca não foram observados quando, para o mesmo fluxo de permeado $18 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, houve um crescimento elevado de biomassa no reator ($18 \text{ a } 20 \text{ gSST.L}^{-1}$). Ou seja, a adição de CAP é favorável ao processo de filtração, mas o aumento da concentração de sólidos biológicos não. Este resultado sugere a necessidade de controlar o crescimento de biomassa de forma mantê-la constante no reator. Essa conclusão confirma a sugestão de se operar com menor idade de lodo (maior descarte) e conseqüentemente maior reposição de CAP no reator.

3.3.2.3 Fluxo Crítico na Unidade-piloto de BRM Fibra Oca

Com objetivo de investigar o efeito das partículas de carvão ativado no processo de filtração foi avaliado o fluxo crítico em diferentes concentrações de CAP no interior do biorreator ($2, 4 \text{ e } 6 \text{ g.L}^{-1}$).

As Figuras de 56 a 60 apresentam os fluxos críticos determinados na unidade-piloto de BRM com membranas do tipo fibra oca da Zenon com diferentes concentrações de CAP no biorreator e a Tabela 24 apresenta os valores de SST e SSV expresso em g.L^{-1} , a filtrabilidade do lodo (mL filtrados em 5min) e as respectivas concentrações de CAP (g.L^{-1}).

Tabela 24 - Valores de SST e SSV (g.L^{-1}), filtrabilidade do lodo (volume filtrado em 5 min), concentração de CAP no biorreator (g.L^{-1}) e fluxo crítico ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Data	SST (g.L^{-1})	SSV (g.L^{-1})	Volume filtrado 5 min (mL)	CAP (g.L^{-1})	Fluxo Crítico ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
20/10/2010	8,2	7,6	< 5	Zero	20 e 17,1
09/12/2010	10,5	9,5	10	Zero	24 e 20,5
20/12/2010	9,4	8,5	11	2	32 e 27,4
29/12/2010	12,1	10,9	7	4	36 e 30,85
14/01/2011	16,7	16,3	5	6	32 e 27,4

A Tabela 24 apresenta uma elevação do fluxo crítico com o aumento da concentração de CAP no interior do reator até o valor de 4 g.L⁻¹. Neste caso, o aumento do fluxo crítico não apresentou correlação com a filtrabilidade do lodo que, por outro lado, foi reduzida. A filtrabilidade fornece subsídios para inferir sobre a qualidade do lodo quanto às propriedades de filtração, ou seja, ajuda a descobrir a origem da queda do desempenho de filtração no BRM, por exemplo, indica se houve modificação na qualidade do lodo ou a presença de outro fator como incrustação na membrana. A falta de correlação entre a filtrabilidade e o fluxo crítico foi atribuída ao fato de os processos de permeação e de filtração serem operados de forma distinta. Na membrana a alimentação escoava tangencialmente a superfície da membrana, enquanto no teste de filtrabilidade não há escoamento e o dispositivo é operado com filtração frontal (*dead end*). Dessa forma, o efeito das partículas de carvão é mais evidente na filtração em membranas do que no teste de filtrabilidade do lodo.

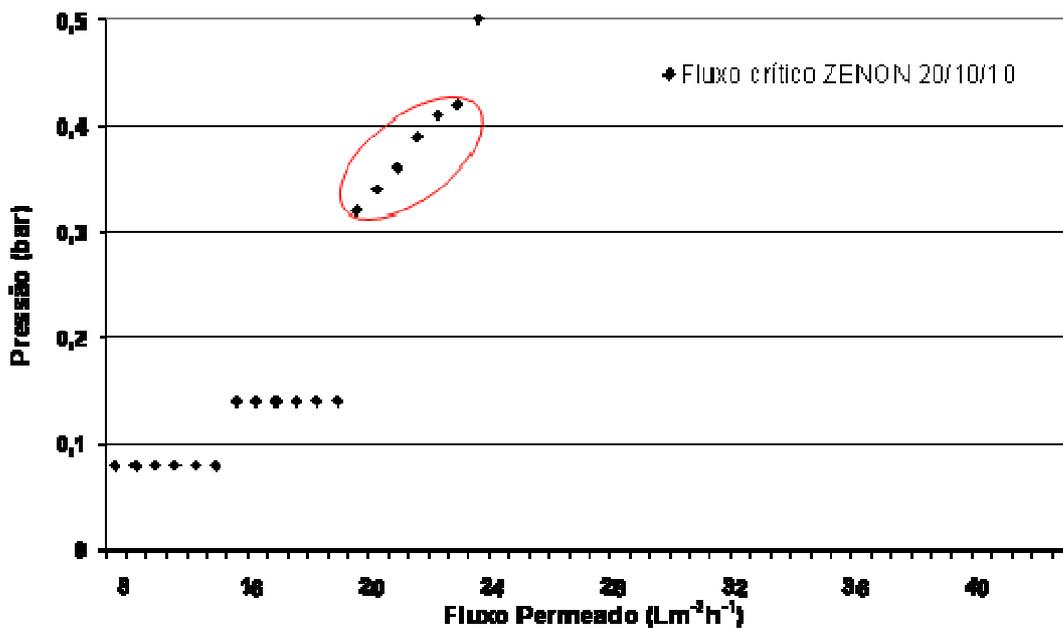


Figura 56: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico (SST= 8,2 g.L⁻¹).

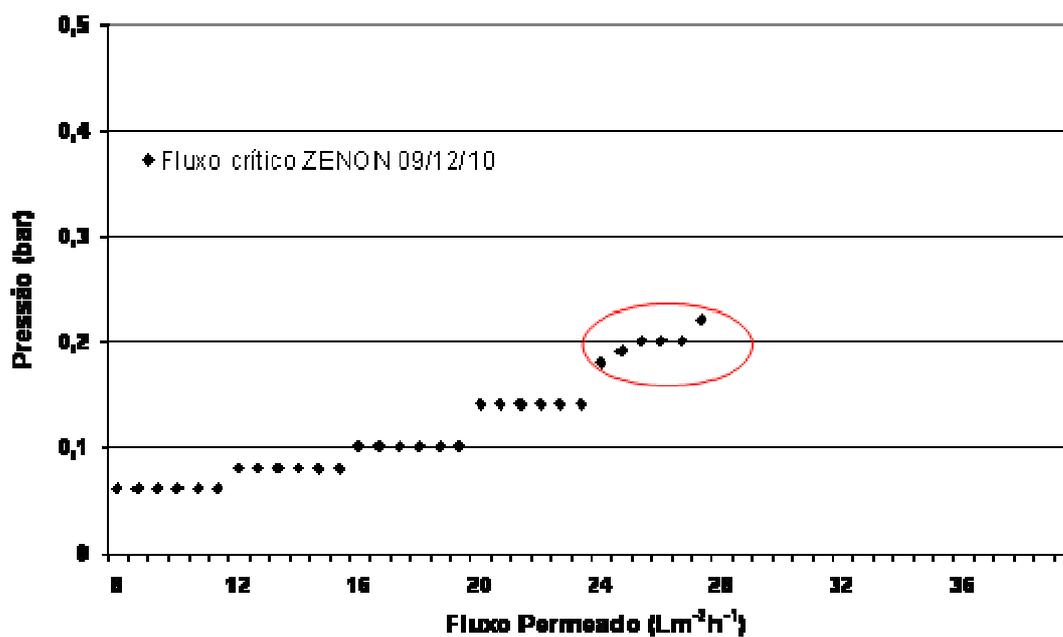


Figura 57: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico (SST= 10,5 g.L⁻¹).

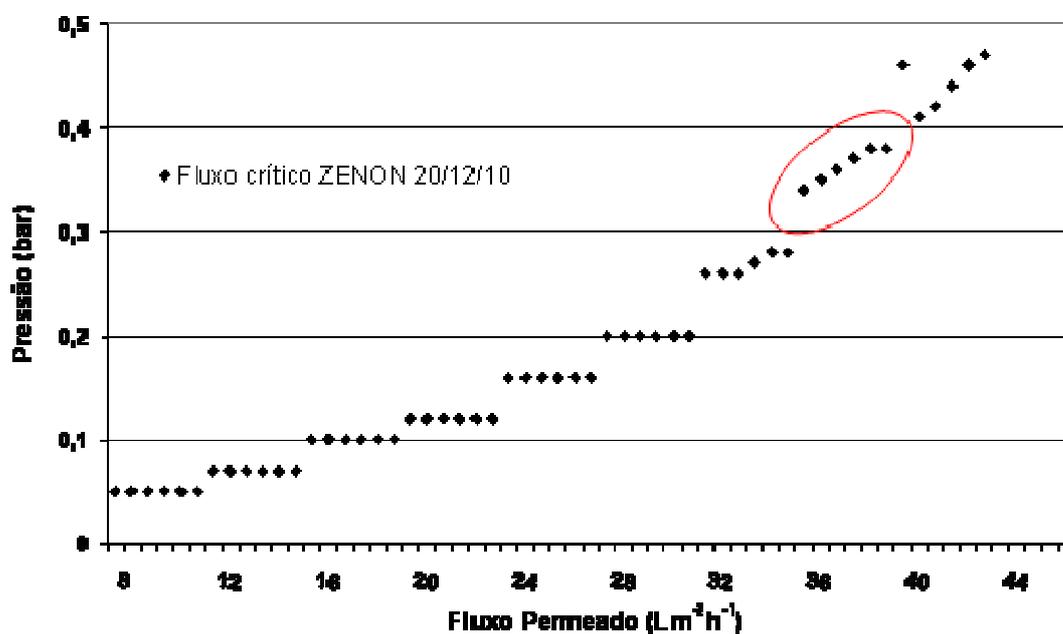


Figura 58: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico e CAP (2 g.L⁻¹) (SST_{total} = 9,4 g.L⁻¹).

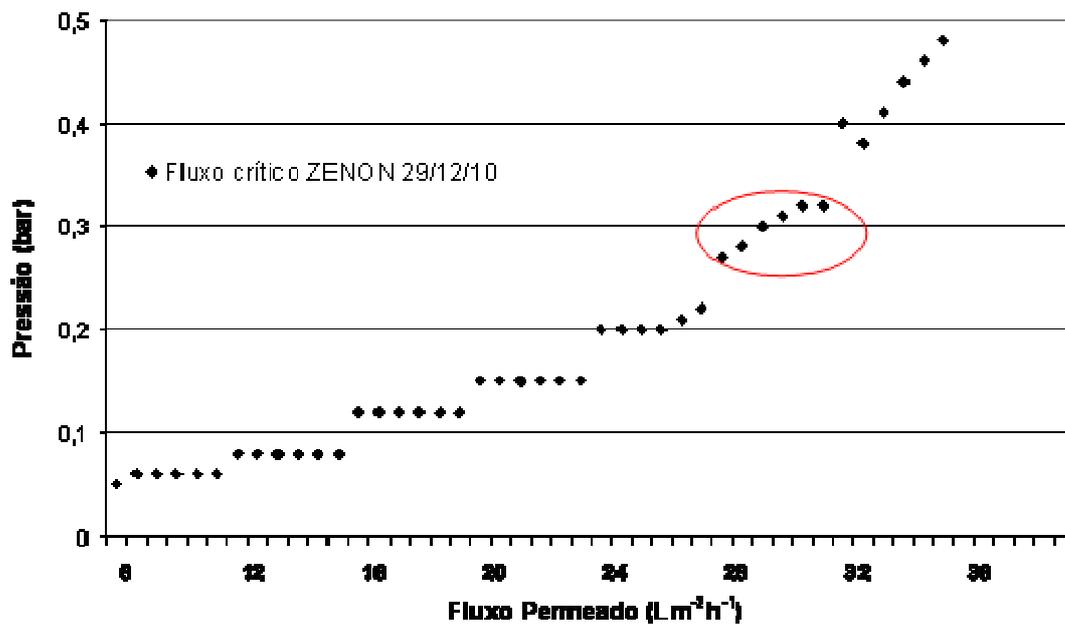


Figura 59: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico e CAP (4 g.L⁻¹) (SST_{total} = 9,4 g.L⁻¹).

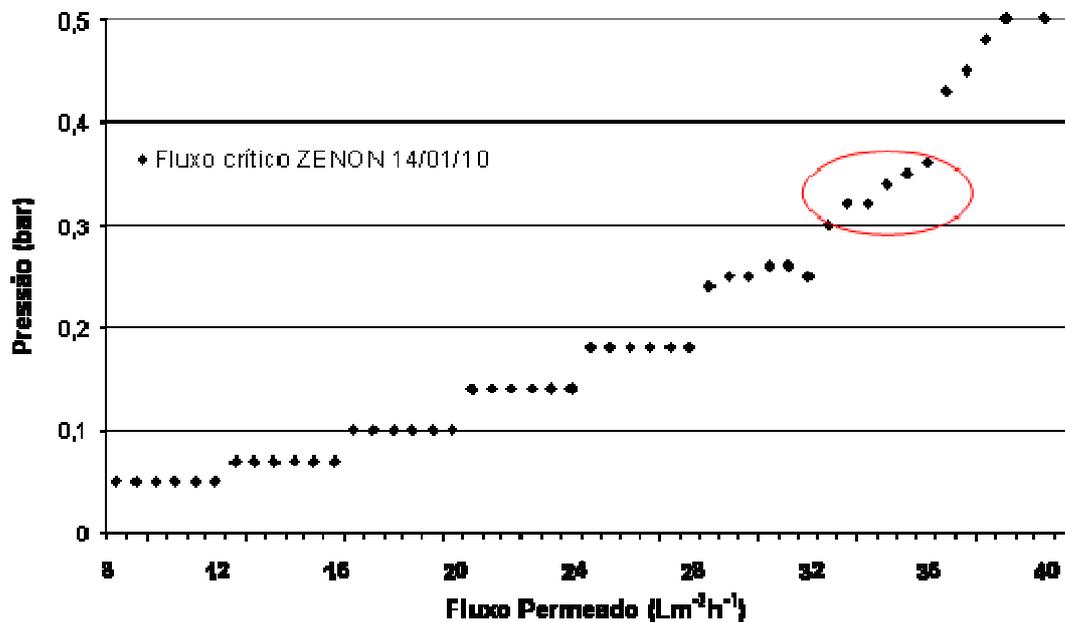


Figura 60: Fluxo crítico na unidade-piloto de BRM fibra oca com lodo biológico e CAP (6 g.L⁻¹) (SST_{total} = 8,2 g.L⁻¹).

Observou-se um forte efeito das partículas de CAP no fluxo crítico, visto que, a partir da concentração de CAP de 2 g.L⁻¹ no interior do biorreator, o sistema apresentou um aumento no fluxo crítico de 24 para 32 (L.m⁻².h⁻¹) que representam 33 % de acréscimo. Já na concentração de 4 g.L⁻¹, houve um aumento do fluxo crítico que atingiu o valor de 36 (L.m⁻².h⁻¹), que representa 50% de acréscimo em relação ao valor sem CAP. O aumento no fluxo crítico é uma vantagem muito importante para os processos de separação por membranas visto que quando o fluxo de operação aplicado é inferior ao fluxo crítico, o processo de incrustação da membrana fica minimizado e obtém-se maior estabilidade na diferença de pressão através da membrana com o tempo de operação. Caso contrário, quando o fluxo operacional empregado é maior do que o fluxo crítico, para manter o fluxo permeado constante, é necessário aumentar com frequência a diferença de pressão aplicada, aumentando a frequência de limpeza química para o valor de permeabilidade retorne ao inicial (AMARAL, 2009).

A adição de CAP para atingir a concentração de 6 g.L⁻¹ no interior do biorreator não correspondeu a um aumento do fluxo crítico, que permaneceu no mesmo patamar (32 L.m⁻².h⁻¹) dos anteriores, justificado pelos altos valores de sólidos biológicos no interior do biorreator. Conforme foi observado na unidade de bancada de BRM placa plana a alta concentração de sólidos biológicos aumenta a resistência da torta de filtração. A avaliação o efeito da composição da torta de filtração mista foge do escopo deste trabalho, mas sugere-se para trabalhos futuros a investigação sobre a relação ótima entre os sólidos biológicos e CAP na torta formada.

A concentração de sólidos referente à biomassa e ao carvão foi verificada pelo método que aplica a digestão em ácido nítrico, de forma caracterizar os sólidos do carvão e da biomassa. Os resultados obtidos apresentaram correlação com as concentrações esperadas de carvão de 2, 4 e 6 g.L⁻¹.

3.3.2.4 Permeabilidade Hidráulica na Unidade-piloto de BRM Fibra oca

A permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada com objetivo de avaliar a eficiência da limpeza química de manutenção e caracterizar a condição de filtração das membranas independente das condições ou concentração do lodo biológico. A Figura 61 apresenta a permeabilidade hidráulica realizada antes e após as limpezas de químicas de manutenção.

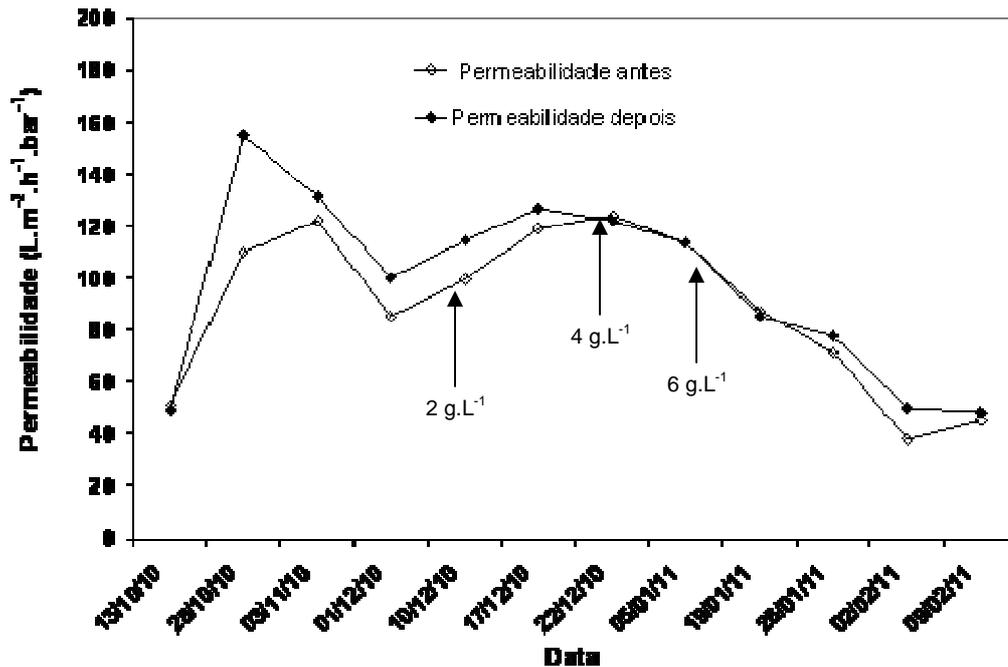


Figura 61: Permeabilidade hidráulica em função do tempo de operação. As setas indicam diferentes concentrações de CAP no reator.

A permeabilidade hidráulica apresentou um decréscimo com o tempo de operação, principalmente após a adição de CAP no biorreator. Conforme comentado anteriormente, e mostrado na Figura 55, a partir de 4 g.L^{-1} de CAP a concentração de sólidos biológicos aumentou muito no interior do biorreator chegando a atingir um patamar de na faixa de $18 \text{ g}_{\text{SST}}.\text{L}^{-1}$ com valores máximos de $20 \text{ g}_{\text{SST}}.\text{L}^{-1}$. O aumento de biomassa no reator pode acarretar tanto um aumento de substâncias excretadas pelas bactérias, quanto de substâncias inorgânicas.

ROSENBERGER *et al.* (2002) afirmam que, embora a produção de excesso de lodo possa ser completamente suprimida, uma pequena quantidade de lodo deverá ser removida regularmente, devido ao acúmulo de substâncias inorgânicas no reator, que podem causar incrustação nas membranas.

Observa-se que as limpezas de manutenção apresentaram recuperação da permeabilidade que variou de 0 a 46% de eficiência, com valores maiores no início do acompanhamento e menores com o tempo de operação. As limpezas químicas de manutenção aplicam solução aquosa de hipoclorito de sódio com concentração de 200 mg.L^{-1} na linha de permeado aplicando retrolavagens sucessivas, com posterior imersão nessa solução durante 30 a 40 minutos. A recuperação da permeabilidade depende da condição de incrustação em que a membrana se encontra. Este

comportamento pode indicar a necessidade de limpeza química mais rigorosa, como descrito no procedimento da limpeza de recuperação, o qual emprega solução de hipoclorito de sódio mais concentrada (500 a 2000 mg.L⁻¹) e período de imersão maior (6 a 12 horas).

3.3.2.5 Resistência na Unidade-piloto de BRM Fibra Oca

Foi determinada a resistência ao transporte global as resistências referentes à membrana e à torta de filtração. A Tabela 25 apresenta os valores de permeabilidade e resistências à filtração no início e no final dos testes.

Tabela 25 – Permeabilidade e resistência à filtração

Parâmetro	
Permeabilidade hidráulica (174 L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	174
Resistência da membrana (m ⁻¹)	5,7 10 ¹⁴
Permeabilidade Operacional Inicial (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	160
Permeabilidade Operacional Final (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	43
Resistência (torta + bloqueio dos poros + adsorção) Inicial (m ⁻¹)	6,6 10 ¹⁴
Resistência (torta + bloqueio dos poros + adsorção) Final (m ⁻¹)	2,0 10 ¹⁵

Observa-se que a resistência no início dos testes teve um pequeno acréscimo de 5,7 para 6,6 (m⁻¹) referente aos fenômenos de formação de torta, adsorção nos poros e bloqueio dos poros. Com o tempo de operação, e principalmente pelo aumento de SST no interior do reator e conseqüente queda na permeabilidade, como esperado, houve um aumento na resistência ao fluxo para valores na faixa de 2,0 10¹⁵ (m⁻¹). Este aumento na resistência deve-se principalmente pela presença de incrustação referente à acumulação de material na região próxima à superfície da membrana.

3.3.2.6 Fotomicrografias das Membranas de Fibra Oca por MEV

Foram realizadas fotomicrografias nas membranas de fibra oca utilizada da unidade piloto de BRM que operou no teste contínuo com adição de CAP no biorreator. O objetivo das fotomicrografias foi avaliar um possível dano à superfície da membrana em virtude do efeito abrasivo do CAP. As Figuras 62 apresentam fotomicrografias da superfície das membranas antes dos testes e a Figura 63 apresenta fotomicrografias a superfície da membrana após os testes. Para a análise no MEV, com o objetivo de remover depósitos superficiais, as fibras foram tratadas com solução de hipoclorito de sódio e mantidas em ultrasom.

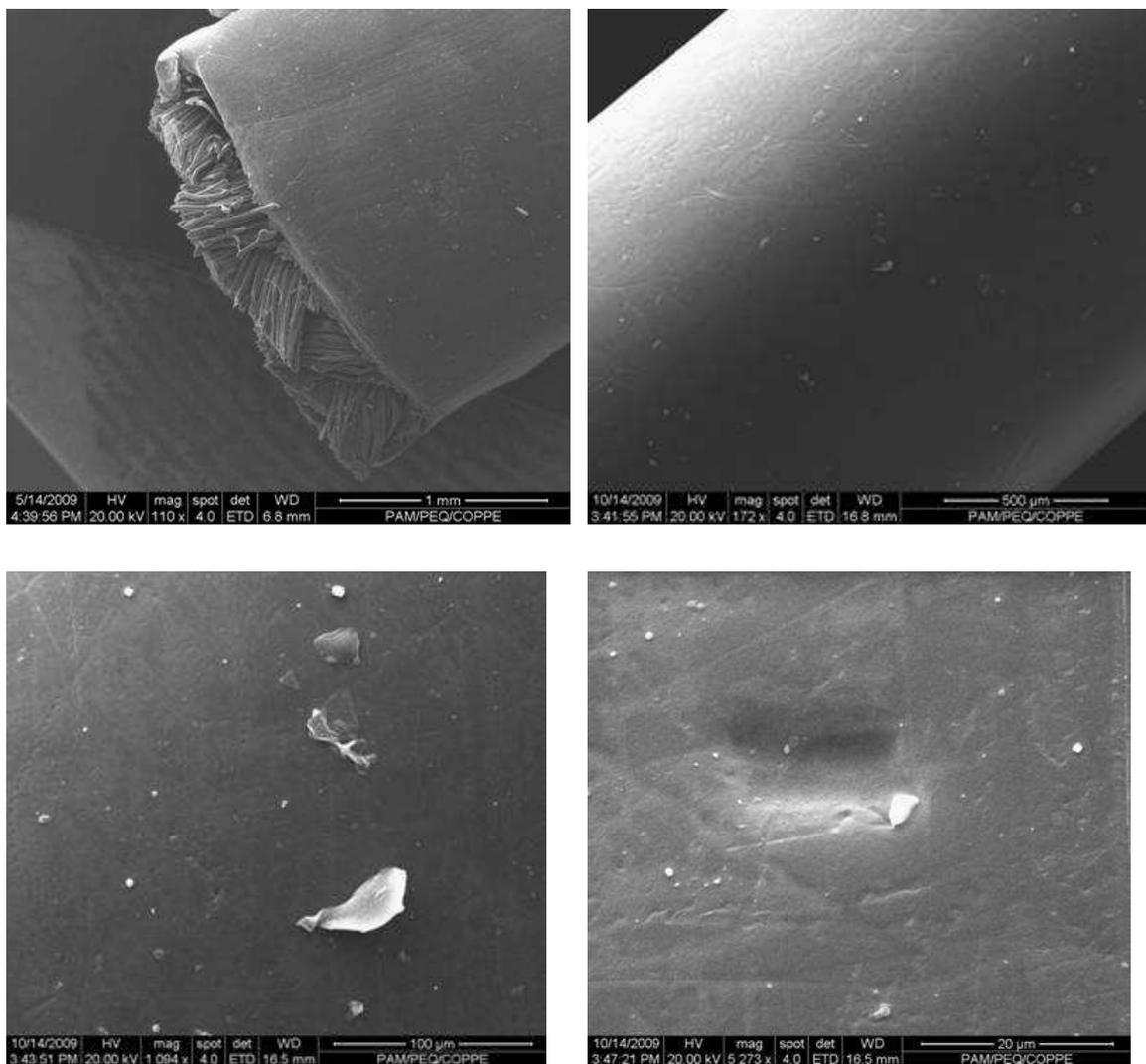


Figura 62: Fotomicrografias da superfície das membranas antes dos testes nas magnitudes de a) 110, b) 170, c) 1000 e d) 5000 vezes.

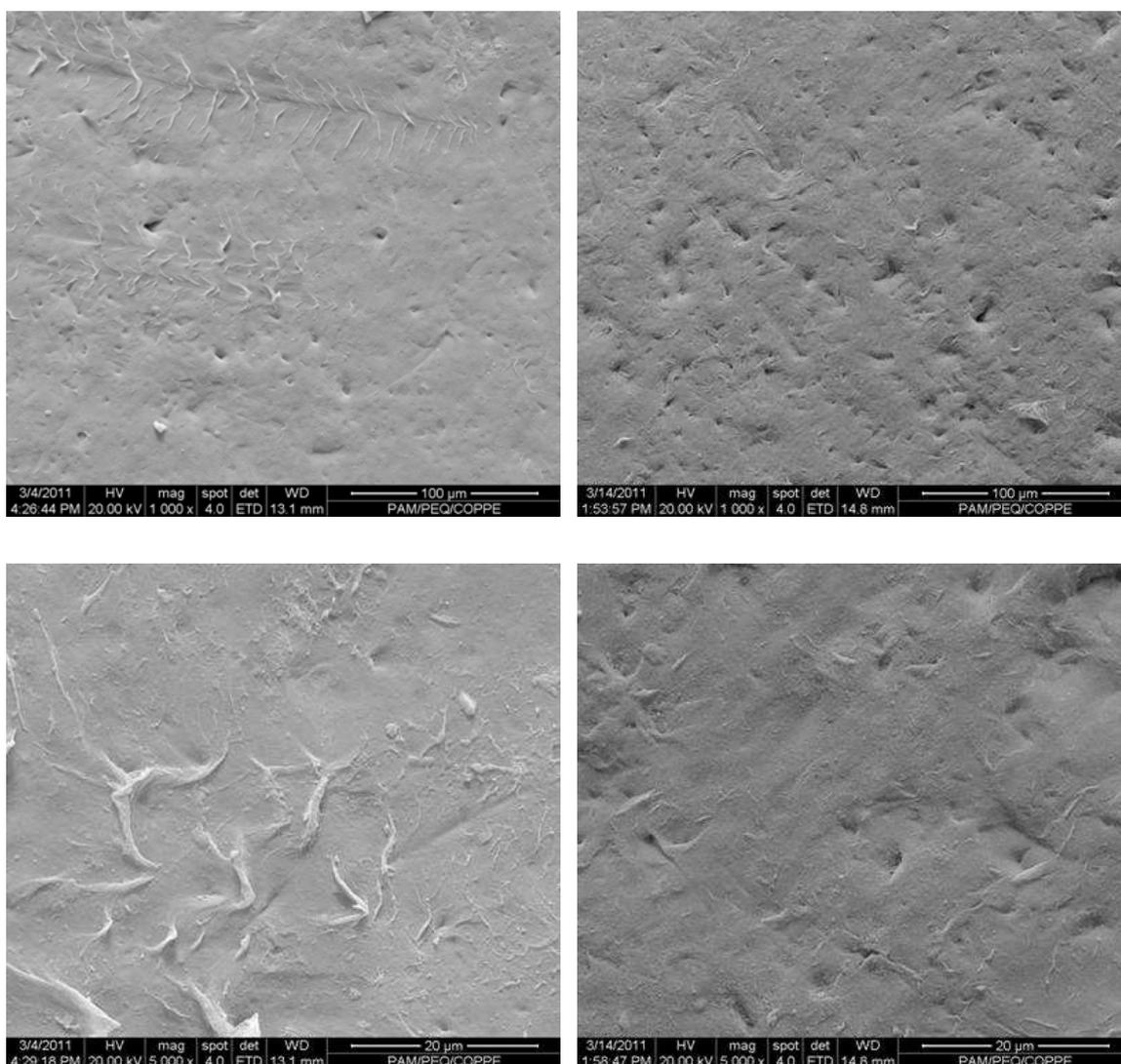


Figura 63: Superfície da membrana de fibra oca após os testes a) b) Após 20 minutos de ultrassom imerso em hipoclorito (1g.L^{-1}) com magnitude de 1000 vezes c) Após 20 minutos de ultrassom com magnitude de 5000 vezes d) Após 20 minutos de ultrassom imerso em hipoclorito (1g.L^{-1}) com magnitude de 5000 vezes.

Analisando as fotomicrografias observa-se que não houve alterações significativas após o uso no BRM, uma vez que a membrana mantém sua integridade. A Figura 64 apresenta a fotomicrografia da superfície da membrana após os testes na magnitude de 5.000 vezes. Observa-se uma cobertura, provavelmente um biofilme, na superfície da membrana. Este biofilme pode atuar como uma proteção ao efeito abrasivo das partículas de CAP.

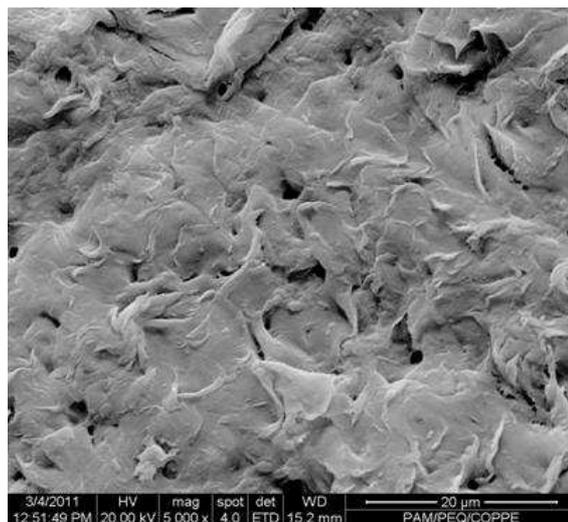


Figura 64: Superfície da membrana de fibra oca após os testes sem tratamento a) com magnitude de 1000 b) com magnitude de 5000 vezes.

3.3.2.7 Ensaio Ecotoxicológicos

O biorreator com membranas foi operado em unidade-piloto sendo alimentado por efluente de refinaria de petróleo durante 120 dias. Inicialmente o reator continha somente lodo biológico e após 60 dias foi adicionado CAP nas concentrações de 2 g.L^{-1} , 4 g.L^{-1} e 6 g.L^{-1} sucessivamente. Foram coletadas amostras para ensaios ecotoxicológicos (agudo e crônico) dos sistemas avaliados.

3.3.2.8 Toxicidade Aguda

Os ensaios ecotoxicológicos agudos foram realizados para avaliar o efeito da adição e concentração de CAP no biorreator com membranas quanto a redução da toxicidade aguda do efluente de refinaria. Os ensaios foram realizados com o microcrustáceo cladócea, *Daphnia similis*, como organismo-teste. A toxicidade aguda foi avaliada com tempo de exposição de 48 horas e os efeitos sobre a mobilidade do organismo-teste como resposta ao ensaio. A Tabela 26 apresenta os resultados dos ensaios ecotoxicológicos de toxicidade aguda com *Daphnia similis* e as respectivas concentrações de CAP no interior do biorreator.

Tabela 26 – Resultado dos ensaios ecotoxicológicos de toxicidade aguda.

Amostra/Parâmetro	BRM	CE(I)50; 48h
Alimentação BRM Kubota (Data 09/12/2010)	Sem CAP	21,89 %
Permeado BRM Kubota (Data 09/12/2010)	Sem CAP	16,37%
Alimentação BRM Kubota (Data 17/12/2010)	CAP (2 g.L ⁻¹)	44,87%
Permeado BRM Kubota (Data 17/12/2010)	CAP (2 g.L ⁻¹)	Não apresentou efeito agudo à <i>D. similis</i> com 100% de mobilidade
Alimentação BRM Kubota (Data 30/12/2010)	CAP (4 g.L ⁻¹)	70,71%
Permeado BRM Kubota (Data 30/12/2010)	CAP (4 g.L ⁻¹)	Não apresentou efeito agudo à <i>D. similis</i> com 100% de mobilidade
Alimentação BRM Kubota (Data 21/01/2011)	CAP (6 g.L ⁻¹)	25,96%
Permeado BRM Kubota (Data 21/01/2011)	CAP (6 g.L ⁻¹)	Não apresentou efeito agudo à <i>D. similis</i> com 85% de mobilidade

Em virtude da tabela de diluição realizada para estes ensaios, as amostras do dia 09/12/2010, alimentação do BRM Kubota e permeado BRM Kubota, estão dentro da mesma faixa de diluição (12,5% a 25%) da solução-teste, ou seja, não há diferença de toxicidade aguda para elas. As amostras da alimentação BRM Kubota apresentaram toxicidade aguda, com concentração de efeito que variou de 20 a 70 %, ou seja, houve imobilidade de 50% dos indivíduos testados em diluições que variaram na faixa de 20 e 70%. A amostra do permeado BRM Kubota do dia 09/12/2010 apresentou toxicidade aguda na diluição de 16%. As amostras de permeado MBR Kubota (17 e 30/12/2010 e 21/01/2011) foram coletadas quando havia 2 g.L⁻¹, 4 g.L⁻¹ e 6 g.L⁻¹ de CAP no interior do reator biorreator.

WIECZOREK *et al.* (2003) avaliaram a toxicidade aguda do efluente de refinaria utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*, exposto a diferentes concentrações das amostras, durante o período de 24 hs e o efeito de sobrevivência como resposta. Os ensaios de toxicidade aguda à *Daphnia similis* com o efluente da refinaria mostraram toxicidade, sendo que o valor médio de CE50 para as análises foi de 88,7%, ou seja, houve mortalidade de 50% dos indivíduos testados numa diluição de 88,7% do efluente.

DAMATO (1997) realizou testes de toxicidade no efluente da Refinaria de Capuava (RECAP) onde houve remoção total de toxicidade aguda para *Daphnia similis* no efluente final. A toxicidade aguda para *D. similis* no efluente da bacia de equalização situou-se entre 0,41% e 1,02%, enquanto no efluente do floteador situou-se entre 1,71% a 4,81%. Esse resultado é semelhante ao encontrado por CHAPMAN (1994), que verificou que os cladóceros possuem elevada sensibilidade a efluentes de refinaria de petróleo.

3.3.2.9 Toxicidade Crônica

Os ensaios ecotoxicológicos crônicos foram realizados para avaliar o efeito da adição e concentração do carvão ativado em pó no biorreator com membranas quanto a redução da toxicidade crônica do efluente de refinaria. Os ensaios foram realizados com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*. A determinação da toxicidade crônica em relação à *C. dubia* foi realizada no Laboratório de Análise Ambiental (Labtox) e seguiu a metodologia descrita em NBR 13.373 (ABNT, 2005). O ensaio consiste na exposição do organismo-teste (*Ceriodaphnia dubia*) às diferentes diluições da amostra, em um sistema semi-estático por um período de 7 a 8 dias avaliando-se a solução teste que causa efeito sobre a reprodução dos organismos, nas condições do ensaio. A Tabela 27 apresenta os resultados dos ensaios ecotoxicológicos de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia* e as respectivas concentrações de CAP no interior do Bioreator.

Tabela 27 – Resultado dos ensaios ecotoxicológicos de toxicidade crônica.

Amostra/Parâmetro		BRM	CENO	CEO	VC (%)
Alimentação	MBR	CAP			
Kubota			12,5	25,0	17,7
(Data 09/12/2010)					

Permeado MBR Kubota (Data 09/12/2010)	Sem CAP	12,5	25,0	17,7
Alimentação MBR Kubota (Data 17/12/2010)	CAP (2 g.L ⁻¹)	12,5	25,0	17,7
Permeado MBR Kubota (Data 17/12/2010)	CAP (2 g.L ⁻¹)	100	>100	-
Alimentação MBR Kubota (Data 30/12/2010)	CAP (4 g.L ⁻¹)	50	100	70,71
Permeado MBR Kubota (Data 30/12/2010)	CAP (4 g.L ⁻¹)	50	100	70,71
Alimentação MBR Kubota (Data 21/01/2011)	CAP (6 g.L ⁻¹)	6,25	12,5	8,8
Permeado MBR Kubota (Data 21/01/2011)	CAP (6 g.L ⁻¹)	50	100	70,71

MACHADO (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT[®]) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico, à redução das toxicidades crônica e aguda residuais. Foram realizados ensaios ecotoxicológicos agudo com peixe utilizando *Danio rerio* como organismo teste (com 48 horas de exposição e resposta pelo efeito sobre a sobrevivência) e crônico, com *Ceriodaphnia dubia* como organismo teste (com 7 a 8 dias de tempo de exposição e resposta pelo efeito sobre a reprodução). O sistema de lodos ativados, com e sem CAP removeram toxicidade aguda, porém o CAP mostrou ter função importante na remoção da toxicidade crônica que somente foi eliminada com a introdução do CAP no tratamento

biológico. A Tabela 28 mostra os valores de DQO, COD e absorvância das amostras que foram submetidas aos ensaios ecotoxicológicos.

Tabela 28 – Valores de DQO, COD e Absorvância em 254 nm das amostras que foram realizadas os ensaios ecotoxicológicos agudo e crônico.

Amostra/Parâmetro	BRM	DQO (mgO₂.L⁻¹)	COD (mg.L⁻¹)	Abs 254nm	Amônia
Alimentação BRM Kubota (Data 09/12/2010)	S/ CAP	225	84	1,10	21
Permeado BRM Kubota (Data 09/12/2010)	S/ CAP	11	16	0,45	0,7
Alimentação BRM Kubota (Data 17/12/2010)	CAP (2 g.L ⁻¹)	286	85	1,19	18
Permeado BRM Kubota (Data 17/12/2010)	CAP (2 g.L ⁻¹)	27	13	0,13	0,8
Alimentação BRM Kubota (Data 30/12/2010)	CAP (4 g.L ⁻¹)	396	84	1,14	9,5
Permeado BRM Kubota (Data 30/12/2010)	CAP (4 g.L ⁻¹)	119	19	0,11	0,9
Alimentação BRM Kubota (Data 21/01/2011)	CAP (6 g.L ⁻¹)	293	80	1,25	30
Permeado BRM Kubota (Data 21/01/2011)	CAP (6 g.L ⁻¹)	68	19	0,15	1,3

Quanto aos resultados de concentração de efeito não observado (CENO), concentração de efeito observado (CEO) e o percentual de valor crônico, observou-se que houve uma redução da toxicidade crônica quando se compara a alimentação com o permeado, mas em relação ao aumento da concentração de CAP, não foi observado o efeito esperado visto que somente a concentração de 2 g.L⁻¹ apresentou remoção de

toxicidade crônica. Analisando os valores médios de DQO, COD e N-NH₃ da Tabela 28, não foi possível estabelecer correlação com os resultados de toxicidade crônica.

3.3 CONCLUSÕES

Nos resultados de fluxo de permeado em função da pressão aplicada na unidade de bancada BRM placa plana conclui-se que:

- 1) A velocidade de escoamento tangencial à superfície da membrana influencia positivamente o fluxo de permeado pela redução da camada de polarização. Por outro lado, o aumento de sólidos biológicos de 3 até 12 g.L⁻¹ afeta negativamente pelo aumento torta de filtração conferindo maior resistência a permeação
- 2) A adição de CAP favorecer o fluxo de permeado em todas as velocidades de escoamento avaliadas (Re de 700 a 2700). As partículas de carvão e o lodo biológico formam uma estrutura integrada que reduz a compressibilidade, além disso, formam uma torta de filtração mista com maior porosidade que fornece um maior fluxo de filtração.
- 3)
- 4) A tecnologia de BRM apresenta alta eficiência de remoção de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal. A adição de CAP no BRM apresentou pequeno acréscimo na remoção de DQO de 80 para 90 % e praticamente nenhum efeito na remoção de COD e N-NH³ que foi justificado pelas baixas dosagens de reposição de CAP de 13 a 39 mg.L⁻¹.
- 5) A adição de CAP no BRM aumentou o fluxo crítico de 33% e 50 % para as concentrações de 2 e 4 g.L⁻¹ no biorreator além de conferir estabilidade operacional. A partir de 6 g.L⁻¹ houve um aumento na concentração da biomassa que afetou negativamente o desempenho de filtração.
- 6) É necessário controlar o crescimento de biomassa de forma a mantê-la constante no bioreator. Operar com menor idade do lodo, maior descarte de lodo e maior reposição de CAP, são favoráveis ao processo de BRM com CAP.
- 7) Não foram observadas alterações significativas da superfície da membrana após o uso no BRM com CAP. A presença de biofilme recobrimdo a superfície da membrana pode atuar como uma proteção ao efeito abrasivo das partículas de CAP.
- 8) A adição de CAP no reator biológico contribuiu para remoção toxicidade aguda e para a redução da toxicidade crônica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O tratamento do efluente de refinaria e o seu reuso em torres de refrigeração hoje é uma realidade dentro da Petrobras. As novas Estações de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) da companhia contemplam a rota tecnológica composta por BRM seguido de filtro de carvão ativado para remoção dos compostos orgânicos refratários.

O efeito de concentração por polarização, inerente do processo de separação por membranas, gera o problema de incrustação nas membranas e queda do fluxo de permeado. Alguns mecanismos para controle de incrustação nas membranas como retrolavagens e relaxação já são aplicados e a redução do fluxo de permeado, normalmente praticado, não é uma opção viável visto que a vazão de efluente de uma refinaria não pode ser reduzida.

Neste estudo, o carvão ativado em pó associado ao BRM mostrou-se uma alternativa viável tecnicamente para controle de incrustações em membranas devido ao efeito no aumento do fluxo crítico. A operação com fluxo de permeado abaixo do fluxo crítico é garantia de estabilidade operacional e aumento no intervalo entre as limpezas químicas.

A concentração de CAP de 2 g.L^{-1} no interior do biorreator apresentou um aumento no fluxo crítico de 24 para $32 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, que representa 33 % de acréscimo e a concentração de 4 g.L^{-1} levou um aumento do fluxo crítico que atingiu o valor de 36 ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), que representa 50% de acréscimo. As partículas de CAP conferem menor compressibilidade e maior porosidade da torta de filtração. As concentrações de 2 e 4 g.L^{-1} de CAP no interior do biorretor representam uma reposição de CAP de apenas 13 mg.L^{-1} e 26 mg.L^{-1} respectivamente. Isto representa um baixo custo referente à dosagem do carvão

As características físico-químicas de carvões ativados foram avaliadas de forma correlacioná-las com o desempenho no processo de adsorção. Definir alguns critérios de seleção de CAP para adição no BRM é fundamental para um bom desempenho do processo. CAP mesoporoso apresentou alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos inerentes do efluente de refinaria.

Por outro lado, a presença de grupos oxigenados de superfície do CAP, caracterizada por infravermelho, DTP e análise elementar, não favoreceram a adsorção dos

compostos orgânicos polares devido à repulsão entre os pares de elétrons dos grupos oxigenados e os compostos orgânicos.

O sinergismo da associação do processo de adsorção e biodegradação apresentaram alta capacidade de remoção de compostos orgânicos, redução da absorvância em 254 nm e redução da toxicidade crônica e aguda. Estes resultados corroboram com a proposta de associar o CAP ao lodo biológico. O CAP atua como um regulador quando ocorre choque de carga visto que remove rapidamente por adsorção, os compostos tóxicos à biomassa, e os disponibiliza lentamente para a solução por dessorção (no equilíbrio). Essa propriedade foi observada pelo aumento a atividade biológica, determinada por respirometria e significa maior estabilidade operacional para os biorreatores.

Os resultados obtidos neste estudo são animadores e sugerem a adição de CAP no BRM como uma alternativa disponível para as unidades de BRM existentes na companhia dosarem CAP tanto de forma contínua quanto emergencial para manter o desempenho do processo de filtração.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação econômica comparativa das rotas de tratamento BRM seguido de filtro de carvão ativado e CAP associado ao BRM.
- Operação do BRM com maior reposição de CAP de forma a avaliar o efeito na qualidade do permeado.
- Avaliar o efeito de baixas concentrações de CAP no BRM, inferiores a 2 g.L^{-1} , no fluxo de permeado e fluxo crítico.
- Investigação da relação entre os sólidos biológicos e CAP na permeabilidade da torta formada sobre a superfície da membrana.
- Investigar o efeito abrasivo do carvão em testes específicos.

REFERÊNCIAS

ABU-SALAH, K., SHELEF, G., LEVANON, D. *et al.*, 1996, "Microbial Degradation of Aromatic and Polyaromatic Toxic Compounds Adsorbed on Powdered Activated Carbon", *Journal of Biotechnology*, v. 51, pp. 265-272.

AMARAL, M. C. S, 2009, *Tratamento de Efluente de Branqueamento de Pasta Celulósica Empregando Sistema de Microfiltração Conjugado com Biorreator de Membrana*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

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

ASSIS, J. C., 2001, *Preservação da Água: Questão de Sobrevivência*. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Publicação do CREA/RJ.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 1990, NB-570: Projeto de Estações de Tratamento de Esgoto Sanitário. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BACCHIN, P., AIMAR, P., FIELD, R. W., 2006, "Critical and Sustainable Fluxes: Theory, Experiments and Applications", *Journal of Membrane Science*, v. 281, n. 1-2, pp. 42-69.

BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. California, USA, John Wiley & Sons, Ltd.

BANSAL, R. C. & GOYAL, M., 2005, *Activated Carbon Adsorption*. Florida, USA, Taylor e Francis Group.

BANSAL, R. C., DONNET, J-B., STOECHLI, F., 1988, *Active Carbon*, New York, Marcel Decker.

BARROS, L. M, 2008, *Estudo da Influência de Compostos Recalcitrantes na Remoção de Matéria Orgânica Biodegradável no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo*, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGN, Natal, RN.

BAUP, S., JAFFRE, C., WOLBERT, D., *et al.*, 2000, "Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch

Experiments”, *Adsorption*, v.6, pp. 219-228.

BESTANI, B., BENDERDOUCHE, N., BENSTAALI, B., *et al.*, 2008, “Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant”, *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 8441-8444

BRAZ, C., ALVES, R., HESSEL, R., 2010, *Águas Brasil - Informativo da Agência Nacional de Águas*, n. 18. Brasília - DF, Brasil, Editora Renascer.

CHANG, I. S., LE-CLECH, P., JEFFERSON, B. *et al.*, 2002, “Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment”, *J. Environ. Eng.*, v. 128, n. 11, pp. 1018-1129.

CHANG, S., WAITE, T. D., FANE, A. G. 2005, “A Simplified Model for Trace Organics Removal by Continuous Flow PAC Adsorption/Submerged membrane Process”, *Journal of Membrane Science*, v. 253, pp. 81-87.

CHAPMAN, P.M., PAINE, M.D., MORAN, T. *et al.*, 1994, “Refinery Water (intake and effluent) Quality: update 1970s With 1990s Toxicity Testing”, *Environ. Toxic. Chem.*, v. 13, pp. 897-909.

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

CONAMA, Resolução nº 357 de 2005.

CONSIDINE, R., DENOYEL, R., PENDLETON, P., 2001, “The Influence of Surface Chemistry on Activated Carbon Adsorption of 2-methylisoborneol from Aqueous Solution”, *Colloids and Surfaces*, v.179, pp. 271–80.

CONTEC. N-1456. 1991, Método Argentométrico. A61

CONTRERAS, E. M., ALBERTARIO M. E., BERTOLA, N. C., *et al.*, 2008, “Modeling Phenol Biodegradation by Activated Sludge Evaluated Through Respirometric Techniques”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, pp. 366–374.

COSTA, F. C., 2002, *Avaliação do Processo de Lodos Ativos e Aplicação de Carvão Ativado para o Tratamento de um Efluente da Indústria Química*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CÔTE, P. S. & MOURATO, R., 2001, "New Developments in Immersed Membranes", *Proceeding of DWWA Membrane Technology Conference & Exhibition*, San Antonio, TX.

CRITTENDEN, J. C., TRUSSELL, R. R., HAND D. W., *et al.*, 2005, *Water Treatment Principles and Design*. New York, John Wiley & Sons.

CROZES, G.F., JACANGELO, J.G., ANSELME, C., *et al.*, 1997, "Impact of Ultrafiltration Operating Conditions on Membrane Irreversible Fouling", *Journal of Membrane Science*, v. 124, n. 01, pp.63-76.

DAMATO, M., 1997, *Estudo da Influência do Nível de Tratamento dos Efluentes de Refinaria de Petróleo na sua Toxicidade, Empregando Diferentes Espécies Indicadoras*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Hidráulica e sanitária, USP, São Paulo, SP, Brasil.

DAMATO, M., SOBRINHO, P. A., MORITA, D., M., 1997, "Determinação da Toxicidade Aguda de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Diversas Etapas de Tratamento para *Daphnia similis*", (I-033), Em: 19º Congresso Brasileiro Engenharia Sanitária e Ambientas, ABES.

DAVIES, W. J., LE, M. S., HEATH, C. R., 1998, "Intensified Activated Sludge Process with Submerged Membrane Microfiltration", *Wat. Sci. Tech.*, v. 38, n. 4-5, pp. 421-428.

DEZOTTI, M. 2003, *Curso de Tratamento de Efluentes*, Escola Piloto Virtual da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

DI TRAPANI, D., CAPODICI, M., COSENZA, A., *et al.*, 2011, "Evaluation of Biomass Activity and Wastewater Characterization in a UCT-MBR Pilot Plant by Means of Respirometric Techniques", *Desalination*, n. 269, pp. 190-197.

DONATI, C., DRIKAS, M., NEWCOMBE, G., 1994, "Microcystin-LR Adsorption by Powdered Activated Carbon", *Water Research*, v. 28, n. 8, pp. 1735-1742.

DOSORETZ, C. & BODDEKER, K., 2004, "Removal of Trace Organics From Water Using a Pumped Bed-Membrane Bioreactor With Powdered Activated Carbon", *Journal of Membrane Science*, v. 239, pp. 81-90.

ECKENFELDER, W. W. J., 2000, *Industrial Water Pollution Control*. 3 ed., New York,

USA, McGraw-Hill.

ECKENFELDER, W. W., 1980, *Principles of Water Quality Management*. 1 ed. Boston, USA, CBI Publishing Company Inc.

FANG, H. H. P., SHI, X., ZHANG, T., 2006, "Effect of Carbon on Fouling of Activated Sludge Filtration", *Desalination*, 189, pp.193-199.

FIELD, R. W. & PEARCE, G. K., 2011, "Critical, Sustainable and Threshold Fluxes for Membrane Filtration with Water Industry Applications", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, pp. 38-44.

FIELD, R. W., WU, D., HOWELL, J. A., GUPTA, B. B., 1995, "Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling", *Journal of Membrane Science*, v. 100. pp. 259 – 272.

FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A, *et al.*, 1999, "Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons", *Carbon*, v. 37, n. 9, pp. 1378–89.

FLORIDO, P. L., 2005, *Estado da Arte da Tecnologia de Adsorção em Carvão Ativado*, Relatório Técnico RT BTA 022/05, CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FLORIDO, P. e SANTIAGO, V. M., 2001, *Tratamento do Efluente da ETDI da REGAP por Ultrafiltração Visando Reuso - Estado da Arte*, Relatório Técnico RT BIO 38/01, CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GAI, X-J & KIM, H-S, 2008, "The Role of Powdered Activated Carbon in Membrane Systems for Water Treatment", *Desalination*, v. 225, pp. 288-300.

GOLIN, D. M, 2007, *Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais*. Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

GOMES, A P. F. & LEÃO M. M. D., 2001, "Tratamento e Reciclagem de Efluentes Líquidos Industriais: Estudo de Caso", *21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES*.

GRAHAM, N. e MARTYN H., 2001, "Minimizing Wastewater Sludge Production by

Use of a Novel Membrane Bioreactor”, *Sustainable Energy Environ. Technol.*, Proc. Asia-Pac. Conf., pp. 135-139.

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

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

GUTIERRÉZ, M., ETXEBARRIA, J., DE LAS FUENTES, L., 2002. “Evaluation of Wastewater Toxicity: Comparative Study Between Microtox and Activated Sludge Oxygen Uptake Inhibition”, *Water Res.*, v. 36, pp. 919-924.

HOFMAN, J. A. M. H., NOIJ, T. H. M., CHIPPWRS, C., 1993, “Removal of Pesticides and Other Organic Micropollutants with Membrane Filtration”, *Water Supply*, v. 11, n. 11, pp. 129-139.

HOLBROOK, R. D., MASSIE, K. A., NOVAK, J. T., 2005, “A Comparison of Membrane Bioreactor and Conventional-Activated-Sludge Mixed Liquor and Biosolids Characteristics”, *Water Environmental Research*, v. 77, pp.323 – 330.

JACANGELO, J. G., DE MARCO, J., OWEN, D. M., *et al.*, 1995, “Selected Process for Removing NOM: An Overview”, *Journal American Water Works Association*, v. 87, n. 1, pp. 64-77.

JAMAL KHAN, S. & VISVANATHAN, C., 2008, “Influence of Mechanical Mixing Intensity on a Biofilm Structure and Permeability in Membrane Bioreactor”, *Desalination*, v. 231, pp. 253-267.

JENKINS, D., RICHARD, M. G., DAIGGER, G.T., 1993, *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming*. 2nd edition. Michigan, Lewis Publishers.

JOP, K.W., ASKEW, A.M., TERRIO, K.F., *et al.*, 1992, “Application of Short-term Chronic Test with *Ceriodaphnia dubia* in Identifying Sources of Toxicity on Industrial Wastewaters”, *Environ. Contam. Toxicol*, v. 49, n. 5, pp. 765-771.

JORDÃO, E.P. & PESSOA, C.A., 1995, *Tratamentos de Esgotos Domésticos*. 3 ed. Rio de Janeiro, ABES.

JUDD, S. J., 1997, "Membrane Bioreactors, MBRI". *Proceedings of 1st Intl. Wtg Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, pp. 7, Cranfield University, Cranfield, UK.

KHAN, M. T., TAKIZAWA, S., LEWANDOWSKI, Z., *et al.*, 2011, "Membrane Fouling Due to Dynamic Particle Size in Aerate Hybrid PAC-MF System", *Journal of Membrane Science*, v. 371, pp. 99-107.

KOURAS, A., ZOUBOULIS, A. I., SAMARA, C., *et al.*, 1995, "Removal of Pesticides from Surface Waters by Combined Physicochemical Process, Part I: Dodine", *Chemosphere*, v. 30, pp. 2307-2315.

KUHN, A, MUNNS, W. R., POUCHER, S., *et al.*, 2000, "Prediction of Population-level Response from Mysid Toxicity Test Data Using Population Modeling Techniques. Environmental Toxicity and Chemistry", *Pensacola*, v. 19, n. 9, pp. 2364-2371.

LACKEY, R.T., "Ecological Risk Analysis", in: MOLAK, V., (ed), *Fundamentals of Risk Analysis and Risk Management*, 496p, Boca Raton: Lewis Publisher, 1997.

LE CLECH, P., JEFFERSON, B., CHANG I. S., *et al.*, 2003, "Critical Flux Determination by the Flux-step Method in a Submerged Membrane Bioreactor", *Journal of Membrane Science*, v. 227, pp. 1-2.

LE-CLECH, P., CHEN, V, FANE, T. A. G., 2006, "Fouling in membrane Bioreactors Used in Wastewater Treatment", *Journal of Membrane Science*, v. 284, pp.17-53.

LEE C. W., BAE S. D., HAN S. W., *et al.*, 2007, "Application of Ultrafiltration Hybrid Membrane Processes for Reuse of Secondary Effluent", *Desalination*, v. 202, pp. 239-246.

LESAGE, N., SPERANDIO, M., CABASSUD, C., 2008, "Study of a Hybrid Process: Adsorption on Activated Carbon/Membrane Bioreactor for The Treatment of an Industrial Wastewater", *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, pp. 303-307.

LI, L., QUINLIVAN, P. A. e KNAPPE, D. R. U., 2002, "Effects of Activated Carbon Surface Chemistry and Pore Structure on the Adsorption of Organic Contaminants from Aqueous Solution", *Carbon*, v. 40, pp. 2085-2100.

LI, P., ZHAO, T-J., ZHOU, J-H, *et al.*, 2005, "Characterization of Carbon Nanofiber

Composites Synthesized by Shaping Process”, *Carbon*, v.43, pp.2701–2710

LI, X., HAI, F. I., NGHIEM, L. D., 2010, “Simultaneous Activated Carbon Adsorption Within a Membrane Bioreactor for an Enhanced Micropollutant Removal”, *Bioresource Technology*, v. 102, pp. 5319-5324.

LI, Y-Z., HE, Y-L., LIU Y-H., *et al.*, 2005, “Comparison of The Filtration Characteristics Between Biological Powdered Activated Carbon Membrane Bioreactors”, *Desalination*, v. 174, pp. 305-314.

LIU, W., HOWELL, J. A., ARNOT, T. C., *et al.*, 2001, “A Novel Extractive Membrane Bioreactor for Treating Biorefractory Organics Pollutants in The Presence of High Concentrations of Inorganics: Application to a Synthetic Acidic Effluent Containing High Concentrations of Chlorophenol and Salt”, *Journal Membrane Science*, v. 181, n. 1, pp. 127-140.

LUBBECKE, S. VOGELPOHL, A. e DEWJANIN, W., 1995, “Wastewater Treatment in a Biological High-performance System with Biomass Concentration”, *Wat. Res.*, v. 29, pp. 793-802.

MACHADO, C. R. de A., 2010, *Avaliação de Processo Lodos Ativado Combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento do Efluente de Refinaria de Petróleo*. Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MANNINA, G., DI BELLA, G., VIVIANI, G., 2010, “Uncertainty Assessment of a Membrane Bioreactor Model Using the GLUE Methodology”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 52, pp. 263-275.

MEDEIROS, V. A., 2004, *Efeito da Salinidade no Processo de Lodos Ativado no Tratamento de um Efluente Industrial Complexo*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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, n. 9, pp. 1207-1216.

MEIER, J., 2010, “Mechanical Influence of PAC Particles on Membrane Processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 360, pp. 404–409.

METCALF & EDDY, 2003, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*.

4 ed. New York, McGraw-Hill.

MORENO-CASTILLA, C., 2004, Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials, *Carbon*, v. 42, n. 1, pp. 83-94.

MUNZ, G., GORI, G., MORI, G., *et al.*, 2007, "Powdered Activated Carbon and Membrane Bioreactors (MBR-PAC) for Tannery Wastewater Treatment: Long term Effect on Biological and Filtration Process Performances", *Desalination*, v. 207, pp. 349-360.

MURAKAMI, T., USUI, J., TAKAMURA, K. *et al.*, 1999, "Application of Immersed Type Membrane Separation". In *Proceedings of. IWA Conf. Membrane Technology in Environmental Management*, 256-262.

NG, S. L., SENG, C. E., LIM, P. E., 2009, "Quantification of Bioregeneration of Activated Carbon and Activated Rice Husk Loaded with Phenolic Compounds", *Chemosphere*, v. 75, pp. 1392-1400.

OKADA, M. MORINAGA, H. NISHIJIMA, W., 2000, "Activated Carbon as a Better Habitat for Water and Wastewater Treatment Microorganisms", *Water Science Technology*, v. 42, n. 12, pp. 149-154

OMER, S., YAKI, S., AILING, H., *et al.*, 2008, "Effect of PAC Addition Process for Drinking Water Treatment", *Separation Purification Technology*, v. 58, pp. 320-327.

ONG, S.A., LIM, P.E., SENG, C.E., 2003, Effects of Adsorbents and Copper (II) on Activated Sludge Microorganisms and Sequencing Batch Reactor Treatment Process, *J. Hazard. Matter*, v. 103, pp. 263-277.

OROZCO, A. M. F., CONTRERAS E. M., , N.E. ZARITZKY, N. E, 2010, "Dynamic Response of Combined Activated Sludge-powdered Activated Carbon Batch Systems", *Chemical Engineering Journal*, v. 57, pp. 331–338.

ORSHANSKY, F. & NARKIS, N., 1997, "Characteristics of Organics Removal by PACT Simultaneous Adsorption and Biodegradation", *Wat. Res.*, v. 31, n. 3, pp. 391-398.

PARK, H., CHOO, K. H., LEE, C. H., 1999, "Flux Enhancement with Powdered Activated Carbon Addition in The Membrane Anaerobic Bioreactor", *Sep. Sci. and Tech.*, v. 34, pp. 2781-2792.

PASSÉ-COUTRIN, N., ALTENOR, S., COSSEMENT, D., 2008, "Comparison of Parameters Calculated from the BET and Freundlich Isotherms Obtained by Nitrogen Adsorption on Activated Carbons: A new method for Calculating the Specific Surface Area", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, n. 1-3, pp. 517-522.

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.

PASTOR-VILLEGAS, J., RODRIGUEZ, J. M. M., PASTOR-VALLEA, J. F., 2007, "Changes in Commercial Wood Charcoals by Thermal Treatment", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 80, n. 2, pp. 507-514.

PASTOR-VILLEGAS, J., RODRIGUEZ, J.M. M., PASTOR-VALLEA, J. F., 2010, "Adsorption-desorption of Water Vapour on Chars Prepared from Commercial Wood Charcoals, in Relation to the Chemical Composition, Surface Chemistry and Pore Structure", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, n. 2, pp. 124-133.

PERUZZO, L. C., 2003, *Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

PIRBAZARI, M., RAVINDRAN, V., BADRIYHA, B. N., KIM, S. H., 1996, "Hybrid Membrane Filtration Process for Leachate Treatment", *Water Res.*, v. 30, pp. 2691–2706.

RAMÓN, M. V. L., STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M., *et al.*, 1999, "On the Characterization of Acid and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques", *Carbon*, v. 37, pp.1215–1221.

REINOSO, F. R., SÁBIO, M. M.; 1998, "Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons", *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76, pp. 271–294.

REMY, M., MAREL, P., ZWIJNENBURG, A., *et al.*, 2009, "Low Dose Powdered Activated Carbon Addition at High Sludge", *Water Research*, v.43, pp. 345-350.

REMY, M., POTIER, V., TEMMINK, H., *et al.*, 2010, "Why low Powdered Activated Carbon Addition Reduces Membrane Fouling in MBRs", *Water Research*, v. 44, pp. 861-867.

RICARDO, B., 2005, *Água o Risco da Escassez*, Almanaque Brasil Socioambiental, Curitiba, Brasil, Livraria Arte &Letra.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., E SING, K., 1999, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications*. New York, Academic Press.

RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, USA, John Wiley & Sons.

RYGAARD, C., 2003, *Consumo Excessivo, Poluição e Crescimento Demográfico na Terra Ameaçam Esgotar as Reservas de Água Doce do Planeta*, *Informativo Bimestral do Instituto Ecológico Aqualung*, n. 50 (Agosto).

SANTIAGO, V. M.J., 2006, "MBR – Divisor de águas no Tratamento de Efluentes", *Petro & Química*, n. 284, pp. 37-38.

SATYAWALI, Y. & BALAKRISHNAN, M., 2009, "Effect of PAC on Sludge Properties in MBR Treating High Strength Wastewater", *Water Research*, v. 43, pp. 1577

SATYAWALI, Y. & BALAKRISHNAN, M., 2009, "Effect of PAC on Sludge Properties in MBR Treating High Strength Wastewater", *Water Research*, v. 43, pp. 1577-1588.A139

SCHULTZ J. R. & KEINATH, T. M., 1984, "Powdered Activated Carbon Treatment Process Mechanisms", *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 56, pp. 143-151.

SEO, G.T. & OHGAKI, S., 2001, "Evaluation of Refractory Organic Removal in Combined Biological Powdered Activated Carbon – Microfiltration for Advanced Wastewater Treatment", *Wat. Sci. and Techn.*, v. 43, n. 11, pp. 67-74.

SHER, M. I., ARBUCKLE, B., SHEN, Z., 2000, "Oxygen Uptake Rate Inhibition with PACT Sludge", *Journal of Hazardous Materials*, B73, pp. 129-142.

SILVA, M. J. M, 2009, *Análise Paramétrica da Carga e Descarga de Gás Natural*

Adsorvido Utilizando uma Formulação Global. Dissertação de M. Sc., PGMEC/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

SILVA, M. K., 2009, *Biorreatores com Membranas: uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/ UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

SLEIJKO, F. L. 1985, *Adsorption Technology, A Step-by-Step Approach to Process, Evaluation and Application*. New York, Marcel Dekker Inc.

SPANJERS, H., VANROLLEGHEM, P., OLSSON, G., *et al.*, 1996, "Respirometry in Control of the Activated Sludge Process", *Water Sci. Techn.*, v. 34, n. 3-4, pp. 117-126 Scientific and Technical Report, IWA Publishing.

SPANJERS, H., VANROLLEGHEM, P., OLSSON, G., *et al.*, 1998, Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles, Scientific and Technical Report n. 7, IWA Publishing, ISBN: 1 900222 04 3.

STACHIW, R. 2005, *Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Compostos Orgânicos em Xisto Retornado*. Exame de Qualificação, UTFPR, Curitiba, PR, Brasil.

SUZUKI, T., WATANABLE Y., OZAWA, G., *et al.*, 1998, Removal of soluble Organics and Manganese by an Hybrid MF Hollow Fiber Membrane System, *Desalination*, v. 117, n. 91-3 pp. 119-129.

TANCREDI, N., MEDERO, N., MÖLLER, F., *et al.*, 2004, Phenol Adsorption onto Powdered and Granular Activated Carbon, Prepared from Eucalyptus Wood, *Journal of Colloid and Interface Science* , v. 279, pp. 357–363.

TONELLI, T., KROLL, S., "Technologies of Microfiltration – The New Generation", *58^o Annual Meeting of International Conference of Water*, Pennsylvania, 1997.

TORRES, A. P. e SANTIAGO, V. M., 2006, "Biorreatores a Membrana (MBR) - Tratamento Avançado de Efluente de Refinaria", *Petro & Química*, n. 284, pp. 56-64.

TORRES, A. P. T., Santiago, V. Suhett, R., *et al.*, 2005, "Redução da Toxicidade Crônica nos Efluentes de Refinaria", Em: *Tratamentos Avançados de Efluentes Hidricos - PROAMB 5*, n.7, Rio de Janeiro, Publicação Interna Petrobras.

TROUVE, E. U. V. e MANEM, J., 1994, "Treatment of Municipal Wastewater by a Membrane Bioreactor: Results of a Semi-industrial Pilot-scale Study", *Wat. Sci. Tech.*, v. 30 n. 4 pp. 151-157.

UEDA T., HATA, K., KIKUOKA, Y., *et al.*, 1997, "Effects of Aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor", *Wat. Res.*, v. 31. n. 3. pp. 489-494.

VAN DER MAREL, P. ZWIJNENBURG, A. KEMPERMAN, A. *et al.*, 2009, "An Improved Flux-step Method to Determine The Critical Flux and The Critical Flux for Irreversibility in a membrane Bioreactor", *J. Mem. Sci.*, n. 332, pp.24–29

VEIGA, L. F., 2010, *Avaliação de Risco Ecológico dos Descartes da Atividade de Perfuração de Poços de óleo e Gás em Ambientes Marinhos*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

VIERO A. F., TORRES, A. P., SANT'ANNA, G. L., *et al.*, 2007, "Uso de Biorreator com Membranas Submersas no Tratamento de Efluentes de Refinaria", *VI Congresso Ibero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membrana*, Campina Grande, PB, Brasil.

VIERO, A. F., 2006, *Avaliação do Desempenho de um Biorreator com Membranas Submersas para Tratamento de Efluente*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VIERO. A. F., MELO, T. M., TORRES, A. P. R., *et al.*, 2008, "The Effects of Long-term Feeding of High Organic Loading in a Submerged Membrane Bioreactor Treating Oil Refinery Wastewater", *Journal of Membrane Science*, v. 319, pp. 223-230

VIGNES, W. S., CHAUDHARY, D., NGO H. S., 2003, "Application of a PAC-Membrane Hybrid System for Removal of Organics from Secondary Sewage Effluent: Experimental and Modeling", *Sep. Sci. Technol.*, v. 38, n. 10, pp. 2183-2199.

VON SPERLING, M. V., 2000, *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Efluentes*, . Tese de Doutorado, DESA/UFMG, Minas Gerais, Brasil.

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

- WEBER, W.J. & SMITH, J.M., 1987, "Simulation and Design Models for Adsorption Processes", *Environ Sci Technol*, v. 21, n.11, pp. 1040-1050.
- WETZEL, R. G., 1983, *Limnology*. 2 ed., 767pp. Philadelphia, USA, Saunders.
- WIECZOREK, A., ANGELIS, D. F., KATAOKA, A. P. A. G., *et al.*, 2003, Qualidade da Água do Rio Atibaia a Jusante e a Montante da Refinaria REPLAN/Petrobras, 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, RJ.
- XIANG, J. G., KIM, H. S., 2008, "The Role of Powdered Activated Carbon in Enhancing The Performance of Membrane Systems for Water Treatment", *Desalination*, 225, pp. 288-300.
- YANG, W., CICEK, N., ILG, J., 2006, "State-of-the-Art of Membrane Bioreactors: Worldwide Research and Commercial Applications in North America", *Journal of Membrane Science*, v. 270, pp. 201 – 211.
- YATES, J., 2000, "Membrane Process Systems are Establishing a Significant Position for the Treatment of Both Municipal and Industrial Wastewater", *MB Technology*, pp. 151-160.
- YING, Z. & PING, G., 2006, "Effect of Powdered Activated Carbon Dosage on Retarding Membrane Fouling in MBR", *Separation and Purification Technology*, v. 52, pp. 154-160.
- YOKOMIZO, J., 1994, "Ultrafiltration Membrane Technology for Regeneration of Building Wastewater for Reuse", *Desalination*, v. 98, pp. 319-326.
- ZHAO, P., TAKIZAWA, S., KATAYAMA H., *et al.*, 2005, "Factors Causing Cake Fouling in PAC-MF (Powdered Activated Carbon-Microfiltration) Water Treatment Systems", *Water Science Technology*, v. 51, n. 6-7 pp. 231-240.