



AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PROCESSO PACT® NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA

Alexandre Ornellas do Valle

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc
Prof. Lídia Yokoyama, D. Sc

Fevereiro de 2008

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PROCESSO PACT® NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA

Alexandre Ornellas do Valle

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado por:

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Daniele Maia Bila, D.Sc.

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, M.Sc.

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Lídia Yokoyama, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Fevereiro de 2008

VALLE, ALEXANDRE ORNELLAS.

Avaliação Preliminar do Processo PACT® no Tratamento de Efluente de Refinaria / Alexandre Ornellas do Valle.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

XI, 52p. 29,7 cm

(Projeto final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2008.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos e Lídia Yokoyama

1. Tratamento de Efluentes

2. Lodos Ativados

3. Carvão Ativado

4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ)

5. Juacyara Carbonelli Campos e Lídia Yokoyama

I. Título: Avaliação Preliminar do Processo PACT® no Tratamento de Efluente de Refinaria

A Deus por estar comigo em todos os momentos
e à minha família pelo apoio

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha gratidão a várias pessoas que acompanharam a elaboração deste trabalho.

Às minhas orientadoras, Prof.(as) Juacyara Carbonelli Campos (DPI-EQ/UFRJ) e Lídia Yokoyama pela amizade e por toda ajuda dada durante o trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Águas e Efluentes Industriais (EQ/UFRJ) pelo companheirismo e compreensão em momentos difíceis.

Ao amigo André Lopes por todo apoio e atenção disponibilizado durante o trabalho.

Ao CENPES pelo fornecimento dos diferentes tipos de carvão ativado utilizado no trabalho, e particularmente, à Priscilla Florido pelas informações cedidas.

Aos responsáveis pelo fornecimento dos efluentes utilizados durante o trabalho, os senhores Hudson e Fernando.

Finalmente, aos meus Pais e meus irmãos, pelo apoio e compreensão.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AValiação PRELIMINAR DO PROCESSO PACT® NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA.

Alexandre Ornellas do Valle

Fevereiro, 2008

Orientadores: Prof(a) Juacyara Carbonelli Campos,
Prof(a) Lídia Yokoyama,

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de carvão ativado em pó (CAP) no processo de tratamento de lodos ativados. O afluente envolvido no presente estudo refere-se ao rejeito líquido gerado por todos os processos na Refinaria Duque de Caxias – PETROBRAS S.A e que tem por destino o tratamento em lagoas aeradas.

Foram avaliadas oito diferentes tipos de CAPs neste trabalho. Para tal estudo, foram montados dois diferentes reatores para cada tipo de carvão ativado em pó. No primeiro, o reator era preenchido com o afluente, lodo e carvão a uma concentração de 1g/L (reator ELC) enquanto que no segundo, adicionou-se somente o afluente e o carvão na mesma concentração que o primeiro (reator EC). Os reatores foram montados em bécheres de 1 (um) litro de capacidade. Um reator Controle, contendo lodo ativado e efluente, foi operado simultaneamente.

Para avaliar o desempenho dos carvões ativados na remoção de compostos presentes no afluente, analisou-se o percentual remanescente da DQO na mistura. Os melhores resultados foram obtidos para os reatores ELC5 e ELC6, os quais continham CAPs das marcas Brasilac e Carbomafra respectivamente, atingindo remoções totais de DQO de 45,6 % e 47,4%.

SUMÁRIO

Capítulo I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 – A UNIDADE INDUSTRIAL GERADORA DO AFLUENTE.....	4
II.2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	10
II.2.1 – Processo de lodos ativados.....	10
II.2.2 - Aeração.....	12
II.2.3 – Características do floco biológico.....	12
II.2.4 – Parâmetros utilizados no controle operacional.....	14
II.2.5 – Variantes do processo.....	17
II.2.5.1 – Lodos ativados convencional.....	18
II.2.5.2 – Aeração prolongada (Fluxo contínuo).....	18
II.2.5.3 – Fluxo intermitente (Batelada).....	19
II.3 – ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	20
II.3.1 – Aplicações de Carvão Ativado em Pó (CAP) no Tratamento de Águas Residuárias.....	22
Capítulo III – MATERIAIS E MÉTODOS	23
III.1 – O AFLUENTE UTILIZADO.....	23
III.2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	23
III.2.1 – Descrição da Unidade Experimental.....	23
III.2.2 – Aclimação do Lodo Biológico.....	23
III.3 – TRATAMENTO BIOLÓGICO AUXILIADO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (“PACT” – POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT).....	25
III.3.1 – Carvão Utilizado nos Experimentos.....	25
III.3.3 – Ensaios de Adsorção com CAP.....	26
III.3.4 - Ensaios com o Processo PACT®.....	28
III.4 – MÉTODOS, CONTROLES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	28
III.4.1 – Parâmetros Importantes.....	28
III.4.1.1 - Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	29
III.4.1.2 – Nitrogênio Amoniacal.....	29
III.4.1.3 – Cloreto.....	29
III.4.1.5 – Oxigênio dissolvido (O.D).....	29
III.4.1.6 - Temperatura (T).....	30
III.4.1.7 – Sólidos em Suspensão Totais e Voláteis (SST e SSV).....	30
III.4.1.8 - Índice Volumétrico de lodo (IVL).....	31
Capítulo IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
IV.1 – CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	32
IV.2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	32
IV.2.1 – Aclimação do lodo biológico.....	32
IV.2.2 - Determinação do Tempo de Retenção Hidráulico (TRH).....	33
IV.2.3 - Determinação de Sólidos Suspensos Totais e Voláteis – SST e SSV.....	34
IV.2.4 - Determinação do Índice Volumétrico do Lodo - IVL.....	35
IV.3 – TRATAMENTO BIOLÓGICO AUXILIADO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ.....	35
IV.3.1 - Determinação das amostras de carvão com melhor remoção de DQO.....	35

Capítulo V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1 - Evolução do volume de uso da água ao longo dos anos.	2
Figura II. 1 - Vista aérea da REDUC.	4
Figura II. 2 - Esquema simplificado do uso de água na REDUC.	7
Figura II. 3 - Esquema simplificado do processo de lodos ativados.	11
Figura II. 4 - Seqüência das etapas envolvidas em um reator biológico.	11
Figura II. 5 - Esquema de um floco de lodo ativado.	14
Figura II. 6 - Principais parâmetros utilizados no controle operacional.	15
Figura II. 7 - Redução da DBO5 em função da taxa de aplicação ao lodo e sua correspondência com o excesso e a idade do mesmo, segundo dados operacionais.	17
Figura III. 1 - Afluente da Refinaria Duque de Caxias (REDUC).	23
Figura III. 2 - Aeração do lodo ativado na aclimatação.	24
Figura III. 3 - Tipos de carvão ativado utilizado no processo biológico.	26
Figura III. 4 - Uso de CAP na adsorção de compostos recalcitrantes (EC).	27
Figura III. 5 - Processo de decantação de CAP após adsorção dos compostos (EC).	27
Figura III. 6 - Uso do CAP no processo de lodo ativado (ELC).	28
Figura IV. 1 - Decantação do lodo ativado no processo de aclimatação.	33
Figura IV. 2 - Perfil da DQO no reator Efluente-Lodo-Carvão (ELC).	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. 1 - Distribuição da água na Terra.....	1
Tabela II. 1 - Capacidade e utilização das refinarias da Petrobrás.....	5
Tabela II. 2 - Uso da água dentro da REDUC.	8
Tabela II. 3 - Geração de efluentes nas refinarias da Petrobras em 2004.	9
Tabela II. 4 - Saídas de materiais no processo de dessalinização em refinação.	10
Tabela II. 5 - Faixa de valores para os parâmetros de controle operacional.....	16
Tabela II. 6 - Faixa de valores do Índice Volumétrico do Lodo (IVL).	16
Tabela II. 7 - Classificação dos sistemas quanto a idade do lodo.....	18
Tabela III. 1 - Relação dos tipos de carvão analisados e as identificações utilizadas.	25
Tabela IV. 1 - Resultados das análises de caracterização do efluente REDUC.	32
Tabela IV. 2 - Resultados das análises de SST e SSV.....	34
Tabela IV. 3 - Relação SSV/SSV no período de operação.	35
Tabela IV. 4 - Resultados das análises do IVL.....	35
Tabela IV. 5 - Resultado da análise da DQO para todos os tipos de reatores ELC.	36
Tabela IV. 6 - Resultado da análise da DQO para todos os tipos de reatores EC.	37

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área da Superfície de Decantação
Bunker	Diesel Marítimo
CA	Capacidade de Aeração
COe	Carga Orgânica de entrada
COs	Cargas Orgânicas de saída
CAP	Carvão Ativado em Pó
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBOe	Valor da DBO na entrada
DBOs	Valor da DBO na saída
EC	Reator alimentado com Efluente e Carvão
ELC	Reator alimentado com Efluente, Lodo e Carvão
ETDI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
F/M	Relação Alimento/Microorganismo
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
ICA	Índice de Consumo de Água
IL	Idade do Lodo
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
Mbpd	Unidade: Mil barris por dia
MS	Massa de Lodo Seca
OD	Oxigênio Dissolvido
PACT®	Powdered Activated Carbon Treatment

pH	Potencial de Hidrogênio
QAV	Querosene de Aviação
Qdle	Vazão de descarte de lodo em excesso
Qe	Vazão de entrada
Qr	Vazão de retorno de lodo
Qs	Vazão de saída
RACE	Rede de Águas para Controle de Emergências
REDUC	Refinaria de Duque de Caxias – RJ
RS	Resíduo Sedimentável no tanque de aeração
SSRL	Sólidos em Suspensão no Retorno de Lodo
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSTA	Sólidos em Suspensão no Tanque de Aeração
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
T	Temperatura
TO	Taxa de Oxigenação
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
Va	Velocidade ascensional no decantador
VSZ	Velocidade de Sedimentação Zonal
U-SAO 1341 e 1570	Unidades separadoras de água e óleo

Capítulo I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Durante milênios a água foi considerada um elemento inesgotável e de qualidade satisfatória para suprir as necessidades da humanidade, uma percepção bastante razoável em um mundo que até então desenvolvia atividades basicamente agrícolas, permitindo ao próprio meio a assimilação e o tratamento da poluição causada pelo homem.

O novo século traz crise de falta de água e o homem precisa discutir o futuro da água e da vida. A abundância do elemento líquido causa uma falsa sensação de recurso inesgotável. Pelas contas dos especialistas, 95,1% da água do planeta é salgada, sendo imprópria para consumo humano. Dos 4,9% que sobram, 4,7% estão na forma de geleiras ou em regiões de difícil acesso e somente os 0,147% restantes estão aptos para o consumo em lagos, nascentes e em lençóis subterrâneos (RAINHO, 1999 apud LEMES, 2007; GALETI, 1983). A Tabela I.1 exibe a distribuição da água no planeta em função de seu estado físico e características.

Tabela I. 1 - Distribuição da água na Terra.

RESERVATÓRIO	VOLUME (103 Km ³)	% DO VOLUME TOTAL	% DO VOLUME DE ÁGUA DOCE
Oceanos	1.338.000,0	96,5379	
Subsolo – Água Doce	10.530,0	0,7597	30,0607
Subsolo – Água Salgada	12.870,0	0,9286	
Umidade do solo	16,50	0,0012	0,0471
Áreas congeladas	24.064,0	1,7362	68,6971
Solos congelados	300,0	0,0216	0,8564
Lagos – Água Doce	91,0	0,0066	0,2598
Lagos – Água Salgada	85,40	0,0062	
Pântanos	11,50	0,0008	0,0328
Rios	2,10	0,0002	0,0061
Biomassa	1,10	0,0001	0,0032
Vapor d'água na atmosfera	12,90	0,0009	0,0368
Armazenamento total de água salgada	1.350.955,40	97,4726	
Armazenamento total de água doce	35.029,10	2,5274	100,0
Armazenamento total de água	1.385.984,50	100,0	

Fonte: Adaptado de SHIKLOMANOV, apud Lemes (2007).

A idéia de que o Brasil possui uma posição confortável por apresentar uma média anual de 36000 m³ de água por habitante, é uma falsa impressão. A começar pelo fato de que 80% dessa água está na Amazônia, onde vivem apenas 5% da população brasileira. Já o Nordeste, por exemplo, com quase 1/3 de nossa população, tem apenas 3,3% das disponibilidades hídricas do país (RAINHO, 1999; NOGUEIRA, 1999 apud LEMES, 2007).

Na Figura I.1, pode ser observada a evolução da utilização de volume de água pelo homem. Enquanto, no início do século XX, esse volume era de aproximadamente 580 km³/ano, ao final do mesmo século, esse valor chegou a cerca de 4.000 km³/ano, o que representou um aumento aproximado de sete vezes sobre o valor inicial. No mesmo período, a população aumentou de 2 bilhões para 6 bilhões de habitantes aproximadamente, ou seja, enquanto a

população na Terra aumentou 3 vezes durante o século XX, o volume de água utilizado aumentou sete vezes (LEMES, 2007).

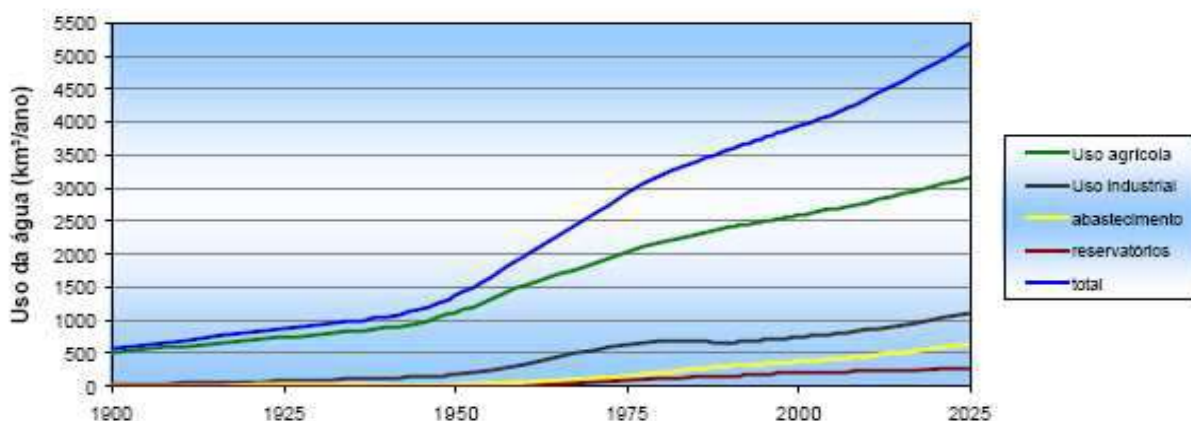


Figura I. 1 - Evolução do volume de uso da água ao longo dos anos.
Fonte: Adaptado de SHIKLOMANOV *apud* Lemes (2007).

Nos últimos anos a poluição das águas afetou significativamente a saúde pública. Segundo a ONU, o saldo é de 5,3 milhões de vítimas nos países em desenvolvimento, não entrando nesta contagem, os problemas mais simples de saúde, que acabam acarretando em problemas mais graves (RAINHO, 1999 *apud* LEMES, 2007).

As principais fontes de contaminação dos recursos hídricos são:

- ✓ Esgotos lançados sem tratamento;
- ✓ Aterros sanitários;
- ✓ Os defensivos agrícolas;
- ✓ Os produtos químicos utilizados nos garimpos.

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, a nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em uma operação um pouco mais sofisticada e em maiores consumos de energia elétrica (VON SPERLING, 1997).

O objetivo do processo de lodos ativados é remover a matéria orgânica solúvel e em suspensão presente nos efluentes e converter esse material em flocos microbianos para enfim, serem separados da mistura pelo método gravitacional. Diferentes modificações ou variantes neste processo tem sido desenvolvido desde o experimento original de Arden e Lockett em 1914 (ECKENFELDER, 1989).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de carvão ativado em pó (CAP) na etapa de tratamento biológico, na degradação de matéria orgânica biodegradável. Associado a isso, espera-se obter melhoria na estabilidade do processo, que pode ser vantajoso para o tratamento de um efluente complexo e de características variáveis, como no caso de um efluente de refinaria de petróleo.

Como objetivos específicos para o trabalho, destacamos:

- Avaliação dos CAPs que apresentam o melhor desempenho;
- Determinação do Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) mais adequado;
- Análise a contribuição do carvão ativado no processo de lodos ativados.

Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – A UNIDADE INDUSTRIAL GERADORA DO AFLUENTE

A refinaria Duque de Caxias encontra-se, na estrutura organizacional da Petrobras, inserida na diretoria de Abastecimento, e é uma das treze unidades de negócio (UN) do refino. Localizada no Estado do Rio de Janeiro, dentro do município de Duque de Caxias, a REDUC tem seus limites ao sul com o rio Iguaçú, ao norte com o bairro de Campos Elíseos, a oeste com a rodovia Washington Luis e a sudeste com a Baía de Guanabara (Figura II.1). Seu terreno é de topografia plana próximo ao nível do mar, e originalmente era coberto por vegetação de manguezal.



Figura II. 1 - Vista aérea da REDUC.

Fonte: Google Earth.

Inaugurada em 20 de janeiro de 1961, contava com apenas seis unidades e a casa de força. A REDUC foi concebida com o objetivo de abastecer com combustíveis os estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e parte de Minas Gerais. No início da década de 70, recebeu a primeira planta de lubrificantes. Em 1979 já funcionava o segundo conjunto de lubrificantes e parafinas, acrescentando seis novas unidades. Na década de 80, recebeu grandes investimentos para a chegada do gás natural e nos anos 90 foram instaladas unidades com foco na qualidade e diversificação dos produtos e visando a proteção ao meio-ambiente. Atualmente a refinaria encontra-se em

plena expansão de seu parque industrial. A instalação de novas plantas industriais, na busca de maior valor agregado para seus produtos, representará também um aumento na demanda de água, com acréscimo nas captações no rio Guandu. De tal forma, que a vazão atualmente captada neste corpo hídrico, que gira em torno de 0,350 m³/s, deverá estar próxima a 0,700 m³/s em 2010 e a 0,950 m³/s a partir de 2013, permanecendo constante a partir daí (LEMES, 2007).

Como resultado do processo de modernização contínua, a REDUC é atualmente a mais completa refinaria do sistema Petrobrás, responsável pelo abastecimento de 80% do mercado brasileiro com lubrificantes e de 20% deste mercado com parafinas. Comercializa 54 produtos, entre eles lubrificantes, gasolinas, óleo diesel, QAV, GLP, bunker e nafta petroquímica (LEMES, 2007).

A REDUC ocupa hoje a terceira posição dentro da Petrobrás em volume de petróleo processado, com 242 mbpd e trabalhando com 100% de utilização de sua planta como observado na tabela II.1.

Com um faturamento anual próximo aos US\$ 3 bilhões, recolhe cerca de R\$ 1,2 bilhão/ano em impostos, ocupando papel de destaque na economia do estado do Rio de Janeiro (LEMES, 2007).

Tabela II. 1 - Capacidade e utilização das refinarias da Petrobrás.

REFINARIAS	CAPACIDADE INSTALADA (mbpd)	VOLUME PROCESSADO (mbpd)	UTILIZAÇÃO (%)
Paulínia – Replan (SP)	365	320	88
Landulpho Alves – Relan (Ba)	323	249	77
Duque de Caxias – Reduc (RJ)	242	242	100
Henrique Lage – Revap (SP)	251	241	96
Alberto Pasqualini – Refap (SC)	189	116	61
Pres. Getúlio Vargas – Repar (PR)	189	186	98
Pres. Bernardes – RPBC (SP)	170	157	92
Gabriel Passos – Regap (MG)	151	131	87
Manaus – Reman AM	46	44	96
Capuava – Recap (SP)	53	35	66
Fortaleza – Lubnor (CE)	6	5	83
Gualberto Villarolel - Bolívia	40	24	60
Ricardo Eliçabe - Argentina	31	26	84
Guilherme Elder Bell - Bolívia	20	16	80
São Lourenzo – Argentina	38	37	97
(*) (**) Total	2114	1829	87

Fonte: (Petrobras, 2007).

A REDUC, como qualquer indústria petroquímica, demanda grande quantidade de água em seus processos, de tal forma, que seu índice de consumo de água (ICA) encontra-se em 1,24, representando que, para cada 1 m³ de petróleo processado ela consome 1,24 m³ de água (LEMES, 2007).

A REDUC ocupa a terceira posição em volume de petróleo processado entre as refinarias da Petrobrás (Tabela II.1). Porém, quando se trata de consumo de água a REDUC assume a segunda colocação para o consumo relativo, com um ICA de 1,24 e a primeira para o consumo absoluto, com a vazão de 2.380 m³/h (LEMES, 2007).

Indústrias de grande complexidade como refinarias de petróleo, em regra, apresentam grandes diferenças entre si, seja pela complexidade e idade das instalações, seja pelo petróleo recebido e produtos processados. Estes

fatores têm influência direta no ICA de cada uma delas, de tal maneira, que é muito difícil se determinar um ICA único como padrão para todas elas.

Um esquema simplificado do uso da água na refinaria é mostrado na Figura II.2. Nele também é possível se observar o uso anteriormente dado à água salgada, captada na baía de Guanabara, para a refrigeração de unidades de processo (LEMES, 2007).

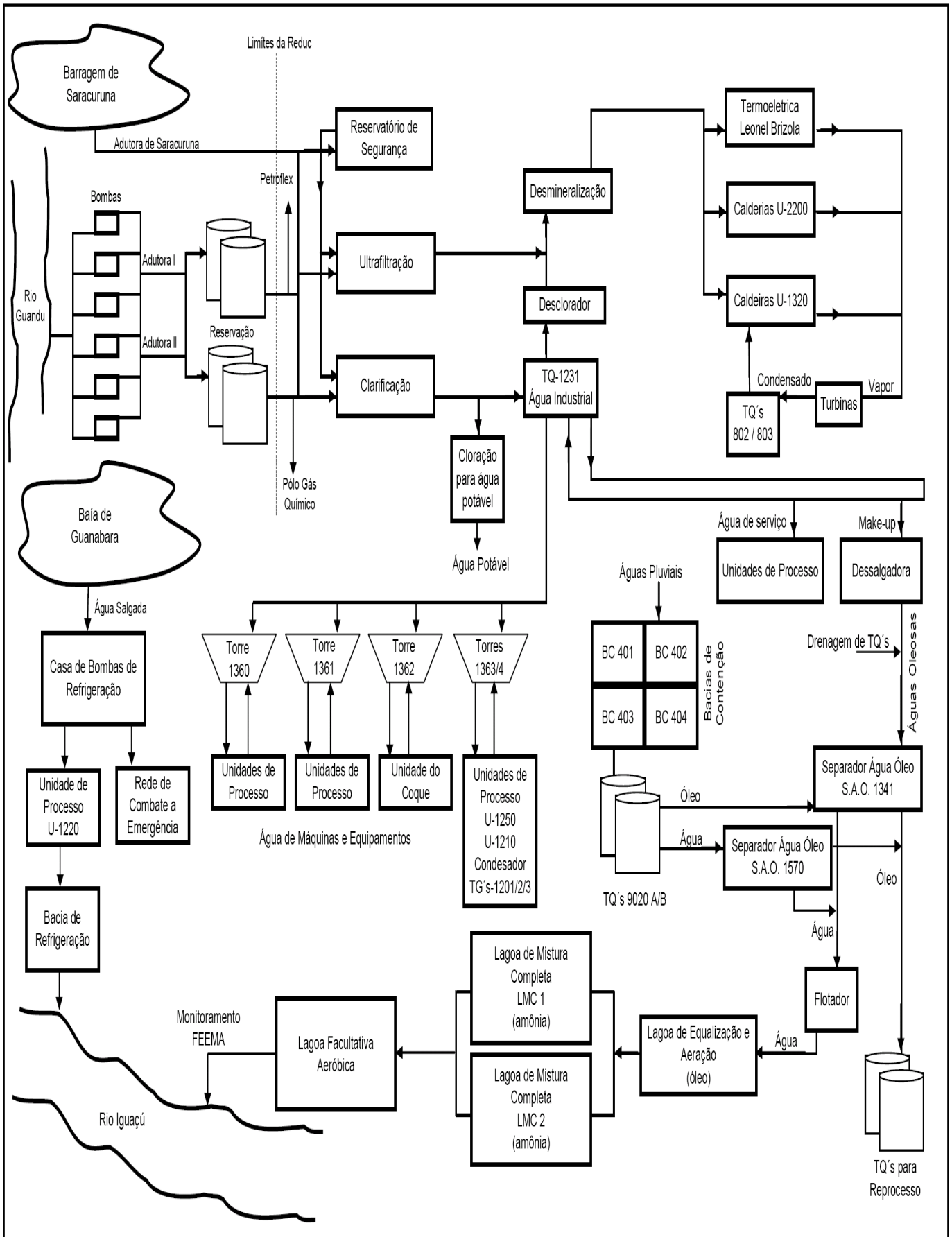


Figura II. 2 - Esquema simplificado do uso de água na REDUC.
Fonte: (LEMES, 2007)

A água salgada era utilizada, até outubro de 2006, na refrigeração de permutadores e condensadores. Após realizar as trocas térmicas, seguia para a bacia de resfriamento, onde estava sujeita a uma redução na temperatura para posteriormente ser lançada nas águas no rio Iguaçu, seguindo, novamente, para a baía de Guanabara. Com a desativação do sistema de refrigeração com água salgada, seu uso atual ficou restrito ao combate a incêndio, que futuramente deverá ser substituído por água doce (LEMES, 2007).

Assim que a água bruta chega à REDUC, uma pequena parcela é utilizada na pressurização da RACE (Rede de Águas para Controle de Emergências), o qual utilizada-se a água da baía de Guanabara. A água bruta é submetida a diferentes tratamentos de acordo com a finalidade a que se destina. Para ser utilizada no processo, em sistemas de resfriamento e em serviços gerais, o tratamento consiste em clarificação e cloração. Para atingir os padrões de potabilidade, uma pequena parcela da água é filtrada em filtros de areia e clorada. Para atender às finalidades mais exigentes, como a geração de vapor, após os processos anteriores a água ainda é submetida a desmineralizadores. A Tabela II.2 mostra as finalidades e os consumos de água dentro da refinaria (LEMES, 2007).

Tabela II. 2 - Uso da água dentro da REDUC.

USO DA ÁGUA NA REDUC		
DESTINO	FINALIDADE	CONSUMO (m³/h)
Torres de Refrigeração	Reposição de perdas por evaporação e purgas	1150
Caldeiras	Reposição de condensado e perdas do sistema	550
Industrial	Uso em lavagem e refrigeração	400
Incêndio	Uso em Prevenção	180
Potável	Consumo humano	100

Fonte: Paiva, (2007) *apud* Lemes (2007).

A situação da REDUC, com relação à geração de efluentes, não é muito diferente daquela apresentada com relação ao seu consumo de água. Na REDUC a relação entre efluente gerado para carga processada é de 0,73, ou seja, ela produz 1m³ de efluente para cada 1,37 m³ de petróleo processado. De acordo com a Tabela II.3, em 2004 a REDUC foi a maior geradora de efluentes entre as refinarias da Petrobras, lançando 25.285 m³/d de efluentes no rio Iguaçu (LEMES, 2007).

O total de efluentes gerados na REDUC, em tempo seco, atualmente é da ordem de 1.100 m³/h, divididos em efluente oleoso com 420 m³/h, efluente contaminado em 680 m³/h. (PAIVA, 2007 *apud* LEMES, 2007). O efluente oleoso é originado em processos nos quais a água encontra-se em contato direto com produtos, caso de dessalgadoras de petróleo e de drenagens de tanques. Por se tratar de um efluente com contaminação intensa por hidrocarbonetos e produtos químicos, a drenagem deste efluente é realizada em manilhas enterradas e segue diretamente para a U-SAO 1341 (unidade separadora de água e óleo). Após receber o tratamento na U-SAO 1341, esse efluente se une à corrente de efluente contaminado (após sair da U-SAO 1570) e seguem juntos para o receber o mesmo tratamento. O efluente contaminado

compreende toda a água que escoar sobre os pisos de unidades, estando suscetível a contaminações, caso das águas de chuvas que caem sobre as unidades de processo, ou as águas utilizadas nas lavagens de áreas. Estas correntes são direcionadas por meio de canaletas de drenagem para a U-SAO 1570 (unidade separadora de água e óleo), onde recebem o primeiro tratamento para a separação do óleo. Na seqüência este efluente se une ao efluente oleoso e seguem juntos para o flotador e as lagoas de aeração, onde recebem o polimento antes de seu lançamento no corpo hídrico receptor (LEMES, 2007).

Tabela II. 3 - Geração de efluentes nas refinarias da Petrobras em 2004.

REFINARIA	INÍCIO DE ATIVIDADE	PROCESSADO (m ³)	PROCESSADO (m ³ /d)	EFLUENTES (m ³ /d)	EFLUENTE / ÓLEO
LUBNOR	1966	246.934	675	678	1,00
REMAN	1957	2.652.280	7.247	3.287	0,45
RECAP	1954	2.686.103	7.339	2.194	0,30
REPAR	1977	10.332.116	28.230	8.852	0,31
REFAP	1968	6.294.743	17.199	6.546	0,38
REVAP	1980	13.881.204	37.927	10.276	0,27
REGAP	1968	7.742.972	21.156	7.483	0,45
RLAM	1950	14.741.313	40.277	15.989	0,40
RPBC	1955	8.757.032	23.926	21.381	0,89
REDUC	1961	12.715.271	34.741	25.285	0,73
REPLAN	1972	22.543.884	55.799	1.745	0,25

Fonte: Schor 2006 *apud* Lemes, (2007).

Do ponto de vista ambiental, as refinarias geram elevados índices de poluição, uma vez que consomem grandes quantidades de água e de energia, produzem grandes quantidades de efluentes líquidos, libertam gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (MESQUITA, 2006).

A refinação de petróleo consiste numa série de benefícios pelos quais passa o óleo, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses benefícios englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo, gerando efluentes (Mesquita, 2006).

A dessalinização compreende a mistura do petróleo cru aquecido com cerca de 3,0 % – 10 % do seu volume em água, de modo a dissolver os sais indesejáveis (Mariano, 2001). A água é separada do petróleo através da adição de desemulsificadores que ajudam na quebra da estabilidade da emulsão e/ou, mais habitualmente, pela aplicação de um potencial elétrico. A água que é usada na dessalinização é frequentemente a água não tratada ou apenas parcialmente tratada proveniente de outras etapas da refinação. Na Tabela II.4 apresentam-se alguns dos constituintes existentes nos efluentes e nos resíduos sólidos gerados no processo de dessalinização do petróleo (MESQUITA, 2006).

Tabela II. 4 - Saídas de materiais no processo de dessalinização em refinação.

ETAPA	CONSTITUINTES DO EFLUENTE DO PROCESSO	RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS
Dessalinização	Óleo	Óleo cru / Lama de dessalinização (ferrugem, areia, água, cera e óleo emulsionados, metais e argila)
	H ₂ S	
	Fenol	
	Elevados níveis de Sólidos Suspensos e Dissolvidos	
	Elevada DBO	
Elevada Temperatura		

O processo de dessalinização gera uma lama oleosa e uma corrente de água salgada residual, com alta DQO, azoto amoniacal, fenóis e sólidos em suspensão que normalmente é adicionada a outras correntes aquosas residuais provenientes de outras fases do processamento, sendo posteriormente enviadas para as estações de tratamento de efluentes das refinarias (MESQUITA, 2006).

O processamento de refino de petróleo gera efluente contendo substâncias que conferem toxicidade, tais como os hidrocarbonetos de alta massa molecular, hidrocarbonetos poli aromáticos (PAHs) e fenóis. Em geral, estas substâncias apresentam toxidez à biota ou são recalcitrantes à degradação biológica.

A estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da empresa recebe o efluente gerado em todo o processo industrial e o trata adequadamente, antes de seu lançamento no corpo hídrico receptor, o rio Iguaçu. A ETDI da REDUC é composta por separadores água-óleo do tipo API, flotor a ar induzido e lagoas aeradas.

II.2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO

II.2.1 – Processo de lodos ativados

Como ilustrado na figura II.5, as seguintes unidades são parte integrante da etapa biológica do sistema de lodos ativados: o tanque de aeração e o sedimentador (decantador secundário).

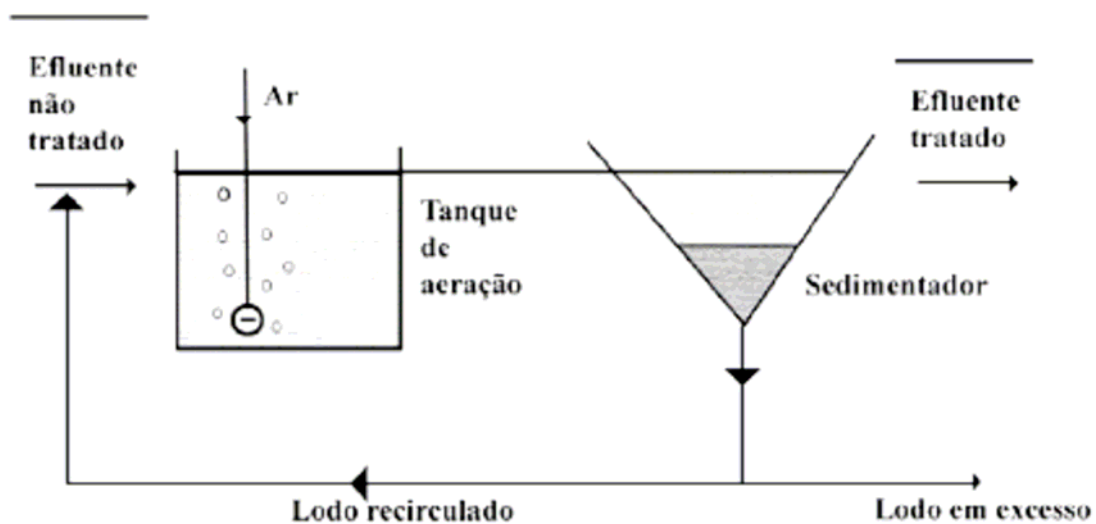


Figura II. 3 - Esquema simplificado do processo de lodos ativados.

Fonte: (COSTA, 2002).

O afluente, o qual se deseja tratar, é continuamente enviado ao reator onde ocorre as reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica. A biomassa se utiliza do substrato presente na alimentação para se desenvolver. Na Figura II.6 pode-se observar as etapas envolvidas durante a depuração do afluente no reator.

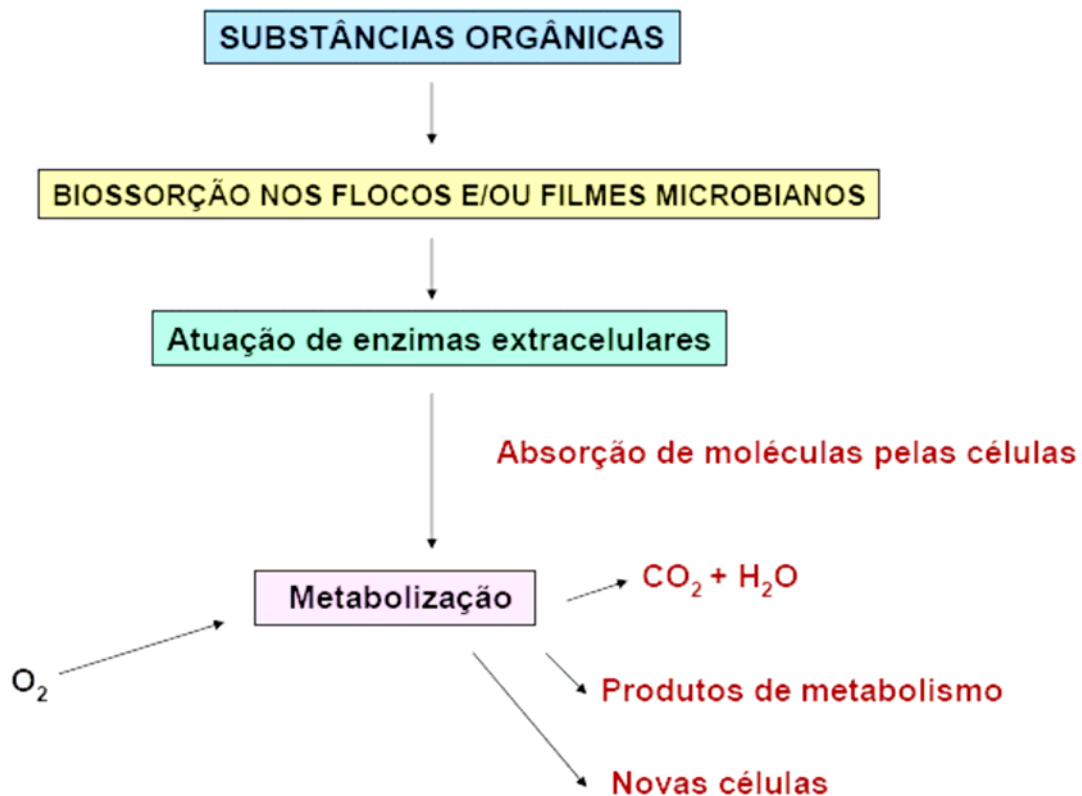


Figura II. 4 - Seqüência das etapas envolvidas em um reator biológico.

Fonte: Apostila Microambiental / www.tratamentodeagua.com.br –

Data de acesso: 15/01/2008.

No decantador secundário ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado. Os flocos

microbianos sedimentados no fundo do decantador secundário são recirculados para o reator, aumentando a concentração de biomassa no mesmo, o que é responsável pela elevada eficiência do sistema. Esta propriedade de se flocular se deve ao fato das bactérias possuírem uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das bactérias e outros microorganismos, como protozoários (VON SPERLING, 1997).

No tanque de aeração, devido a entrada contínua de alimento, na forma de DBO dos afluentes, os microorganismos crescem e se reproduzem continuamente. Caso fosse permitido que a população dos mesmos crescesse indefinidamente, eles tenderiam a atingir concentrações excessivas no tanque de aeração, dificultando a transferência de oxigênio a todas as células. Ademais, o decantador secundário ficaria sobrecarregado, e os sólidos não teriam mais condições de se sedimentar satisfatoriamente, vindo a sair com o efluente final, deteriorando a sua qualidade. Para manter o sistema em equilíbrio, é necessário que se retire aproximadamente a mesma quantidade de biomassa que é aumentada por reprodução. Este é, portanto, o lodo biológico excedente, que pode ser extraído diretamente do reator ou da linha de recirculação. O lodo excedente deve sofrer tratamento adicional, na linha de tratamento de lodo, usualmente compreendendo adensamento, estabilização e desidratação (VON SPERLING, 1997).

II.2.2 - Aeração

A aeração é uma operação unitária de fundamental importância em um grande número de processos aeróbios de tratamento de esgotos. Desde que o líquido esteja deficiente de um gás (oxigênio, no caso em questão), há uma tendência natural do gás passar da fase gasosa, onde se encontra em quantidade satisfatória, para a fase líquida, onde está deficiente. O oxigênio é um gás que se dissolve mal no meio líquido. Por esta razão, há em vários sistemas a necessidade de se acelerar o processo natural, de forma a que o fornecimento de oxigênio possa de dar em uma taxa mais elevada, equivalente à taxa do seu consumo pelas bactérias. Entre os processos de tratamento que utilizam a aeração artificial encontram-se as lagoas aeradas, os lodos ativados e suas variantes, os biofiltros aerados, e alguns outros processos específicos (VON SPERLING, 1997).

Há duas formas principais de se produzir a aeração artificial:

- Introduzir ar ou oxigênio no líquido (aeração por ar difuso);
- Causar um grande turbilhonamento, expondo o líquido, na forma de gotículas, ao ar, e ocasionando a entrada do ar atmosférico no meio líquido (aeração superficial ou mecânica).

II.2.3 – Características do floco biológico

Em alguns processos de tratamento, como o de lodos ativados, os organismos se concentram, formando uma unidade estrutural mais ampla, o

assim denominado floco. Embora os microorganismos sejam os agentes da remoção de DBO, o floco de lodo ativado desempenha um papel fundamental no processo de remoção da matéria orgânica. Não é apenas a propriedade dos organismos heterótrofos de estabilizarem a matéria orgânica que torna o processo de lodos ativados eficiente. De fundamental importância é também a propriedade que possuem os principais microorganismos envolvidos de se organizarem na unidade estrutural do floco, o qual é capaz de se separar do líquido por simples mecanismos físicos de sedimentação, em unidades de sedimentação separadas. Tal separação permite que o efluente final saia clarificado (com reduzidas concentrações de matéria orgânica em suspensão). A qualidade do efluente final é caracterizada, portanto, por baixos valores de DBO solúvel (removida no reator biológico) e DBO em suspensão (flocos removidos na unidade de decantação final). O mecanismo de floculação que, no tratamento de água, é alcançado às custas da adição de produtos químicos, ocorre por mecanismos inteiramente naturais no tratamento biológico (VON SPERLING, 1997).

O floco apresenta uma estrutura heterogênea que contém material orgânico adsorvido, material inerte dos esgotos, material microbiano produzido para a matriz, células vivas e mortas. O tamanho do floco é regulado pelo balanço entre as forças de coesão e as tensões de cisalhamento causadas pela aeração artificial e agitação (La Rivière, 1977 apud Von Sperling, 1997). Dentre os microorganismos componentes do floco podem ser encontrados, além das bactérias e protozoários, fungos, rotíferos, nematóides e ocasionalmente até mesmo larvas de insetos (BRANCO, 1978 apud VON SPERLING, 1997).

Da DBO entrando no reator biológico, tanto na forma solúvel como particulada, até 40% podem ser rapidamente absorvidos para a matriz do floco por meio de interações iônicas. O material particulado é hidrolizado por exoenzimas, antes da sua absorção e metabolização pelas bactérias (VON SPERLING, 1997).

As condições que provocam o crescimento microbiano na forma de flocos ao invés de células livremente suspensas no meio líquido são ainda desconhecidas. Uma hipótese plausível para a estrutura do floco é a de que as bactérias filamentosas exerçam a função de matriz estrutural, na qual as bactérias formadoras de flocos se aderem. Acredita-se que esta aderência ocorra através de exopolissacarídeos, presentes na forma de cápsula ou camada gelatinosa. O prosseguimento na produção destes exopolímeros resulta na aderência de outros microorganismos e partículas coloidais, e em consequência o diâmetro do floco aumenta. Finalmente, os protozoários aderem e colonizam o floco, e há algumas evidências de que eles também excretam um muco pegajoso que ajuda na coesão do floco (HORAN, 1990 apud VON SPERLING, 1997).

O balanço entre os organismos filamentosos e os formadores de floco é delicado, e dele depende boa parte do sucesso operacional da estação de lodos ativados (HORAN, 1990 apud VON SPERLING, 1997). Como ilustração, veja o esquema montado na Figura II.7 de um floco biológico .

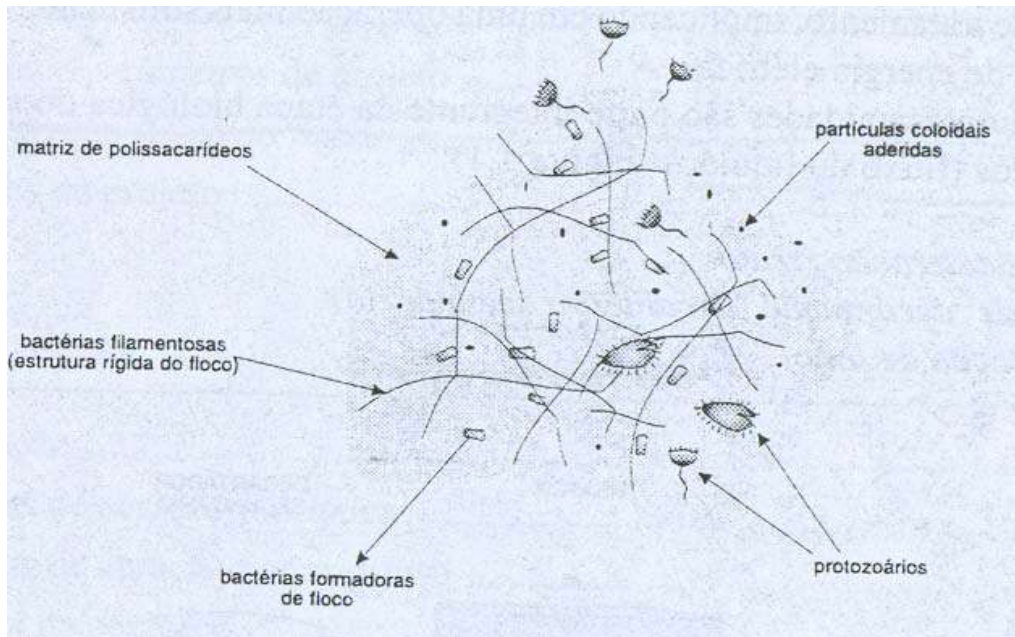


Figura II. 5 - Esquema de um floco de lodo ativado.
Fonte: (VON SPERLING, 1997).

Três condições podem ocorrer no crescimento do floco biológico:

✓ **Equilíbrio entre os organismos filamentosos e os formadores de floco:**

Boa decantabilidade e adensabilidade do lodo;

✓ **Predominância dos organismos formadores de floco:**

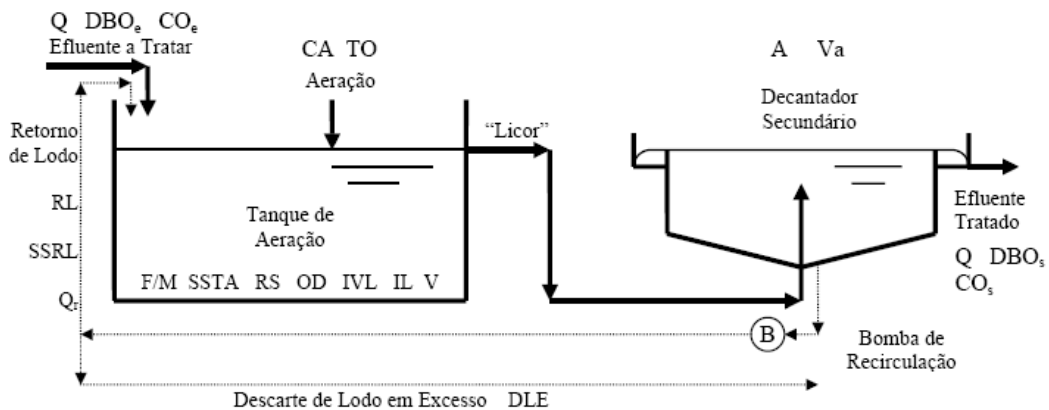
Há insuficiente rigidez no floco, gerando um floco pequeno e fraco, com má decantabilidade. Tal condição é denominada como crescimento pulverizado ("pin-point flocc").

✓ **Predominância dos organismos filamentosos:**

Os filamentos se projetam para fora do floco, impedindo a aderência de outros flocos. Assim, após a sedimentação, os flocos ocupam um volume excessivo, que pode trazer problemas na operação do decantador secundário, causando a deteriorização da qualidade do efluente final. Tal condição é denominada intumescimento do lodo ("sludge bulking").

II.2.4 – Parâmetros utilizados no controle operacional

Os seguintes parâmetros são fundamentais para a operação do processo de lodos ativados conforme Figura II.8:



Fonte: Manual de Lodos Ativados – ACQUA ENGENHARIA.
Figura II. 6 - Principais parâmetros utilizados no controle operacional.

- **TO** - Taxa de Oxigenação: Relação entre a quantidade de oxigênio propiciada pelo sistema de aeração e a carga orgânica de entrada no tanque de aeração, expressa em kg O₂/kg DBO:

$$TA = \frac{CA \text{ (kg O}_2\text{/d)}}{CO \text{ (kg DBO/d)}}$$

- **F/M** – Relação Alimento / Microorganismo (Food / Microorganism Ratio): Indica a proporção entre a Carga Orgânica alimentada ao tanque de aeração (CO_e) e a massa de microorganismos presentes no mesmo, expressa em kg DBO/d. kg SSTA.

$$F/M = \frac{CO_e \text{ (kg DBO/d)}}{V \text{ (m}_3\text{) x SSTA (g/l)}}$$

- **IVL** – Índice Volumétrico do Lodo: Representa o volume em mL ocupado por um grama de sólidos em suspensão (seco), sendo obtido pela divisão do valor de RS (mL/L) pelo de SSTA (g/L), e é expresso em mL/g; indica qualitativamente os padrões de sedimentabilidade do lodo;
- **IL** – Idade do lodo: Representa o tempo médio que uma partícula de lodo permanece no sistema, e pode ser estimada grosseiramente dividindo-se a quantidade de lodo (seco) contida no tanque de aeração pela quantidade diária de lodo (seco) retirada do sistema como lodo em excesso; pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$IL \text{ (dias)} = \frac{\text{Vol. do Tq. de Aeração (m}^3\text{) x SSTA (g/l)}}{\text{Vazão de Lodo em Excesso (m}^3\text{/d) x SSRL (g/l)}}$$

- **V_a** – Velocidade ascensional: Expresso em m³/h.m², calculada como:

$$V_a = \frac{Q \text{ (m}^3\text{/d)}}{A \text{ (m}^2\text{)} \times 24 \text{ h/d}}$$

A seguir, na Tabela II.5 e II.6, pode-se observar a faixa ideal para os parâmetros utilizados no controle operacional segundo Von Sperling (1997). Cabe ressaltar que esses valores são aplicados ao tratamento de esgoto sanitário.

Tabela II. 5 - Faixa de valores para os parâmetros de controle operacional.

PARÂMETRO	MÍNIMO	MÁXIMO
TO (kg O ₂ /kg DBO)	1,0	2,2
F/M (kg DBO/d.kgSSTA)	0,07	0,45
RS (ml/l) (Cone Inhoff)	300	500
SSTA (g/L)	1,5	4,0
SSRL (g/L)	4,0	8,0
OD (mg/L)	1,5	2,5
IL (dia)	10	30
IVL (mg/g) *	90	150
V _a (m ³ /m ² .h)	0,4	0,8

Tabela II. 6 - Faixa de valores do Índice Volumétrico do Lodo (IVL).

IVL (*)	
VALORES	RESULTADO
Entre 90 e 150 mL/g	Boa sedimentabilidade
abaixo de 90 mL/g	Excelente sedimentabilidade
acima de 150 mL/g	Más condições de sedimentabilidade

A Figura II.6 relaciona os principais parâmetros de operação do processo de lodos ativados. Nela, o parâmetro “Taxa de Aplicação ao Resíduo Seco” equivale ao fator F/M acima definido.

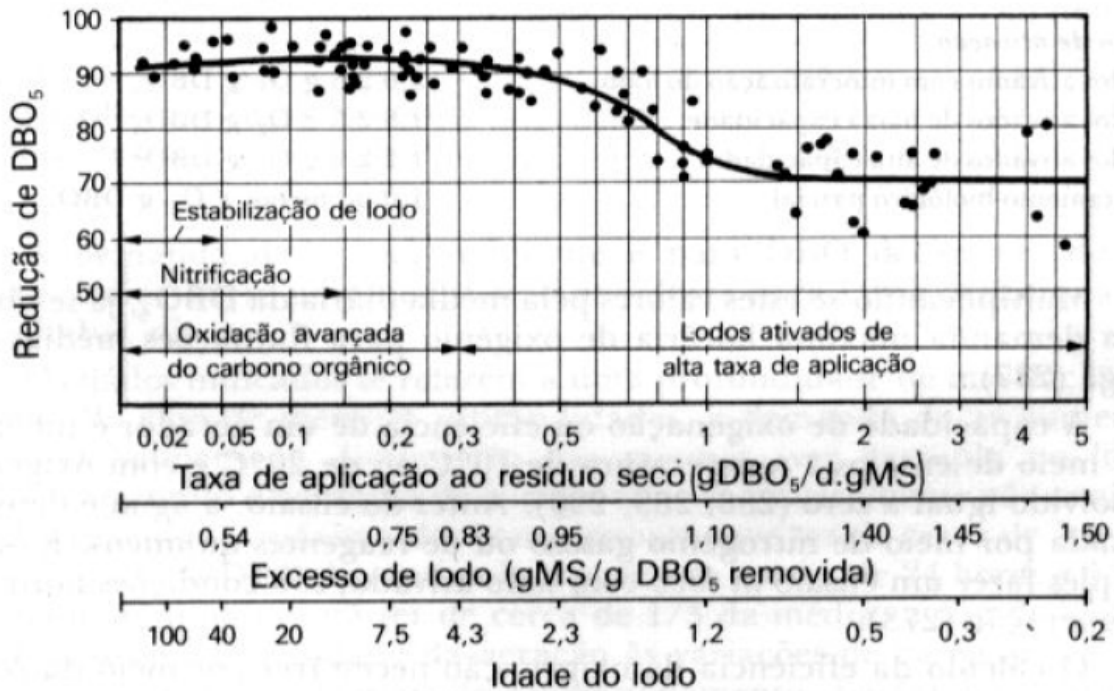


Figura II. 7 - Redução da DBO₅ em função da taxa de aplicação ao lodo e sua correspondência com o excesso e a idade do mesmo, segundo dados operacionais.
Fonte: Manual de Lodos Ativados – Acqua Engenharia e Consultoria.

II.2.5 – Variantes do processo

Existem diversas variantes do processo de lodos ativados. Podemos destacar como principais as seguintes divisões quanto ao sistema de lodos ativados:

- ✓ Divisão quanto a idade do lodo:
 - Lodos ativados convencional;
 - Aeração prolongada;
- ✓ Divisão quanto ao fluxo:
 - Fluxo contínuo;
 - Fluxo intermitente (batelada).

Os sistemas de lodos ativados podem ser classificados, em função da idade do lodo, em uma das categorias ilustradas na Tabela II.7 conforme Von Sperling (1997).

Tabela II. 7 - Classificação dos sistemas quanto a idade do lodo.

IDADE DO LODO	CARGA DE DBO APLICADA POR UNIDADE DE VOLUME	FAIXA DE IDADE DO LODO	DENOMINAÇÃO USUAL
Reduzidíssima	Altíssima	Inferior a 3 dias	Aeração modificada
Reduzida	Alta	4 a 10 dias	Lodos ativados convencional
Intermediária	Intermediária	11 a 17 dias	-
Elevada	Baixa	18 a 30 dias	Aeração prolongada

Os sistemas mais utilizados são os de lodos ativados convencional e os de aeração prolongada. Os sistemas de reduzidíssima idade do lodo são ainda pouco utilizados em nosso meio, embora haja alguns projetos recentes promissores, mas encontram uma maior aplicação em outros países. Tais sistemas recebem a inespecífica designação de aeração modificada. Os sistemas com idade do lodo intermediária não apresentam vantagens para a sua utilização. Os sistemas de fluxo intermitente podem ter a idade do lodo tanto convencional como prolongada, embora a segunda alternativa seja a mais freqüente.

II.2.5.1 – Lodos ativados convencional

No sistema convencional, para se economizar energia para a aeração, parte da matéria orgânica (em suspensão, sedimentável) é retirada antes do tanque de aeração, através do decantador primário. Assim, os sistemas de lodos ativados convencional tem como parte integrante também o tratamento primário. No sistema convencional, a idade do lodo é usualmente da ordem de 4 a 10 dias, e o tempo de retenção hidráulica no reator, da ordem de 6 a 8 horas. Com essa idade do lodo, a biomassa retirada do sistema no lodo excedente requer ainda uma etapa de estabilização no tratamento do lodo, por conter ainda um elevado teor de matéria orgânica armazenada nas suas células (VON SPERLING, 1997).

Há ainda uma variante, similar conceitualmente ao lodos ativados convencional, mas com uma maior carga de DBO por unidade de volume do reator. Esta variante, denominada aeração modificada ou lodos ativados de altíssima carga, possui as mesmas unidades do sistema convencional. No entanto, devido às maiores cargas aplicadas, os volumes das unidades são menores, implicando em economias do ponto de vista de custo de implantação, mas trazendo a preocupação de operação mais sensível (VON SPERLING, 1997).

II.2.5.2 – Aeração prolongada (Fluxo contínuo)

Caso a biomassa permaneça no sistema por um período mais longo, da ordem de 18 a 30 dias (daí o nome de aeração prolongada), recebendo a mesma carga de DBO que o sistema convencional, haverá uma menor disponibilidade de alimento para as bactérias. Para que a biomassa permaneça mais tempo no sistema, é necessário que o reator seja maior (o tempo de retenção do líquido é em torno de 16 a 24 horas). Portanto, há menos matéria orgânica por unidade de volume do tanque de aeração. Em decorrência, as bactérias para sobreviver, passam a utilizar nos seus processos metabólicos a própria matéria orgânica componente das suas células. Esta matéria orgânica

celular é convertida em gás carbônico e água através da respiração. Isto corresponde a uma estabilização da biomassa, ocorrendo no próprio tanque de aeração. Enquanto no sistema convencional a estabilização do lodo é feita em separado (na etapa de tratamento de lodo), na aeração prolongada ela é feita conjuntamente, no próprio reator (VON SPERLING, 1997).

Já que não há a necessidade de se estabilizar o lodo biológico excedente, procura-se evitar no sistema de aeração prolongada também a geração de alguma outra forma de lodo, que venha a requerer posterior estabilização. Deste modo, os sistemas de aeração prolongada usualmente não possuem decantadores primários, para evitar a necessidade de se estabilizar o lodo primário. Com isto, obtém-se uma grande simplificação do fluxograma do processo: não há decantadores primários nem unidades de digestão do lodo (VON SPERLING, 1997).

O preço desta simplificação do sistema é o gasto com energia para aeração, já que o lodo é estabilizado aerobicamente no reator. Por outro lado, a reduzida disponibilidade de alimento e a sua praticamente total assimilação fazem com que a aeração prolongada seja o processo de tratamento dos esgotos mais eficiente na remoção da DBO (VON SPERLING, 1997).

II.2.5.3 – Fluxo intermitente (Batelada)

O princípio do processo de lodos ativados com operação intermitente consiste na incorporação de todas as unidades, processos e operações normalmente associados ao tratamento convencional de lodos ativados, quais sejam, decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária, em um único tanque. Utilizando um tanque único, esses processos e operações passam a ser simplesmente seqüências no tempo, e não unidades separadas como ocorre nos processos convencionais de fluxo contínuo. O processo de lodos ativados com fluxo intermitente pode ser utilizado tanto na modalidade convencional quanto na prolongada. Nesta última, o tanque único passa a incorporar também a unidade de digestão do lodo (VON SPERLING, 1997).

O processo consiste de um reator de mistura completa onde ocorrem todas as etapas do tratamento. Isso é conseguido através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando desta forma a necessidade de decantadores separados (VON SPERLING, 1997).

Os ciclos normais de tratamento são:

- Enchimento (entrada do esgoto bruto ou decantado no reator);
- Reação (aeração/mistura da massa líquida contida no reator);
- Sedimentação (sedimentação e separação dos sólidos em suspensão do esgoto tratado)
- Esvaziamento (retirada do esgoto tratado do reator);
- Repouso (ajuste de ciclos e remoção do lodo excedente).

A duração usual de cada ciclo pode ser alterada em função das variações da vazão afluente, das necessidades do tratamento, e das características do esgoto e da biomassa no sistema.

O descarte do lodo excedente geralmente ocorre durante o último ciclo (Repouso), mas como este ciclo é opcional, já que a sua finalidade é a de permitir o ajuste entre os ciclos de operação de cada reator, o descarte pode se dar em outras fases do processo. A quantidade e a frequência de descarte do lodo são estabelecidas em função dos requisitos de performance, da mesma forma que nos processos convencionais de fluxo contínuo (VON SPERLING, 1997).

II.3 – ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Muitos efluentes industriais contém compostos orgânicos recalcitrantes, os quais são difíceis ou impossíveis de serem removidos pelos processos convencionais de tratamento biológico. Alguns compostos orgânicos heterocíclicos são exemplos de compostos de difícil tratabilidade. Esses materiais podem frequentemente ser removidos sobre uma superfície sólida ativada. O adsorvente mais comumente usado é o carvão ativado (ECKENFELDER, 1989).

A adsorção é a concentração de um soluto (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente). Esse fenômeno acontece quando se coloca uma superfície em contato com uma solução, e uma camada de moléculas do soluto se acumula na superfície do sólido devido ao desequilíbrio das forças superficiais. Esse fenômeno é denominado adsorção física e as forças de atração envolvidas são do tipo Van der Waals (RAMALHO, 1991 apud COSTA, 2002).

O termo “carvão ativado” refere-se a uma forma de carvão que foi especialmente tratado para aumentar em várias vezes o número de poros, obtendo-se assim, um produto de enorme área interna que pode variar de 500 até 1500 m²/g de carvão. É uma substância quimicamente inerte e suas propriedades dependem de vários fatores como: matéria-prima, processo de ativação, tempo de ativação, etc.

O carvão ativado possui três tipos de poros:

- ✓ MICROPOROS, onde seu raio efetivo é menor que 20 (Å), e sua área superficial é perto de 95% da área total do carvão, sendo responsável pela adsorção de pequenas moléculas;
- ✓ TRANSIÇÃO, onde seu raio efetivo esta na faixa de 500-1000 (Å), sua área superficial é menor que 5% e adsorvem moléculas de tamanho médio;
- ✓ MACROPOROS, raio efetivo de 5000-20000 (Å), e sua área superficial é de 0,5 a 2,0 m²/g, sendo responsável pela adsorção de moléculas grandes (TREJOS, 2001 apud COSTA, 2002).

O processo de adsorção ocorre em três estágios: macrotransporte, microtransporte e sorção. Macrotransporte envolve o movimento do material orgânico através da água até a interface líquido-sólido por advecção e difusão. Microtransporte envolve a difusão do material orgânico através do sistema de macroporos do CAG até os sítios de adsorção nos microporos e do granulo de

CAG. A sorção é o termo usado para descrever a fixação do material orgânico no CAG. Quando a taxa de sorção é igual a taxa de desorção diz-se que o equilíbrio foi alcançado, e que a capacidade de adsorção do carvão foi esgotada (METCALF & EDDY, 1991 apud COSTA, 2002).

O carvão ativado é amplamente utilizado nas plantas de tratamento de efluentes, tanto na forma granulada (CAG), o qual possui diâmetro maior que 0,1 mm, quanto na forma em pó (CAP), de diâmetro passante em peneira 200 mesh (METCALF & EDDY, 1991). A forma granular é levemente mais cara do que a em pó, no entanto é de mais fácil manuseio, contando também com uma maior facilidade e economia de regeneração, apresentando ainda melhores propriedades quando empregada em sistemas de fluxo contínuo (BENEFIELD *et al.*, 1982 apud COSTA, 2002).

A adsorção com carvão ativado é mais freqüentemente empregada para a remoção de constituintes orgânicos do efluente. Suas principais aplicações incluem a remoção de substâncias não-biodegradáveis, tais como, compostos que produzem cor e pesticidas, a redução de constituintes orgânicos específicos, como fenóis, e compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente pequenas na corrente residuária. Embora o carvão seja, às vezes, usado como um catalisador para a decoloração ou oxidação de cianetos e para a remoção de alguns metais pesados, esses casos especiais tem aplicações limitadas para o tratamento de efluentes (ADAMS *et al.*, 1981 apud 2002).

Os processos de adsorção são geralmente exotérmicos, e desse modo, uma alta temperatura retarda esse processo. Baixas temperaturas podem incrementar a adsorção, porém, o efeito nas soluções aquosas é pequeno e não justifica a mudança de uma temperatura alta para uma baixa visando à melhora no processo de adsorção (TREJOS, 2001 apud COSTA, 2002).

A capacidade de adsorção é a eficiência apresentada pelo carvão em remover constituintes desejados do efluente, tais como: DQO, cor, fenóis, etc. Vários testes têm sido empregados para determinar a capacidade de adsorção do carvão. O número de fenol é usado como um índice da habilidade do carvão em remover compostos que conferem sabor e odor. O número de iodo é interpretado como a habilidade que o carvão ativado possui para adsorver compostos de baixo peso molecular, enquanto, o número de melação está relacionado à habilidade do carvão em adsorver substâncias de alto peso molecular (ECKENFELDER, 1989). Esses testes, também chamados de índices (fenol, iodo e melação), são muito importantes para se ter uma idéia da qualidade de carvão que se precisa para um determinado processo (TREJOS, 2001 apud 2002).

A capacidade teórica de adsorção do carvão para um contaminante específico pode ser determinada pelo cálculo da sua isoterma de adsorção nos testes em batelada. A isoterma de Freundlich é usualmente utilizada para descrever o fenômeno de adsorção envolvendo aplicações de efluentes industriais. Normalmente, existe uma diminuição na capacidade de adsorção dos compostos individuais numa solução de vários componentes, mas a capacidade de adsorção total do adsorvente pode ser maior do que a capacidade de adsorção com apenas um composto. A magnitude da inibição devido à competição dos adsorvatos está relacionada com o tamanho das moléculas sendo adsorvidas, sua afinidade de adsorção, e sua concentração relativa (ECKENFELDER, 1989, METCALF & EDDY, 1991).

II.3.1 – Aplicações de Carvão Ativado em Pó (CAP) no Tratamento de Águas Residuárias

O processo “PACT” (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT) foi desenvolvido pela DuPont no princípio dos anos 70. Esse processo combina o uso do CAP com o processo de lodos ativados, onde o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. Uma vantagem desse processo é que o mesmo pode ser integrado ao sistema de lodos ativados já existente, com um custo relativamente baixo (ECKENFELDER, 1989).

Os processos de adsorção que utilizam carvão ativado como adsorvente, tem sido avaliados em diferentes formas de remoção de compostos provenientes de despejos industriais. Um método que vem sendo utilizado para o tratamento de despejos é a adição de carvão ativado em pó no tanque de aeração, onde a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. Nestes sistemas de lodo ativado diferenciado, os efeitos de adsorção e biodegradação ocorrem simultaneamente no meio reacional (COSTA, F.C, et al, 2003).

A adição de CAP confere várias vantagens ao processo, tais como:

- ✓ estabilidade do sistema durante choques de carga;
- ✓ redução dos poluentes refratários prioritários;
- ✓ remoção de cor e amônia;
- ✓ melhora a sedimentabilidade do lodo;
- ✓ reduzir ou eliminar essa inibição biológica (Eckenfelder, 1989, Metcalf, & Eddy, 1991, Sher et al, 2000).

Algumas razões citadas para essas vantagens apresentadas pelo processo PACT incluem a biodegradação adicional de orgânicos devido a diminuição da toxicidade ou da inibição devido a adsorção pelo carvão; a degradação de substâncias normalmente não biodegradáveis devido ao aumento do tempo de exposição à biomassa pela adsorção no carvão. O carvão com a substância adsorvida permanece no sistema o tempo relativo à idade do lodo, enquanto na ausência do CAP, a substância permanece no sistema por apenas o TRH. Desse modo, a idade do lodo afeta a eficiência do CAP, sendo que para lodos de maior idade, a remoção de orgânicos por unidade de carvão é aumentada. (Eckenfelder, 1989, Metcalf & Eddy, 1991).

Existem diferentes argumentos sobre o mecanismo do CAP intensificar o processo de lodos ativados. Pesquisas relatam que existe um efeito sinérgico aparente. Foi especulado que o sinergismo pode estimular a atividade biológica e/ou a bioregeneração da capacidade de adsorção do carvão ativado. Por outro lado, algumas pesquisas defendem que o incremento observado resulta basicamente da combinação da degradação biológica causada pelo lodo ativado e a adsorção física pelo carvão ativado (ÇEÇEN, 1994, Bornhardt et al., 1997 apud COSTA et al, 2003). A bioregeneração pode ser definida como a renovação da capacidade de adsorção do carvão ativado pela ação de microorganismos. O mecanismo para explicar o incremento na atividade biológica inclui a alteração da população microbiana e/ou a proteção dos microorganismos pela adsorção de compostos tóxicos (Sher et al, 2000 apud COSTA et al, 2003).

Capítulo III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – O AFLUENTE UTILIZADO

O trabalho foi conduzido com o efluente proveniente dos processos da REDUC. As amostras foram coletadas na entrada das lagoas aeradas e fornecidas semanalmente, em bombonas de 10 litros. Este efluente foi armazenado sob refrigeração a uma temperatura de 4°C.

Na figura III.1 pode-se observar a aparência do efluente em estudo.



Figura III. 1 - Afluente da Refinaria Duque de Caxias (REDUC).

III.2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO

III.2.1 – Descrição da Unidade Experimental

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Águas e Efluentes Industriais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ-UFRJ) localizado no Campus da Cidade Universidade da UFRJ – Ilha do Fundão/ I-124.

O tratamento do efluente industrial através do processo de lodos ativados com adição de CAP foi realizado em bécheres de 1 litro de capacidade. A aeração e agitação do conteúdo dos reatores foram realizadas por borbulhamento de ar através de difusor poroso.

III.2.2 – Aclimação do Lodo Biológico

Esta etapa é responsável pela seleção natural dos microorganismos que compõem o lodo ativado através da adaptação dos mesmos às condições experimentais, tais como temperatura, aeração e composição do meio de alimentação. Tal adaptação influencia diretamente na atividade do lodo e na sua capacidade de degradação de matéria orgânica.

No primeiro momento foi utilizado como inóculo a biomassa proveniente da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador. Um outro inóculo foi utilizado oriundo da Refinaria.

Para a aclimação da biomassa proveniente da ETE da Ilha do Governador, esta foi realizada de forma gradual, substituindo parte do volume de esgoto da alimentação pelo efluente REDUC conforme descrito abaixo:

- 1° dia: **10 %** de efluente industrial e **90 %** de esgoto doméstico;
- 2° dia: **20 %** de efluente industrial e **80 %** de esgoto doméstico;
- 3° dia: **30 %** de efluente industrial e **70 %** de esgoto doméstico;
- 4° dia: **40 %** de efluente industrial e **60 %** de esgoto doméstico;
- 5° dia: **50 %** de efluente industrial e **50 %** de esgoto doméstico;

A seguir, na Figura III.2, pode-se observar o processo de aclimação do lodo biológico sendo feito em erlenmeyers de 2 (dois) litros de capacidade.



Figura III. 2 - Aeração do lodo ativado na aclimação.

III.2.3 - Determinação do Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)

Para a determinação do tempo de retenção hidráulico para a operação dos reatores, montou-se três experimentos, todos contendo o volume total de 1 litro. Foram utilizadas bombas de aquário como fonte de aeração. Os experimentos foram identificados como:

- 1- Efluente + Lodo Ativado (10% v/v) – *Amostra controle*;
- 2- Efluente + Carvão Ativado (1g/L);
- 3- Efluente + Lodo Ativado (10% v/v) + Carvão Ativado (1,0g/L).

Foram retiradas alíquotas em intervalos de 30 minutos, durante o período de 10 horas para determinação da DQO, com o objetivo de montar um

perfil de redução da Demanda Química de Oxigênio com o tempo de reação e assim, determinar o tempo necessário pra a redução máxima da DQO do efluente em estudo.

Nesta etapa que envolve a determinação do tempo de retenção no reator, foi utilizado apenas uma marca de carvão ativado em pó (BRASILAC).

III.3 – TRATAMENTO BIOLÓGICO AUXILIADO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (“PACT” – POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT)

III.3.1 – Carvão Utilizado nos Experimentos

No presente trabalho foi estudado o desempenho de 8 (oito) tipos diferentes de carvão ativado em pó (CAP), cedidos pelo Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES). O produto empregado nos testes vem sendo aplicado com frequência em processos de tratamento de efluentes líquidos. Na Tabela III.1 foram listados as especificações dos carvões utilizados nos testes, bem como a identificação utilizada para cada carvão. Na seqüência, observa-se os 8 (oito) tipos diferentes de carvões utilizados nos testes.

Tabela III. 1 - Relação dos tipos de carvão analisados e as identificações utilizadas.

CARVÃO ATIVADO ANALISADO	Nº IDENTIFICAÇÃO
CROSSFILTER – Crosscarbo PAC LB – Lote nº 3150	1
CROSSFILTER – PWI 125-9	2
CARBOMAFRA – 50-80 AS – N°170	3
CROSSFILTER – PWI 125-7	4
CARBOMAFRA – 118 CB AS – N° 170	5
BRASILAC – Carbonado Kapa L	6
CROSSFILTER – Crosscarbo	7
DONAU CARBON – Desorex DX 700 I	8



Figura III. 3 - Tipos de carvão ativado utilizado no processo biológico.

III.3.3 – Ensaios de Adsorção com CAP

Os ensaios de adsorção foram realizados com o objetivo de investigar a contribuição da adição de carvão ativado em pó nos processos de lodos ativados. O grande desafio era determinar se essa contribuição era devido apenas a adsorção dos compostos pelo carvão ativado em pó ou se havia um efeito sinérgico neste processo.

Foram estudados oito tipos diferentes de carvão ativado em pó (CAP). Para isso, foi montado o experimento da seguinte forma: utilizando-se bécheres de 1 litro de capacidade, adicionou-se o afluente recaucitrante da empresa e o tipo de carvão estudado a uma concentração de 1g/L. Este procedimento foi feito seguindo o tempo de retenção já determinado.

A mistura afluente e CAP, a seguir simbolizada por **EC**, foi submetida à agitação no equipamento Jar-test, onde utilizou-se uma velocidade de 115 rpm (Figura III.4) Na seqüência, observa-se o processo de decantação nos reatores EC (Figura III.5).



Figura III. 4 - Uso de CAP na adsorção de compostos recalcitrantes (EC).



Figura III. 5 - Processo de decantação de CAP após adsorção dos compostos (EC).

III.3.4 - Ensaio com o Processo PACT®

Foram estudados oito diferentes amostras de CAP. Para isso, foi montado o experimento da seguinte forma: utilizando-se becher de 1 litro de capacidade, adicionou-se o afluente da empresa + o tipo de carvão estudado a uma concentração de 1g/L + o lodo a uma concentração de 10%v/v.

Estes reatores, simbolizados por **ELC**, foram submetidos a aeração e agitação por borbulhamento de ar através de difusor poroso (Figura III.6) Foram retiradas alíquotas no tempo de retenção hidráulico e estas foram submetidas a análise de DQO e sólidos.



Figura III. 6 - Uso do CAP no processo de lodo ativado (ELC).

III.4 – MÉTODOS, CONTROLES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

III.4.1 – Parâmetros Importantes

Os seguintes parâmetros são fundamentais para a operação do processo de lodos Ativados:

III.4.1.1 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O conhecimento da Demanda Química de Oxigênio é importante sempre que se estuda a carga orgânica poluente de águas, despejos domésticos, despejos industriais e sedimento.

O método baseia-se na oxidação de matéria orgânica por uma mistura em ebulição de ácido crômico e ácido sulfúrico (dicromato de potássio em meio ácido), de acordo com o método de refluxo fechado descrito na seção 5220 D recomendado pela AWWA (APHA,1998)

Os compostos orgânicos de massa molar baixa e os ácidos graxos só são oxidados em presença de sulfato de prata que é catalisador. Como interferentes podemos destacar os cloretos que são oxidados, quantitativamente, pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) dando interferência positiva nos resultados obtidos. O uso de sulfato de mercúrio (Hg_2SO_4) proporcionalmente à concentração de cloreto na amostra minimiza os erros causados por esse interferente.

A reação foi conduzida no bloco digestor da marca HACH e sua leitura foi realizada no espectrofotômetro HACH.

III.4.1.2 – Nitrogênio Amoniacal

O método para determinação do nitrogênio amoniacal segue o Método Nessler, no qual monta-se primeiramente uma curva de calibração utilizando solução de cloreto de amônio. A seguir, para análise das amostras adicionou-se 2 ml de reagente de Nessler e procedeu-se a leitura em comprimento de onda de 420 nm.

III.4.1.3 – Cloreto

O conhecimento do teor de cloretos das águas tem por finalidade obter informações sobre o seu grau de mineralização ou indícios de poluição, como esgotos domésticos e resíduos industriais. O método de Mohr foi utilizado para a determinação da concentração de cloretos no afluente da Refinaria de acordo com o método potenciométrico descrito na seção 4500-Cl-D, mencionado pela AWWA (APHA,1998).

. Neste método, o íon cloreto é titulado por uma solução de nitrato de prata na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4), em um meio neutro ou ligeiramente alcalino. O cloreto de prata é quantitativamente precipitado antes da formação de cromato de prata avermelhado.

III.4.1.4 – Potencial Hidrogeniônico (pH)

O conhecimento do potencial hidrogeniônico de uma água permite o monitoramento do crescimento dos microorganismos. Para a determinação do pH das amostras, utilizou-se medidores digitais.

III.4.1.5 – Oxigênio dissolvido (O.D)

O oxigênio dissolvido é um excelente indicativo da qualidade da água. A sua presença é vital para os seres aquáticos aeróbios. Este parâmetro é utilizado para verificar a qualidade das águas superficiais, ou seja, o O.D. é o critério mais importante nas determinações das condições sanitárias das águas superficiais.

III.4.1.6 - Temperatura (T)

A temperatura da água tem importância por sua interferência sobre outras propriedades: acelera reações químicas, reduz a solubilidade dos gases, além de ter grande importância na atividade microbiana atuando na inativação enzimática.

III.4.1.7 – Sólidos em Suspensão Totais e Voláteis (SST e SSV)

Todas as impurezas da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos presentes nos recursos hídricos. Sólidos podem ser classificados de acordo com seu tamanho e características químicas. Sabemos que a biomassa é constituída por sólidos suspensos, por isso a massa microbiológica presente no reator é expressa normalmente por Sólidos Suspensos.

Determinação do SST: Descritos pela AWWA (APHA, 1998).

- Preparo do filtro de fibra de vidro: Coloque o filtro no aparato de filtração, aplique vácuo e lave-o com 3 porções sucessivas de 20 mL de água destilada. Continue a sucção até remover toda a água. Descarte essas águas de lavagem. Seque o conjunto filtro + cadinho em mufla (550 °C) por meia hora. Esfriar parcialmente ao ar livre e colocar no dessecador até o resfriamento total;
- Medir a massa, P_1 (mg);
- Monte o aparato de filtração e filtre um determinado volume de amostra. Lave o resíduo com 3 porções sucessivas de 10 mL de água destilada, e continue a sucção por 3 minutos;
- Deixe o conjunto cápsula + filtro + resíduo secar em estufa até adquirir peso constante (103 – 105 °C);
- Esfriar em dessecador e pesar, P_2 (mg).

$$\text{mg SST / L} = \frac{(P_2 - P_1) \times 100}{V_{\text{AMOSTRA}} \text{ (mL)}}$$

Determinação do SSV: Descritos pela AWWA (APHA, 1998).

- Coloque o conjunto anterior (P_2) em mufla (550 °C);
- Esfriar parcialmente ao ar livre e colocar no dessecador até o esfriamento total;
- Medir a massa, P_3 (mg) até adquirir peso constante.

$$\text{mg SSV / L} = \frac{(P_2 - P_3) \times 100}{V_{\text{AMOSTRA}} \text{ (mL)}}$$

III.4.1.8 - Índice Volumétrico de lodo (IVL)

A performance do processo está condicionada à capacidade de decantação do lodo. Convencionalmente, o IVL é um parâmetro de controle que está associado a essa capacidade de decantação e compactação do lodo. É definido como o volume ocupado por um grama de lodo após uma decantação de 30 minutos. Assim, ao invés de se determinar o nível da interface a vários intervalos de tempo, faz apenas uma medição a 30 minutos. O IVL foi determinado conforme a equação:

$$\text{IVL} = \frac{\text{Volume de lodo decantado (mg/L)}}{\text{SST (g/L)}}$$

Sendo:

- IVL = Índice Volumétrico de lodo (mL/g);
- SST = Sólido Suspensos Totais (mg/L).

Capítulo IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 – CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE INDUSTRIAL

A caracterização do efluente é importante para se conhecer as suas características intrínsecas a fim de tornar possível a comparação dos resultados obtidos após a aplicação do CAP no processo de lodos ativados. Na Tabela IV.1 contém os resultados das análises de caracterização das amostras do efluente da REDUC.

Tabela IV. 1 - Resultados das análises de caracterização do efluente REDUC.

CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE DA REDUC			
ANÁLISES	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
pH	6,0	5,8	6,0
Cloreto (ppm)	115	135	165
DQO (ppm)	385	380	384
N-NH₄ (ppm)	3,1	3,3	2,8

IV.2 – TRATAMENTO BIOLÓGICO

IV.2.1 – Aclimação do lodo biológico

A partir do volume de 50% de efluente industrial, observou-se a inatividade do lodo oriundo da ETE da Ilha do Governador. A mudança na aparência do lodo é nítida. Este resultado confirma a alta toxicidade do efluente devido a sua elevada recalcitrância. A partir desse resultado, decidiu-se utilizar o lodo ativado proveniente da REVAP - Refinaria Henrique Lage, da Petrobrás, em São José dos Campos, por já estar adaptado a um efluente de refinaria. A seguir, na Figura IV.1, observa-se a aparência do lodo da ETE da Ilha do Governador no 5º dia do processo de aclimação.

O lodo oriundo da REVAP mostrou-se muito adequado ao efluente em questão durante o período de aclimação.



Figura IV. 1 - Decantação do lodo ativado no processo de aclimação.

IV.2.2 - Determinação do Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)

Para a determinação do tempo de retenção adequado para o sistema, um ensaio preliminar utilizando apenas uma marca de carvão foi realizado. Os valores de DQO obtidos durante o monitoramento de 10 horas de experimento, estão ilustrados na Figura IV.2. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que o tempo de retenção hidráulico ideal para a operação dos reatores é em torno de 3,5 horas.

Analisando o perfil da DQO no reator ELC, observa-se o decaimento significativo do valor da DQO proveniente da atividade microbiana durante 3,5 horas. A partir deste ponto, a DQO da mistura cresce rapidamente e então, sofre pequenos acréscimos e decréscimos no seu valor.

O perfil da DQO a partir de 3,5 h pode ser explicado pela baixa carga orgânica remanescentes neste ponto. Devido a concentração do alimento disponível se encontrar em seu mínimo valor, os microorganismos são forçados a metabolizar seu próprio citoplasma. Durante esta fase, um fenômeno conhecido como lise celular pode ocorrer, no qual os nutrientes restantes nas células mortas se difundem para suprir as células restantes como alimento.

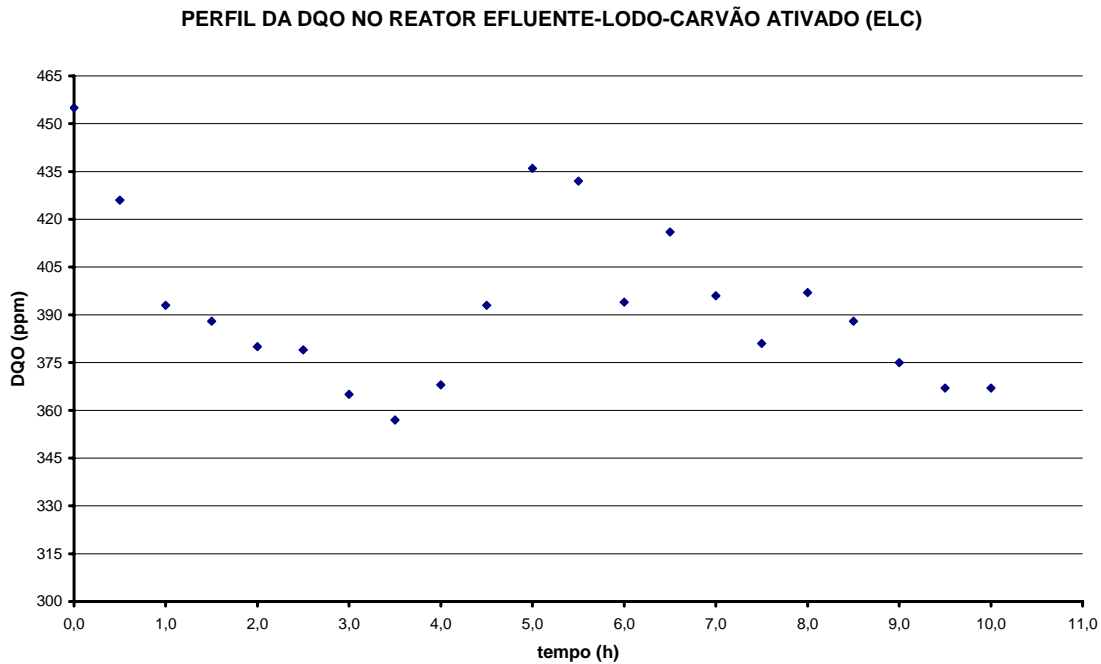


Figura IV. 2 - Perfil da DQO no reator Efluente-Lodo-Carvão (ELC).

Observando a figura IV.2, observa-se valores iniciais para a DQO maiores do que encontrados na caracterização do afluente. Trata-se da contribuição do lodo adicionado, já que este se encontra concentrado e possivelmente com elevadas cargas de matéria orgânica.

IV.2.3 - Determinação de Sólidos Suspensos Totais e Voláteis – SST e SSV

Em relação à biomassa, foram monitorados o SST e SSV. A Tabela IV.2 mostra os resultados para a amostra de carvão do fabricante CARBOMAFRA.

O teor de sólidos suspensos nos reatores durante a primeira etapa de operação em regime contínuo esteve tipicamente dentro da faixa encontrada na literatura (RAMALHO, 1991), ou seja, 2.000 a 3.000 mg SSV/L (sistema de lodos ativados convencional) e 3.500 a 5.000 mg SSV/L (sistemas de aeração prolongada).

Tabela IV. 2 - Resultados das análises de SST e SSV.

Determinação de SST e SSV		
Reator	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
Efluente + Lodo (Controle)	2740	2010
Efluente + Lodo + Carvão (ELC)	2945	2230

Com os dados de SSV e SST obtidos durante o monitoramento dos reatores, calculou-se a relação SSV/SST, e a mesma encontra-se indicada na Tabela IV.3. De acordo com VON SPERLING (1997), há uma relação entre SSV e SST, a qual é função da idade do lodo. Segundo o autor, elevadas idades do lodo implicam em maiores remoções da fração orgânica, representada pelos SSV, fazendo com que a relação SSV/SST seja menor.

Para sistemas de lodos ativados convencional, o autor cita a faixa de SSV/SST entre 0,70 a 0,85, já para a modalidade aeração prolongada a faixa recomendada é de 0,60 a 0,75. Esses valores são típicos para esgoto doméstico, porém pode-se obter uma boa aproximação para efluentes industriais.

Tabela IV. 3 - Relação SSV/SSV no período de operação.

Reator	SSV/SST (mg/L)
Efluente + Lodo (Controle)	0,73
Efluente + Lodo + Carvão (ELC)	0,75

IV.2.4 - Determinação do Índice Volumétrico do Lodo - IVL

O Índice Volumétrico de Lodo nos reatores foi determinado com o auxílio do Cone Inhoff e de um cronômetro. A amostra foi transferida para a proveta e após 30 minutos, leu-se o volume de lodo decantado. Abaixo, na Tabela IV.4, observa-se que os resultados encontrados estão conforme o que recomenda segundo Von Sperling (1997). Segundo Von Sperling (1997), para a geração de um efluente de baixa turbidez, a faixa satisfatória dos valores são abaixo de 150 mL/g.

O IVL é considerado por muitos como um parâmetro mais consistente que a Velocidade de Sedimentação Zonal (VSZ), pois é avaliada ao final do processo de sedimentação, enquanto a VSZ é uma medida feita no instante inicial, refletindo a tendência inicial da sedimentação do lodo. Por isso, pode-se dizer que este parâmetro é um dos mais importantes para o controle operacional sendo indicado para ser analisado diariamente.

O reator controle e apenas um reator ELC foram submetidos a esta análise. A explicação para que somente um reator ELC fosse submetida a análise se deve ao fato de que, todos os reatores contendo Efluente, Lodo e Carvão juntos, foram alimentados com o mesmo percentual de biomassa.

Tabela IV. 4 - Resultados das análises do IVL.

Determinação do IVL	
Reator	IVL (mL/g)
Efluente + Lodo (Controle)	83
Efluente + Lodo + Carvão (ELC)	126

IV.3 – TRATAMENTO BIOLÓGICO AUXILIADO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ

IV.3.1 - Determinação das amostras de carvão com melhor remoção de DQO

Após a determinação do tempo de retenção hidráulica, foram montados reatores para a avaliação do desempenho dos mesmos na remoção dos compostos de difícil tratabilidade para o lodo biológico. Na Tabela IV.5 são

mostrados os resultados de eficiência de remoção inicial (relativo a uma remoção inicial de matéria orgânica após a mistura com carvão ativado) e eficiência de remoção final (relativo à remoção de matéria orgânica após 3,5 h de aeração) . Cabe ressaltar que para o cálculo das eficiências, o valor inicial de DQO foi tomado como o valor do tempo zero do reator controle. Além disso, a Tabela IV.5 mostra os resultados da análise da DQO no instante em que os reatores foram montados, nos tempos de 3,5 e 4,5 horas, este último para verificar se o TRH determinado nos primeiros ensaios estava perfeitamente calculado.

Tabela IV. 5 - Resultado da análise da DQO para todos os tipos de reatores ELC.

REATOR	DQO			(%)	
	Tempo (h)			Remoção inicial *	Remoção Total **
	zero	3,5	4,5		
Controle	318,8	287,6	257,9	9,8	9,8
ELC1	238,2	201,8	210,0	25,3	34,1
ELC2	235,3	180,0	210,0	26,2	43,5
ELC3	241,0	191,8	202,7	24,4	39,8
ELC4	271,9	190,9	237,2	14,7	40,1
ELC5	234,2	173,3	199,4	26,5	45,6
ELC6	230,6	167,7	208,9	27,7	47,4
ELC7	228,3	179,7	198,1	28,4	43,6
ELC8	228,5	192,4	209,3	28,3	39,6

Observação:

$$\text{Remoção Inicial: } \frac{(DQO_{\text{controle},t=0} - DQO_{\text{ensaio},t=0}) \times 100}{DQO_{\text{controle},t=0}}$$

$$\text{Remoção total: } \frac{(DQO_{\text{controle},t=0} - DQO_{\text{ensaio},t=3,5h}) \times 100}{DQO_{\text{controle},t=0}}$$

Observou-se que não havia melhora alguma na remoção após o tempo escolhido, ao contrário, todos os reatores ELC indicaram aumentos nos seus valores de DQO no tempo de 4,5h, ficando perfeitamente claro o efeito de baixa carga orgânica presente no tanque de aeração (Ver Figura IV.2).

Deve ser destacado a eficiência na remoção da DQO dos reatores ELC, pois os valores encontrados nos tempos de 3,5 e 4,5 h, estão dentro dos parâmetros exigidos pela Órgão Ambiental (Segundo a FEEMA, este limite é 250 mg/L de DQO).

Tabela IV. 6 - Resultado da análise da DQO para todos os tipos de reatores EC.

REATOR	DQO			Remoção (%)
	Tempo (h)			
	zero	3,5	4,5	
EC1	230,6	206,5	183,0	10,43
EC2	202,9	193,7	214,9	4,53
EC3	226,8	202,9	213,3	10,56
EC4	228,6	206,7	214,8	9,58
EC5	226,2	184,2	207,0	18,59
EC6	206,0	180,2	185,6	12,52
EC7	233,7	191,1	193,7	18,23
EC8	226,2	199,1	209,0	11,98

Comparando os valores de remoção encontrados nos reatores em estudo, conclui-se que em geral, o reator controle foi o que apresentou a menor eficiência de remoção de DQO no período de 3,5 h. No caso dos reatores EC, acredita-se que estes tenham um desempenho limitado pela saturação do carvão analisado. Mesmo assim, pode-se observar que a contribuição do carvão ativado na remoção de DQO foi significativa.

No que se refere aos reatores ELC, estes se apresentaram como uma alternativa eficaz, para serem utilizados na remoção da DQO de efluentes de refinaria. Obtiveram-se percentuais de remoção total acima dos 45% como nos reatores ELC5 e ELC6.

Em relação aos reatores EC, alguns apresentaram eficiências de remoção acima do obtido pelo reator controle, o que mostra sua ação na adsorção dos resíduos presentes no afluente.

Segundo Eckenfelder (1989), as vantagens apresentadas pelo processo PACT incluem a biodegradação adicional de orgânicos devido a diminuição da toxicidade ou da inibição devido a adsorção pelo carvão. Além disso, pode ocorrer um aumento na degradação de substâncias normalmente não biodegradáveis devido ao aumento do tempo de exposição à biomassa pela adsorção no carvão. O carvão com a substância adsorvida permanece no sistema o tempo relativo à idade do lodo, enquanto na ausência do CAP, a substância permanece no sistema por apenas o TRH.

A partir destes resultados, fica evidenciado o ótimo desempenho apresentado pelos carvões ativados em pó das marcas Brasilac (amostra 5) e Carbomafra (amostra 6), não descartando os da marca Crossfilter (amostras 2 e 7).

Capítulo V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Estudos anteriores que avaliaram o desempenho da adição de CAP em efluentes de indústrias químicas mostraram que é bastante pertinente a avaliação da aplicação desse processo em efluente de refinaria de petróleo, apesar de não serem encontrados com facilidade, referências na literatura sobre tal estudo.

A adição de CAP no sistema de lodo ativado mostrou-se eficiente na redução da DQO. Foram obtidas remoções da ordem de 45 a 47% de DQO, quando utilizado 1 g/L de carvão ativado em pó, em um tempo de retenção de 3,5h. Os resultados do índice volumétrico do lodo indicam que a aplicação de CAP na concentração de 1,0 g/L não afeta a sedimentabilidade do lodo. Observa-se um sobrenadante mais límpido nos reatores coperados com CAP.

Portanto, a metodologia utilizando CAP no sistema de lodos ativados mostrou-se como uma alternativa eficiente no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.

Para a continuidade deste trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

Após a determinação das amostras de CAP dos fornecedores Carbomafra e Brasilac como os de melhor resultado na remoção da DQO do efluente REDUC, seria de grande valia a execução de uma série de experimentos com ambas as amostras, com o objetivo de avaliar a saturação das amostras de CAP na remoção da DQO.

Um outro ponto que poderia ser avaliado seria a adição de CAP em reatores contínuos de Lodos Ativados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Apostila Microambiental encontrada na Internet através do site www.tratamentodeagua.com.br em 15/01/2008.

COSTA, F.C, et al., M. *Aplicação de Carvão Ativado em Pó (CAP) ao Processo Biológico de Tratamento de um Efluente da Indústria Química*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, n. 2, p. 170-176, 2003.

MESQUITA, D. P. B., 2006, *Monitorização e análise de imagem de um reactor descontínuo seqüencial de lamas activadas*, Engenharia de Bioprocessos, Universidade do Minho.

ECKENFELDER Jr., W. W., 1989, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Book Company, New York.

IZQUIERDO, B. K. H., 2006, *Estudo do Comportamento de um Sistema de Lodos Ativados com Reator de Leito Móvel*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Brasil.

LEMES, D. R., *Disponibilidade Hídrica para uma Refinaria de Petróleo sob a Ótica da Gestão dos Recursos Hídricos. Estudo de Caso: Refinaria Duque de Caxias – REDUC*, Universidade do Rio de Janeiro, COPPE, Brasil.

Manual de Lodos Ativados – ACQUA ENGENHARIA e CONSULTORIA LTDA.

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

PETROBRÁS S.A – Disponível em www2.petrobras.com.br.

VON SPERLING, M., 1997, *Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, Volume 2 – Lodos Ativados, DESA, UFMG, Brasil.

VON SPERLING, M., 1997, *Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*, Volume 4 – Lodos Ativados, DESA, UFMG, Brasil.

FEEMA, 1986, *“Critérios e Padrões para lançamento de efluentes Líquidos”*, Norma Técnica NT- 202. R-10, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, Brasil.

FEEMA, 1991, *“Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial”*, DZ - 205. R-5, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, Brasil.