

II-494 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) E CARVÃO ATIVADO GRANULADO COM BIOFILME (CAB) APLICADOS A EFLUENTE DE REFINARIA VISANDO O REÚSO**Bianca Miguel de Souza⁽¹⁾**

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Química com ênfase em Tecnologia Ambiental pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Doutoranda em Tratamento de Águas e Efluentes no PEQ/COPPE/UFRJ.

Ana Cláudia F. P. de Cerqueira

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é Profissional de Meio Ambiente Pleno no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (ana.cerqueira@petrobras.com.br).

Márcia Dezotti

Graduada em Química pela Unicamp, Mestrado e Doutorado em Química pela Unicamp e pós-doutorado na North Carolina State University. Atualmente é Professora Associada no Programa de Engenharia Química da COPPE na Universidade Federal do Rio de Janeiro (mdezotti@peq.coppe.ufrj.br).

Endereço⁽¹⁾: Av. Pedro Calmon, s/nº, Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-596 - Brasil - Tel: +55 (21) 2562-8302 ramal 02 - Laboratório de Controle de Poluição das Águas – COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Química CP 68502, 21941-972. E-mail: bsouza@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO

Este trabalho investiga o tratamento terciário de efluente industrial de refinaria através de processos oxidativos avançados (POA) acoplados com carvão ativado granulado com biofilme (CAB) para fins de reúso. O efluente bruto, proveniente da refinaria Gabriel Passos (REGAP), foi previamente tratado em um biorreator com membranas piloto, com concentração de carbono orgânico total (COT) residual em torno de 30 mg/L. Esta concentração de COT pode causar problemas de bioincrustação no processo subsequente de osmose inversa. Os processos oxidativos O_3/UV e H_2O_2/UV foram selecionados para oxidar a matéria orgânica remanescente e o processo CAB para remover a matéria orgânica residual do efluente de saída dos POA para melhor atender às condições da membrana. Os POA promoveram a oxidação da matéria orgânica recalcitrante, resultado observado através do decaimento da absorbância a 254nm e valores de COT. Os filtros CAB se mostraram eficientes na remoção de matéria orgânica residual alcançando eficiência média de remoção de COT de 65% após longo período de operação (84 dias), enquanto os filtros CAG (controle) saturaram em 28 dias. Baixos valores de COT foram alcançados com o tratamento combinado, chegando a concentrações de 4 a 8,5 mgCOT/L, permitindo o reúso de água. Frente aos resultados promissores com os filtros CAB em escala laboratorial, uma unidade piloto está sendo proposta e seu desempenho poderá ser investigado em condições de tempo real.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação Avançada, Carvão ativado, Biofiltração, Efluente de Refinaria, Reúso.

INTRODUÇÃO

Devido ao elevado potencial de agressão ao meio ambiente, o setor industrial tem se preocupado mais com o controle de seus processos e regulamentação do lançamento de seus efluentes. Novos projetos de desenvolvimento visando o uso racional da água devem ocorrer de forma sustentável e dentro do que estabelecem as leis ambientais (Oenning Jr. & Pawlowsky, 2007). A necessidade de reduzir o consumo de água no setor industrial tem mudado as práticas de operação relativas à gestão e ao uso da água e os efluentes tratados tornam-se fortes candidatos de fonte de água a ser utilizada em outras aplicações industriais.

O Brasil, apesar da abundância de recursos hídricos, apresenta estes recursos geograficamente mal distribuídos. A região amazônica contém cerca de 74% do total de água nacional, porém abriga apenas 7% da população do país segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2007. Embora o setor industrial não seja o principal consumidor de água em comparação com outros setores econômicos, como se observa na Figura 1 (a), o reaproveitamento da água em escala industrial pode resultar em benefícios

econômicos e ambientais. Em refinarias de petróleo, há uma alta demanda de água para torres de resfriamento, caldeiras de vapor e processamentos. A Figura 1 (b) ilustra os usos da água em refinarias de petróleo, como relatado por Monteiro et al. (2004).

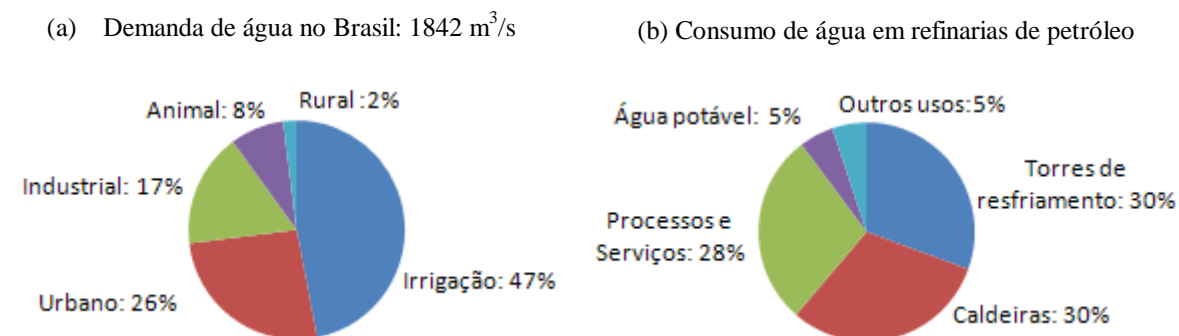


Figura 1. (a) Demanda de água no Brasil (ANA, 2009) e (b) consumo de água em refinarias de petróleo (Monteiro et al., 2004).

A indústria petrolífera utiliza grandes volumes de água e, conseqüentemente, produz uma grande quantidade de águas residuais que possivelmente podem ser reutilizadas em processos cujas exigências de água de alta qualidade não são tão rigorosas (Saien & Nejati, 2007). O volume gerado e a composição de um efluente de refinaria dependem do tipo de óleo a ser processado, das unidades do processo de refino e do modo operacional de cada unidade. Segundo Piras (2000), essa atividade gera entre 0,4 e 1,6 m³ de efluente para cada metro cúbico de óleo refinado. Como durante o refino há o contato direto da água com o óleo, os efluentes resultantes gerados podem estar muito contaminados e o lançamento direto ao meio ambiente pode ocasionar graves impactos econômicos e ambientais.

Os processos oxidativos avançados (POA) são considerados tecnologias limpas capazes de reduzir complexas moléculas orgânicas a CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos através de reações de degradação que envolvem o radical hidroxila (·OH), altamente reativo, não seletivo e que oxida a maioria dos compostos orgânicos encontrados em águas residuais (Lobo & Ried, 2008). Segundo Kusic et al. (2006), a oxidação convencional não é muito eficiente na remoção de compostos orgânicos provenientes de processos biológicos e por este motivo os processos com ozônio e peróxido de hidrogênio associados à radiação ultravioleta (UV) podem ser considerados como alternativas, principalmente quando combinados a um tratamento complementar.

Filtros de carvão ativado granulado (CAG) podem ser usados para tratar efluentes provenientes de processos oxidativos avançados. O CAG tem sido largamente utilizado para remoção de matéria orgânica de águas residuais. Apesar da alta eficiência dos filtros CAG, estes devem ser periodicamente regenerados, o que gera um acréscimo no custo do processo. Um tratamento alternativo é a degradação da matéria orgânica adsorvida no carvão por biofilme, um processo conhecido como carvão ativado granulado com biofilme (CAB) (Simpson, 2008). A sinergia dos processos de adsorção e degradação biológica pode reduzir os custos de substituição e regeneração, prolongando o tempo de vida do filtro de carvão.

O objetivo do estudo foi investigar a aplicação de POA para a oxidação da matéria orgânica recalcitrante de efluente secundário de refinaria, e avaliar posteriormente a adsorção e degradação biológica dos compostos oxidados na etapa de POA utilizando o processo CAB. Uma significativa remoção de COT pode reduzir a bioincrustação no processo subsequente de osmose inversa e viabilizar o reúso industrial em torres de resfriamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente

O efluente avaliado neste trabalho foi o permeado de um biorreator com membranas (BRM) piloto, operado na Refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada no estado de Minas Gerais, Brasil.

Condições Experimentais dos POA

Os experimentos de oxidação foram realizados em um reator de vidro com 1,5L de capacidade. Um tubo de quartzo, verticalmente posicionado no interior do reator, continha uma lâmpada germicida (15W, UV-C a 254nm) com emissão da radiação UV em torno de 8,0 mW/cm². O fluxo de fótons foi determinado conforme sugerido por Nicole et al. (1990) e foi de $5,6 \times 10^{-6}$ Einstein/s. Experimentos de radiação UV sem oxidantes não foram realizados porque ensaios anteriores revelaram baixa remoção de matéria orgânica (<4%, TOC) mesmo em longos tempos de radiação (>60min).

A dosagem de ozônio aplicada variou entre 3,75 e 30 mgO₃/L e nos ensaios H₂O₂/UV dois valores de razão molar C:H₂O₂ foram testados: 1:1 e 1:2. A irradiação foi mantida por 30 minutos em todos os experimentos. Um gerador de ozônio (Multivácuo MV-06/220) foi usado para geração de gás ozônio a partir de oxigênio puro na vazão de 1L/min. A Tabela 1 resume as condições utilizadas nos experimentos de oxidação e a Figura 2 (a) apresenta a configuração do reator utilizado nos POA.

Tabela 1. Condições de Ozonização e Oxidação Avançada.

Ozonização	Tempo de reação = 30 min	[O ₃] = 30 mg/L
H ₂ O ₂ /UV	Tempo de radiação = 30 min	C:H ₂ O ₂ = 1:1 e 1:2
O ₃ /UV	Tempo de radiação = 30 min	[O ₃] = 3,75; 5; 10; 30 mg/L

Condições Experimentais dos filtros CAG e CAB

Dezesseis filtros de carvão foram monitorados, sendo oito filtros controle não colonizados (filtros CAG) e oito filtros colonizados (filtros CAB), operados em paralelo. Estes filtros, constituídos de colunas de policarbonato com 10 cm de altura e diâmetro interno de 2 cm, foram preenchidos com 5,5 g de carvão ativado granulado betuminoso, da marca Filtrasorb 400 (F-400) da Calgon, com grânulos de tamanho variando entre 1 – 1,5 mm. Um suporte de lã de vidro (inerte) foi utilizado para manter os grânulos dentro das colunas.

As colunas foram alimentadas com o efluente do biorreator com membranas sem tratamento e com o mesmo efluente previamente tratado com processos oxidativos avançados. Com base nos resultados obtidos nos experimentos de oxidação (redução da absorbância e remoção de COT), apenas os efluentes dos processos O₃/UV e H₂O₂/UV alimentaram os filtros CAB. A Tabela 2 mostra o arranjo experimental adotado para alimentação dos filtros, indicando sua proveniência.

Os filtros CAB foram inoculados com lodo aclimatado de MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor). Oito colunas (nº 1 a 8) foram colonizadas com efluente diluído de refinaria durante 1 mês (filtros CAB). As outras oito colunas (nº 9 a 16) foram operadas como filtros CAG e, para evitar a formação de biofilme, foram alimentadas com o efluente contendo 0,8 g/L de azida de sódio. A vazão dos filtros variou de 0,5 a 1 mL/min durante todo o experimento. O sistema experimental usado para os filtros CAG e CAB é apresentado na Figura 2 (b).

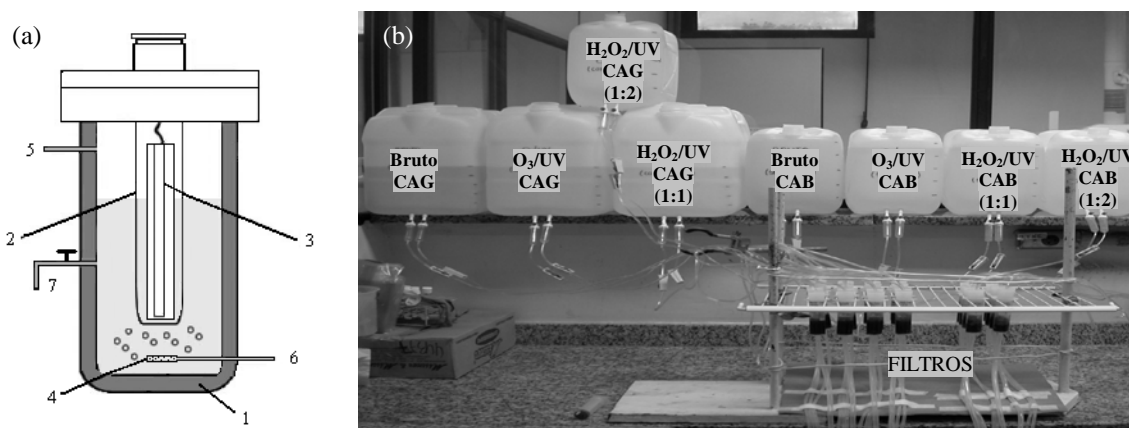


Figura 2. (a) Reator dos POA: (1) papel alumínio, (2) tubo de quartzo, (3) lâmpada UV 15 W, (4) difusor de gás, (5) saída e (6) entrada de gás, (7) retirada de amostra. (b) Sistema CAG e CAB.

Tabela 2. Afluentes dos filtros CAG e CAB.

Afluente	CAB – filtro nº	CAG - filtro nº
saída do processo O ₃ /UV (10 mgO ₃ /L)	1, 2	9, 10
saída do processo H ₂ O ₂ /UV (1C:1H ₂ O ₂)	3, 4	11, 12
saída do processo H ₂ O ₂ /UV (1C:2H ₂ O ₂)	5, 6	13, 14
saída do processo BRM (bruto)	7, 8	15, 16

Metodologia Analítica

A concentração de carbono orgânico total (COT) foi determinada utilizando o analisador da Shimadzu TOC-5000A e a absorbância foi medida a 254 nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS (modelo 1240). A turbidez foi medida usando um turbidímetro da PoliControl (modelo AP-2000) e o pH foi monitorado com um pHmetro portátil. Os métodos analíticos usados para determinação de DQO, condutividade, cloreto, amônia e SST foram os mesmos recomendados por APHA (2005). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado granulado foi obtida usando um microscópio eletrônico, FEI, modelo Quanta 200.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente

A Tabela 3 apresenta a caracterização do permeado do BRM usado nos experimentos. Durante o trabalho experimental oito remessas de efluente foram coletadas, com 40L cada uma. O efluente apresentou uma variabilidade inerente, devido às características do afluente do processo BRM. As refinarias de petróleo são indústrias complexas e processam diferentes tipos de óleos, utilizando diferentes condições de operação. Consequentemente, os efluentes de refinaria apresentam uma composição variável. Em termos de COT, o parâmetro de interesse para a nossa investigação, o intervalo de variação foi expressivo (15 a 50 mg/L).

Tabela 3. Caracterização do efluente bruto (permeado do BRM)

COT (mg/L)	15 – 50
DQO (mg/L)	60 – 80
Condutividade (mS/cm)	1 – 1,9
Turbidez (NTU)	0,02 – 0,27
pH	5,5 – 7,5
SST (mg/L)	0,5 – 20
Cloreto (mg/L)	290 – 450
Amônia (mg/L)	25 – 55

Processos oxidativos avançados

A ozonização não foi eficiente na remoção de COT do efluente bruto, mesmo quando se utilizou uma alta dosagem de ozônio (30 mg/L) e um longo tempo de reação (60 min). Maiores remoções de COT foram atingidas quando o ozônio foi combinado com radiação UV. Para um tempo de irradiação de 30 min, a remoção de COT aumentou com a dose de ozônio, como indicado na Tabela 4. No entanto, mesmo quando uma dose elevada foi aplicada (30 mg/L), a remoção de COT foi baixa (37%).

Além da remoção de COT, a redução de absorbância foi usada para avaliar o desempenho dos processos de oxidação. A redução da absorbância em comprimento de onda de 254 nm pode ser considerada um indicador do progresso da reação de oxidação, pois é o comprimento de onda característico de duplas e triplas ligações e compostos aromáticos. Uma redução da absorbância neste comprimento de onda é uma indicação de que ligações de carbono estão sendo clivadas, produzido compostos de menor massa molar.

Para o processo O₃/UV, o objetivo foi alcançar a maior redução de absorbância com o menor consumo de O₃. Na Tabela 4 pode-se observar que esta condição foi obtida para uma dosagem de ozônio de 10 mgO₃/L. Esta dosagem foi então utilizada no processo O₃/UV para produzir o efluente de alimentação dos filtros CAB e CAG. O processo H₂O₂/UV levou a reduções de absorbância moderada (31 e 48%) e de remoção de COT de 16 a 18%, para as razões molares C:H₂O₂ de 1:1 e 1:2, respectivamente.

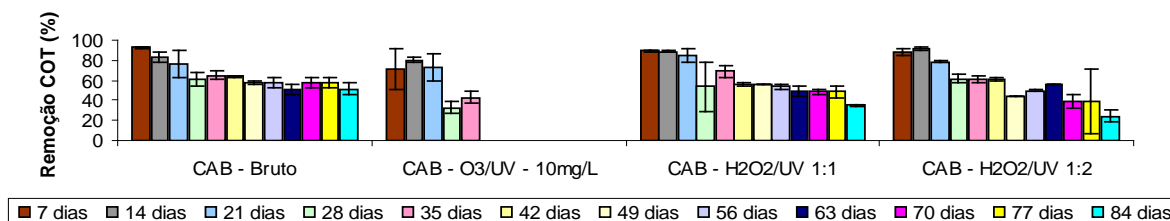
Tabela 4. Remoção de COT e redução da absorvância dos experimentos de oxidação

Processo	[O ₃] (mg/L)	tempo (min)	Remoção COT (%)	Redução Abs.* (%)
O ₃	30	60	5	nd
O ₃ /UV	3,75	30	5	41
O ₃ /UV	5	30	6	44
O ₃ /UV	10	30	10	79
O ₃ /UV	30	30	37	82
H ₂ O ₂ /UV 1C: 1H ₂ O ₂	-	30	16	31
H ₂ O ₂ /UV 1C: 2 H ₂ O ₂	-	30	18	48

* Absorvância a 254 nm; nd = não determinado.

Filtros de carvão ativado granulado com biofilme (CAB)

Com base nos resultados obtidos nos experimentos de oxidação (Tabela 4), apenas os efluentes dos seguintes POA alimentaram os filtros de carvão: O₃/UV (10 mgO₃/L) e os sistemas de H₂O₂/UV. Dezesesseis filtros foram monitorados (8 CAG controle e 8 CAB). Conforme mostra a Figura 3, a eficiência de remoção de COT nos filtros CAB caiu ao longo do tempo de operação. Na 1ª semana, a remoção de COT foi de aproximadamente 90% para todos os efluentes, incluindo os não-tratados por POA, e após 84 dias de operação a remoção dos filtros CAB variava entre 30 e 60%. Este resultado é muito bom, já que os filtros não foram retrolavados durante o tempo de operação. Em contraste, a eficiência de remoção caiu para praticamente zero nos filtros CAG controle após 28 dias (resultado não apresentado).

**Figura 3. Eficiência de remoção de COT nos filtros CAB com diferentes afluentes.**

Na 5ª semana de operação, as remoções de COT ainda estavam elevadas, mas a operação do sistema O₃/UV-CAB teve que ser interrompida devido a problemas técnicos com o gerador de ozônio. A Tabela 5 mostra a eficiência média de remoção de COT obtida em períodos de 35 e 84 dias. O sistema O₃/UV-CAB apresentou a menor eficiência no período de 35 dias de operação. Este foi um resultado inesperado, uma vez que O₃/UV (10 mg/L) promoveram alta redução da absorvância 254 nm (79%) em comparação com os outros dois sistemas H₂O₂/UV (Tabela 4). Outro resultado surpreendente foi a alta eficiência dos filtros CAB alimentados com efluente do BRM (sem oxidação). Na última semana de funcionamento, a eficiência de remoção de COT nos filtros foi superior a 50%, enquanto os filtros CAB alimentados com água residuária oxidada (H₂O₂/UV 1:1 e 1:2) apresentaram eficiências de remoção de 35% e 21%, respectivamente.

Tabela 5. Eficiência média de remoção de COT obtida nos filtros CAB

Tratamento Prévio	Remoção COT (%)	
	Após 35 dias	Após 84 dias
O ₃ /UV (10 mgO ₃ /L)	60	-
H ₂ O ₂ /UV (1C:1H ₂ O ₂)	76	65
H ₂ O ₂ /UV (1C:2H ₂ O ₂)	76	63
Sem tratamento prévio	75	65

A absorvância a 254nm caiu durante o tratamento nos filtros CAB. Aproximadamente 80% da absorvância do afluente foi sendo reduzida, após 84 dias de operação, no filtro alimentado com efluente não tratado. Neste mesmo período os filtros alimentados com efluentes de H₂O₂/UV 1:1 e 1:2 apresentaram reduções de absorvância de 65% e 54%, respectivamente. A condutividade permaneceu constante durante todo o processo em todos os filtros CAB. O pH aumentou para 8,0 e manteve-se ligeiramente básico, provavelmente devido à mineralização e à presença de carbonatos.

Como pode-se observar na Figura 3, o filtro CAB alimentado com o permeado do BRM (bruto) apresentou alta eficiência de remoção de COT, com concentrações de COT compreendidas entre 6 e 13 mg/L. Baixas concentrações de COT também foram obtidas nos filtros CAB alimentados com efluentes tratados com H_2O_2 /UV nos dois processos testados ($C: H_2O_2 = 1:1$ e $1:2$). Para esses dois sistemas, o COT de saída dos filtros ficou nos seguintes intervalos de valores: 4 a 8 mg/L ($C:H_2O_2 = 1:1$) e 5,5 a 8,5 mg/L ($C:H_2O_2 = 1:2$). Concentrações relativamente mais altas de COT foram observadas nos filtros alimentados com o efluente do processo O_3 /UV (9 a 14,5 mg / L).

Embora os processos de oxidação testados não tenham removido o COT em grande quantidade, estes contribuíram para a obtenção de efluentes com baixos valores de COT no final do tratamento sequencial (oxidação + filtração CAB). Apesar da complexidade de incrustação, o fornecedor de osmose reversa recomenda um limite máximo de 3 mgCOT/L, que não foi alcançado nos experimentos. No entanto, quando alimentados com efluentes de processos H_2O_2 /UV, os filtros CAB produziram um efluente com valores de COT próximos ao limite exigido. É importante mencionar que efluentes com níveis de COT abaixo de 10mg/L, como os obtidos neste trabalho, podem ser reutilizados em diversas operações da indústria de refino de petróleo.

Os resultados obtidos neste trabalho nos levaram a considerar uma outra alternativa para tratar o efluente do biorreator com membranas e gerar um efluente final com COT menor que 3 mg/L: filtração CAB seguido pelo processo H_2O_2 /UV. Esta alternativa será investigada na planta piloto e alguns parâmetros de operação do filtro CAB serão ajustados para atingir melhores resultados com o tratamento.

Evidência de colonização dos filtros

A Figura 4 mostra os resultados da MEV dos filtros CAB, após 84 dias de operação, onde se observa o crescimento biológico ocorrido na superfície do carvão. Os resultados de remoção de COT alcançados podem ser atribuídos à atividade dos microrganismos fixos sobre as partículas de carvão. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura confirmaram o crescimento biológico ocorrido na superfície do carvão ativado. Os resultados expressivos de remoção de COT alcançados nos filtros CAB podem estar associados à atividade dos microrganismos fixos sobre as partículas de carbono.

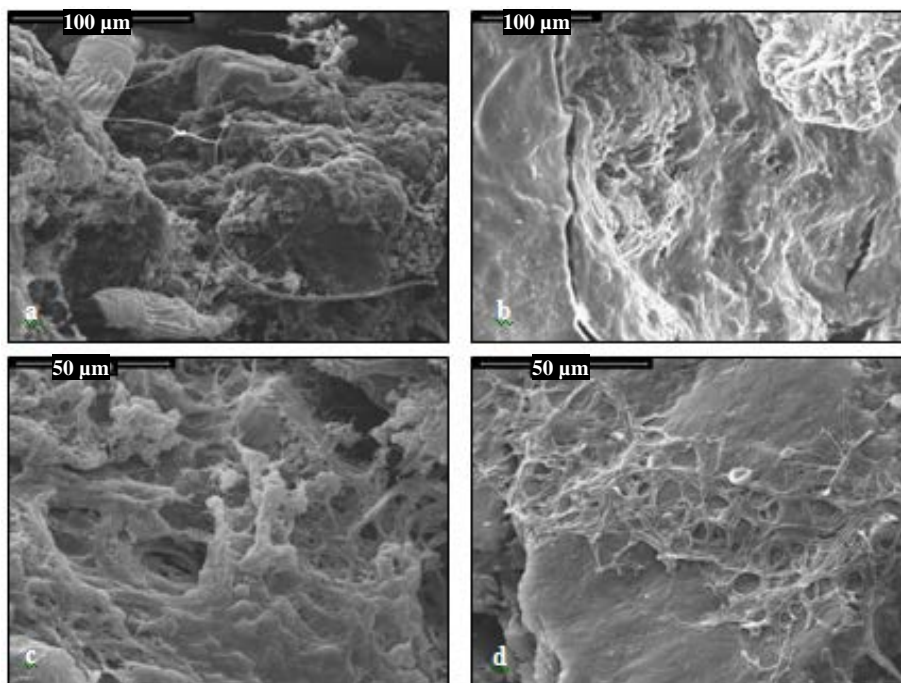


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filtros CAB após 84 dias de operação. Filtro alimentado por: (a) efluente bruto, (b) O_3 /UV 10 mg O_3 /L (c) H_2O_2 /UV (1C:1 H_2O_2) e (d) H_2O_2 /UV (1C:2 H_2O_2).

CONCLUSÕES

Os POA promoveram a oxidação da matéria orgânica do permeado do BRM piloto, resultado observado através do decaimento da absorbância a 254nm e valores de COT. O processo de ozonização não foi eficiente na remoção do COT, entretanto quando combinado com radiação UV, uma melhora na eficiência de remoção de COT foi observada. Os processos H_2O_2 /UV (razão molar C: H_2O_2 de 1:1 e 1:2) também apresentaram baixa remoção de COT, na faixa de 16 a 18%. Apesar das baixas eficiências de remoção de COT dos processos de oxidação testados, os efluentes desses processos quando combinados com CAB apresentaram baixas concentrações de COT, mostrando que os POA oxidaram a matéria orgânica, tornando-a mais biodegradável.

Os filtros CAB se mostraram eficientes na remoção de matéria orgânica residual alcançando eficiência média de remoção de COT de 65% após 84 dias de operação, enquanto os filtros CAG (controle) saturaram em 28 dias. Quando o efluente bruto alimentou diretamente os filtros CAB sem pré-oxidação, uma alta remoção de COT foi observada. No entanto, sem pré-oxidação, os níveis finais de COT no efluente tratado eram de 6 a 13 mg/L e foram superiores aos observados em sistemas H_2O_2 /UV-CAB.

Baixos valores de COT foram alcançados com o tratamento combinado, chegando a concentrações de 4 a 8,5 mg/L, permitindo o reúso de água. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram considerar outras alternativas, como a combinação de filtros CAB + H_2O_2 /UV. Uma unidade piloto está sendo montada e seu desempenho poderá ser investigado em tempo real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANA (Agência Nacional de Águas). Demandas do Uso Consuntivo, Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/>. Acesso em: Outubro, 2009.
2. APHA, AWWA and WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., New York, USA. 2005.
3. KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and ozone-based technologies. Chemical Engineering Journal, v.123, n.3, p. 127-137. 2006.
4. LOBO, W. S., RIED, A.. A comparison of treatment processes combining ozone, UV and hydrogen peroxide, Ozone News, v.36, n.4, p. 18-27. 2008.
5. MONTEIRO, J. P., MAGRINI, A., SZKLO, A. S., et al. Gerenciamento de água na indústria de refino de petróleo e as perspectivas de reúso. 1º Congresso Acadêmico sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento do Rio de Janeiro. 2004. Acesso em: Outubro, 2009. Disponível em: http://www.aquaflot.com.br/artigos/Gerenciamento_de_gua_na_Industria_de_Refino_de_Petroleo_e_as_Perspectivas_de_Reuso.pdf.
6. NICOLE, I.; DE LAAT, J.; DORE, M.; DUGUET, J. P.; BONNEL, C. "Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene". Water Research, v.24, n.2, p. 157-168. 1990.
7. OENNING Jr., A., PAWLOWSKY, U. Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry, Sanitary Engineering and Environmental, v.12, n.3, p. 305-316. 2007.
8. PIRAS, P. F. Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. Tese de doutorado do Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2000.
9. SAIEN, J., NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions, Journal of Hazardous Materials, v.148, n.1-2, p. 491- 495. 2007.
10. SIMPSON, D. R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Water Research, v.42, n.12, p. 2839-2848. 2008.