

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**BRUNO HENRIQUE FILGUEIRA AZEREDO  
NATANE CAROLINE VIEIRA**

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE COQUERIA/CARBOQUÍMICO APLICADA AO  
ESTUDO DE CASO DE SIDERURGIA**

**VOLTA REDONDA, RJ**

**2020**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA**  
**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE COQUERIA/CARBOQUÍMICO APLICADA AO  
ESTUDO DE CASO DE SIDERURGIA**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do UniFOA como requisito à obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Alunos: Bruno Henrique Filgueira Azeredo  
e Natane Caroline Vieira

Orientador: Prof. Dr. Amarildo de Oliveira  
Ferraz

Coorientador: Me. Antônio Carlos Simões  
de Santana Filho

**VOLTA REDONDA, RJ**

**2020**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Alunos:

Bruno Henrique Filgueira Azeredo

Natane Caroline Vieira

Título da monografia:

Avaliação de processos para tratamento de efluentes de Coqueria/Carboquímico aplicada ao estudo de caso de siderurgia.

Orientador: Prof. Dr. Amarildo de Oliveira Ferraz

Coorientador: Me. Antônio Carlos Simões de Santana Filho

Banca examinadora:

*Ana Claudia de Almeida Cardinot*

Prof. Me. Ana Claudia de Almeida Cardinot

*Erika Fraga Rodrigues*

Prof. Me. Erika Fraga Rodrigues

Dedicamos este trabalho ao nosso mestre orientador Amarildo Ferraz, por cada minuto dedicado à orientação desse projeto. E ao nosso coorientador Antônio Simões, por todo apoio.

Além disso, dedicamos esse trabalho aos professores presentes em nossa jornada, aos nossos familiares e amigos. Essa conquista não seria possível sem a paciência, dedicação e apoio de cada um de vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaríamos de agradecer a Deus, pois o mesmo nos proporcionou saúde e sabedoria para que pudéssemos concluir esta etapa de nossas vidas.

Agradecemos a nossa família, pelos seus esforços para a nossa educação, pelo apoio que sempre nos deram durante a graduação, e todo incentivo nos momentos mais difíceis.

Um agradecimento especial ao nosso orientador, visto que sua dedicação e seu incentivo foram imprescindíveis para que esse trabalho fosse realizado em meio à pandemia de COVID-19, que trouxe muitas mudanças e desafios. Além disso, agradecemos ao nosso coorientador por todo apoio e incentivo para a elaboração deste trabalho.

Também queremos agradecer à Universidade Fundação Oswaldo Aranha - UniFOA e ao seu corpo docente, em especial os professores do nosso curso e a nossa querida coordenação, pela elevada qualidade de ensino oferecido a nós, e por todo apoio e carinho durante a nossa jornada na instituição.

E, somos gratos aos amigos e companheiros que nos deram suporte e apoio durante a realização desse trabalho, além da compreensão dos mesmos pela nossa ausência durante essa caminhada.

## RESUMO

A alta carga de contaminação, presente no efluente oriundo de coqueria e carboquímico nas siderurgias, resulta em um aumento no custo operacional da estação de tratamento biológico responsável pelo tratamento deste efluente. A partir do levantamento realizado em estudos da literatura internacional, objetivou-se propor técnicas eficazes de tratamento do efluente bruto de coqueria e carboquímico que atuassem de forma complementar junto ao atual tratamento que ocorre na siderurgia em estudo. A proposta de tratamentos complementares foi elaborada através da escolha da indústria fictícia como estudo de caso, caracterização do efluente em questão, extenso levantamento bibliográfico por tecnologias de tratamento do efluente em questão e comparação das eficiências de remoção dos contaminantes, encontradas nos tratamentos levantados. Ao final, recomendou-se a realização de análise econômica dos tratamentos propostos quando aplicados em grande escala, ficando a cargo da empresa decidir pela viabilidade de implementação dos mesmos. Os tratamentos sugeridos foram: PLA de duas etapas, PLA de três etapas A/O1/O2, A1/A2/O-MBR, Ozonização, Precipitação da Estruvita com sais de magnésio e fosfato, MBBR, Descarga de corona pulsada, Tecnologia de membrana (NF), Oxidação de ozônio, Osmose direta-nanofiltração e Oxidação A2O-Fenton.

**Palavras chave:** Carboquímico; Coqueria; Siderurgia; Efluente; Biológico.

## **ABSTRACT**

The high contamination load, present in the effluent from coke oven and carbochemical in steel mills, results in an increase in the operating cost of the biological treatment plant responsible for treating this effluent. From the survey carried out in studies of international literature, it was aimed at proposing effective techniques for the treatment of raw coke oven and carbochemical effluent that would act in a complementary way with the current treatment that occurs in the steel industry under study. The proposal for complementary treatments was elaborated through the choice of the fictitious industry as a case study, characterization of the effluent in question, extensive bibliographical survey by technologies of treatment of the effluent in question and comparison of the efficiencies of removal of contaminants, found in the treatments raised. In the end, it was recommended to carry out an economic analysis of the proposed treatments when applied on a large scale, leaving the company to decide on the feasibility of implementing them. The suggested treatments were: Two-stage PLA, Three-stage PLA A/O1/O2, A1/A2/O-MBR, Ozonization, Struvite precipitation with magnesium and phosphate salts, MBBR, Pulsed corona, Membrane Technology (NF), Ozone oxidation, Direct osmosis-nanofiltration and A2O-Fenton oxidation.

**Keywords:** Carbochemical; Coke; Steel Industry; Effluent; Biological.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
1.1	<b>Problema abordado</b>	15
1.2	<b>Justificativa</b>	15
1.3	<b>Estratégia de pesquisa</b>	16
1.4	<b>Objetivo geral</b>	16
1.4.1	<b>Objetivos específicos</b>	16
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	17
2.1	<b>Processos que originam o efluente em estudo</b>	17
2.2	<b>Tratamento preliminar</b>	22
2.2.1	<b>Remoção de óleos e sólidos</b>	23
2.2.2	<b>Remoção de alcatrão e compostos poli aromáticos</b>	26
2.2.3	<b>Remoção de amônia por destilação</b>	27
2.3	<b>Tratamento primário</b>	29
2.3.1	<b>Equalização</b>	29
2.3.2	<b>Tratamento físico-químico</b>	30
2.3.2.1	<b>Coagulação/Floculação</b>	30
2.3.2.2	<b>Filtração</b>	32
2.3.2.3	<b>Adsorção</b>	34
2.4	<b>Tratamento secundário</b>	35
2.4.1	<b>Tratamento biológico</b>	37
2.5	<b>Tratamento terciário</b>	38
2.5.1	<b>Remoção de amônia por processos biológicos/químicos</b>	38
2.6	<b>Tratamento avançado</b>	40
2.6.1	<b>Processo oxidativo avançado</b>	40
2.6.2	<b>Tratamento com membranas</b>	45
2.6.3	<b>Tratamento eletrolítico</b>	46

2.6.3.1	Mecanismos do processo de eletrocoagulação-eletroflotação.....	48
2.6.3.2	Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação-eletroflotação.....	53
2.7	Estrado da arte das tecnologias aplicadas ao tratamento de efluente de Coqueria e Carboquímico.....	55
3	ESTUDO DE CASO .....	76
3.1	Metodologia.....	76
3.2	Descrição do processo .....	76
3.3	Descrição do atual tratamento .....	79
3.4	Características do efluente/afluente .....	82
3.5	Problemas encontrados no atual sistema.....	84
4	PROPOSTA DE MELHORIA.....	85
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	88
6	REFERÊNCIAS .....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos principais produtos obtidos pela destilação do carvão e sua distribuição percentual.....	20
Figura 2 - Fluxograma típico de sistema de Tratamento de Gás de Coqueria. ....	22
Figura 3 - Esquema de um decantador convencional .....	23
Figura 4 - Separador Convencional e com placas.....	25
Figura 5 - Gradeamento de uma estação de tratamento .....	26
Figura 6 - Representação da coluna de destilação de amônia fixa .....	28
Figura 7 - Tanque de Equalização .....	30
Figura 8 - Esquema de uma unidade de coagulação/floculação .....	32
Figura 9 - Filtro de Areia.....	33
Figura 10 - Membranas de Osmose Inversa. ....	33
Figura 11 - Esquema representativo dos três estágios do processo de adsorção ....	34
Figura 12 - Tanque de lodo ativado.....	36
Figura 13 - Esquema convencional de tratamento por lodo ativado.....	37
Figura 14 - Esquema mostrando os mecanismos típicos dos processos de eletrocoagulação-eletroflotação. ....	53
Figura 15 - Baterias de Coque. ....	77
Figura 16 - Fluxograma do gás de Coqueria no setor Carboquímico.....	78
Figura 17 - Fluxograma do processo.....	79
Figura 18 - Fluxograma da Estação de Tratamento Biológico.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do alcatrão e temperatura de destilação. ....	19
Tabela 2 - Efluente da lavagem e resfriamento do gás e do apagamento do coque.	21
Tabela 3 - Classificação do tamanho dos poros.....	35
Tabela 4 - Relação das tecnologias dos sistemas de tratamento secundário .....	36
Tabela 5 - Tratamento de efluentes por processos de oxidação química .....	41
Tabela 6 - Principais oxidantes e seu potencial de oxidação .....	42
Tabela 7 - Processos oxidativos avançados mais comuns .....	43
Tabela 8 - Diferenças e aplicações das membranas.....	46
Tabela 9 - Ordem decrescente de facilidade de descarga de cátions e ânions. ....	50
Tabela 10 - Tratamento de águas residuais de coque por diferentes procedimentos .....	70
Tabela 11 - Caracterização do Afluente e Efluente. ....	83
Tabela 12 - Sistemas de tratamento propostos ao estudo de caso.....	86

## LISTA DE SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
ARC	Águas Residuais de Coque
BL	Bio-carvão derivado de Lodo
BTX	Benzeno, Tolueno, Xileno
CAC	Carvão Ativado Comercial
CDL	Carvão Ativado Derivado de Lodo
CEP	Coagulação Eletro Peroxi
CG/EM	Cromatografia Gasosa–Espectrometria de Massa
CHCN	Compostos Heterocíclicos Contendo Nitrogênio
CLP	Controlador Lógico Programável
COT	Carbono Orgânico Total
CPD	Corrente de Pulso Direta
CPI	<i>Corrugated Plate Interceptor</i>
CT	Cianeto Total
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDB	Diamante Dopado com Boro
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
DV	Destilação a Vácuo
DVP	Destilação a Vácuo com Promotores
EC	Eletrocoagulação
ECF	Eletrocoagulação-Eletroflotação

EITF	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
ETB	Estação de Tratamento Biológico
ETEs	Estações de Tratamento de Águas Residuais de Coque
FAB	Filtro Aeróbio Biológico
FAM	Fosfato de Amônio Magnésio
FRS	Fluxo Reverso de Sal
FZV	Ferro de Valência Zero
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
GDC	Gás De Coqueria
HAPs	Hydrocarbonetos Aromáticos Polinucleares
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MBBR	Reator de Biofilme de Leito Móvel
MBR	Biorreator de Membrana
MEE	Matriz de Excitação-Emissão
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MF	Microfiltração
MOAD	Matéria Orgânica Aromática Dissolvida
NF	Nano Filtração
OASC	Oxidação com Água Supercrítica
OD	Osmose Direta
OD <sup>1</sup>	Oxigênio Dissolvido
OG	Óleos e Graxas
OH	Radical Hidroxila

OI	Osmose Inversa
PC	Peroxi-Coagulação
PEQ	Peroxidação Eletroquímica
pH	Potencial Hidrogeniônico
PHA	Processo de Hierarquia Analítica
POA	Processos de Oxidação Avançados
PPI	<i>Parallel Plate Interceptor</i>
RPM	Rotação Por Minuto
SBR	Reator de Batelada Sequencial
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SS	Sólidos Suspensos
ST	Sólidos Totais
TECBT	Tratamento de Efluente de Coque Bio-Tratado
TRHs	Tempo de Retenção Hidráulica
TSD	Total de Sólidos Dissolvidos
TSS	Total de Sólidos Suspensos
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível

## 1 INTRODUÇÃO

Em uma linha temporal, pode-se dizer que a metalurgia atual teve seu início por volta de 2750 A.C., quando surgiram os primeiros objetos fabricados a partir de meteoritos. Mais recentemente, no final do século 18, essa linha temporal ficou marcada por um importante episódio caracterizado pelo aumento na demanda por ferro trabalhado, episódio esse chamado de Revolução Industrial. Na época, o ferro era o único material disponível no mercado que combinava resistência mecânica e maleabilidade para a fabricação de máquinas e equipamentos (TSCHIPTSCHIN, 2020).

Nesse contexto de industrialização e aumento na demanda por ferro trabalhado, surge a siderúrgica em estudo, com o intuito de aumentar a capacidade de produção de aço do Brasil, possibilitando assim o desenvolvimento do país, pois a produção de aço advindo dessa indústria de base, viabilizou a implantação das primeiras indústrias nacionais gerando o crescimento do parque nacional que hoje tem grande complexidade.

Ao longo dos anos, o histórico ambiental da siderúrgica em sua planta industrial, deixou diversos rastros de destruição que nunca serão apagados, rastros estes que envolvem a emissão de diversos gases da produção siderúrgica, de seus altos-fornos e de outros processos, e a poluição do solo e da água com os resíduos que eram descartados sem a devida mitigação. Acontecimentos desse caráter começaram a chamar a atenção do governo, no qual os órgãos ambientais começaram a pressionar as empresas para que os seus impactos ambientais fossem mitigados. Neste cenário, como medida de minimização de seus impactos ambientais e também como medida de redução de custo, em função do reaproveitamento do gás, é implantado o setor Carboquímico dentro da empresa, que se utiliza dos produtos (gás de coqueria e alcatrão) gerados no processo da fabricação de coque para extrair subprodutos que podem ser reutilizados e comercializados, produtos estes que inicialmente eram considerados resíduos, portanto, liberados para o meio ambiente, e a água utilizada para resfriar o coque, mesmo que em pequenas quantidades, contaminada com compostos orgânicos, poderia ser lançada no corpo hídrico impactando negativamente os ecossistemas.

Com o surgimento desse novo setor na empresa, ocorreu a geração de efluentes líquidos industriais, antes descartados no corpo hídrico, levando à necessidade de tratamento do mesmo. É projetada então a Estação de Tratamento Biológico (ETB), onde é tratado todo o efluente oriundo do setor de coqueria e carboquímico. Por possuir contato direto com os subprodutos da coqueria, o efluente em questão chega à estação de tratamento com má qualidade, apresentando altas concentrações de sulfetos, naftalenos, fenóis, cianeto, amônia e outros contaminantes, acarretando danos ao sistema de tratamento da ETB, como a perda dos microrganismos que atuam no processo de tratamento biológico.

Sendo assim, o presente trabalho tem intuito de propor melhorias ao sistema de tratamento atual através de uma vasta pesquisa na literatura científica objetivando uma análise criteriosa dos principais métodos de tratamento de efluentes existentes atualmente e sistemas similares.

### **1.1 Problema abordado**

A problemática do projeto se baseia em investigar, a partir de estudos preexistentes, técnicas de tratamento complementares de maior eficácia, dentre as disponíveis no mercado, para o tratamento do efluente bruto de coqueria e carboquímico. Pois o mesmo vem causando danos pela alta carga de contaminação com que chega na ETB atualmente, o que tem acarretado no aumento de custo da operação da estação e resultado na má qualidade do efluente para reuso na linha produção do aço ou possivelmente descarte.

### **1.2 Justificativa**

O presente projeto é justificado a partir da importância de manter uma boa qualidade do efluente para que o mesmo possa ser reaproveitado em várias vertentes dentro do processo de produção do aço, e, atendendo às normas vigentes, se necessário possa até ser descartado corretamente no corpo hídrico, visto que a escassez de água potável já é uma realidade na atual sociedade. Além das válidas discussões que a pesquisa promove sobre a eficiência das estações de tratamento de efluentes industriais.

### **1.3 Estratégia de pesquisa**

Para o desenvolvimento do projeto, utilizou-se como estratégia de pesquisa o estudo de caso de uma empresa siderúrgica, buscando um melhor entendimento do processo já existente, sendo apresentada uma proposta para dar suporte ao atual processo da empresa, através de uma extensa pesquisa realizada na literatura relacionada aos possíveis processos de tratamento do efluente industrial em questão.

### **1.4 Objetivo geral**

O principal objetivo do projeto é propor técnicas eficazes, a partir da investigação de estudos preexistentes, que mostram-se mais indicadas, dentre as disponíveis no mercado, para o tratamento de efluente bruto de coqueria e carboquímico, através da avaliação dos problemas existentes, caracterização do efluente em questão e seus poluentes problema e da análise realizada na literatura científica quanto aos processos aplicados ao tratamento do efluente e as eficiências obtidas nos diversos e mais relevantes estudos científicos. Permitindo desta forma, propor uma adequação que possa levar a uma melhora na eficiência da remoção dos contaminantes do efluente industrial e seu reuso ou descarte no meio ambiente.

#### **1.4.1 Objetivos específicos**

- Realizar um levantamento dos dados preexistentes, objetivando o levantamento completo das características do efluente bruto;
- Levantar, através de uma vasta pesquisa na literatura relevante, os principais tratamentos aplicados ao efluente em questão, levando em consideração, principalmente, as eficiências de remoção dos contaminantes problema presentes no efluente;
- Comparar as eficiências atuais da ETB com as levantadas nos estudos, e;
- Propor melhorias a partir das informações levantadas sobre o tratamento dos contaminantes em sistemas similares existentes ou descritos em estudos científicos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processos que originam o efluente em estudo

O estudo de caso em questão é baseado no tratamento de um efluente líquido oriundo de dois processos metalúrgicos, a coqueificação e o carboquímico.

No processo de coqueificação, o carvão mineral é submetido a altas temperaturas, até cerca de 1.450°C, entre seis etapas, nas quais o mesmo sofre decomposição térmica dando origem ao coque metalúrgico e produtos voláteis. O coque é um material poroso, considerado um resíduo sólido e de alta resistência mecânica, oriundo do carvão betuminoso, sendo fonte redutora e de energia para o processo de geração do ferro gusa nos Alto Fornos metalúrgicos, normalmente da produção de aço (ALVES, F., 2017).

Neste processo o carvão sofre transformações devido aos seus compostos minerais, que são responsáveis pelo comportamento do mesmo durante todo o processo. Esses compostos são divididos em duas categorias, minerais reativos e minerais inertes. Os reativos são responsáveis pela função de ligantes, onde os mesmos sofrem fusão e em seguida se solidificam. Já os minerais inertes se agregam pelos ligantes, pois os mesmos não conseguem sofrer fusão, e assim o carvão passa pelas seis etapas de coqueificação se transformando conforme seus compostos se comportam em relação a mudança de temperatura (ALVES, F., 2017).

Para que o processo de coqueificação ocorra completamente, o carvão mineral precisa passar por todas as seis etapas do processo. A primeira etapa ocorre após o adicionamento do carvão nos fornos e consiste em remover qualquer vestígio de umidade no material, com temperaturas de 100 e 120°C. Na próxima etapa a temperatura aumenta, é em torno de 350°C a 550°C, e os materiais voláteis como hidrocarbonetos e alcatrão, começam a se volatilizar do carvão. A terceira etapa se caracteriza pela quebra das ligações tipo pontes de hidrogênio da estrutura do material, deixando-o fluído e pastoso, com temperaturas de 450°C a 600°C. A etapa de inchamento do material é a próxima, pois devido aos gases liberados nas outras etapas, os mesmos começam a expandir na estrutura dos micro poros do carvão, fazendo pressão contra a parede do forno. A penúltima fase do processo é importante em relação a qualidade do produto final, o coque, pois é onde ocorre a formação do

semicoque, onde o material começa a se ressolidificar, e o objetivo é não deixar que formem fissuras no produto, para garantir uma boa resistência mecânica do coque final. E na última etapa do processo as temperaturas já estão entre 850°C e 1300°C, ocorrendo a condensação e liberação do hidrogênio, fazendo a contração do material, que origina o coque final e a liberação de gases (SANTOS, 2010).

Na coqueria, local onde ocorre o processo de coqueificação, existem fornos agrupados em bateria, e estes podem ser do tipo em que é possível fazer o reaproveitamento dos subprodutos ou não. Normalmente, são utilizadas as baterias com recuperação, chamadas “*by-products*”, no Brasil, onde as mesmas já são projetadas para manusear todo o material volátil produzido na coqueificação, e direcioná-los para um tratamento e reaproveitamento, onde se transformam em produtos químicos comercializáveis no Carboquímico. Em casos que não há o reaproveitamento do subproduto, as baterias são chamadas de sem recuperação, as “*non-recovery*”, e as baterias que utilizam os gases gerados apenas para geração de energia, normalmente em caldeiras, conhecidas como baterias “*heat-recovery*” (GIGLIO, 2016).

Nas baterias “*by-products*”, caso do estudo de caso em questão, os gases e os subprodutos gerados na coqueificação são direcionados, por coletores e tubulações, para o tratamento e reaproveitamento, normalmente em setores Carboquímicos. Primeiramente, o gás gerado é resfriado em torno de 85°C e passa por vários tratamentos como o resfriamento primário, a exaustão, precipitação eletrostática, resfriamento final, absorção de amônia, absorção de óleos leves e dessulfuração, e os subprodutos licor amoniacal e alcatrão, são recuperados através dos processos de decantação (ALVES, J., 2016). O alcatrão é enviado para uma planta de destilação e o licor amoniacal, após tratamento por destilação e posterior resfriamento no Carboquímico, é enviado para o tratamento na ETB.

Do subproduto Alcatrão podem ser extraídos vários compostos que comercialmente possuem valor de mercado, como por exemplo os hidrocarbonetos, óleos leves e piche, e da série aromática ainda temos o “benzeno, naftaleno, antraceno e seus derivados: tolueno, xileno etc.” (SANTOS, 2010).

A Tabela 1 mostra a composição do alcatrão com as temperaturas relacionadas:

Tabela 1 - Composição do alcatrão e temperatura de destilação.

Componente	Composição em massa (%)	Faixa de temperatura de destilação (°C)
Água amoniacal	3 - 8	-
Óleo leve (benzeno, tolueno, nafta solvente)	0,5 - 3	Até 170
Óleos médios (fenóis, cresóis, naftaleno)	10 - 16	170 - 230
Óleos pesados (metil, dimetil-naftalenos, creosotos)	7 - 10	230 - 300
Piche (óleo pesado, carbono)	8 - 20	300 – 400
Resíduos	55 - 60	-

Fonte: SANTOS, 2010.

Do subproduto licor de amônia é extraído a amônia, por um método que leva em consideração a alta volatilidade e solubilidade do  $\text{NH}_3$ , onde um litro de água pode dissolver 530g de amônia (SANTOS, 2010).

Do gás de coqueria pode ser extraído o sulfato de amônio através da absorção do gás contendo amônia, em ácido sulfúrico. E, além disso, é extraído o gás combustível, que após condensação de compostos indesejáveis, é purificado e pronto para uso em outras etapas da siderurgia (SANTOS, 2010).

Pode ser verificado, a partir da Figura 1, os produtos que se originam do carvão a partir do processo de coqueificação e carboquímico com a extração dos químicos.

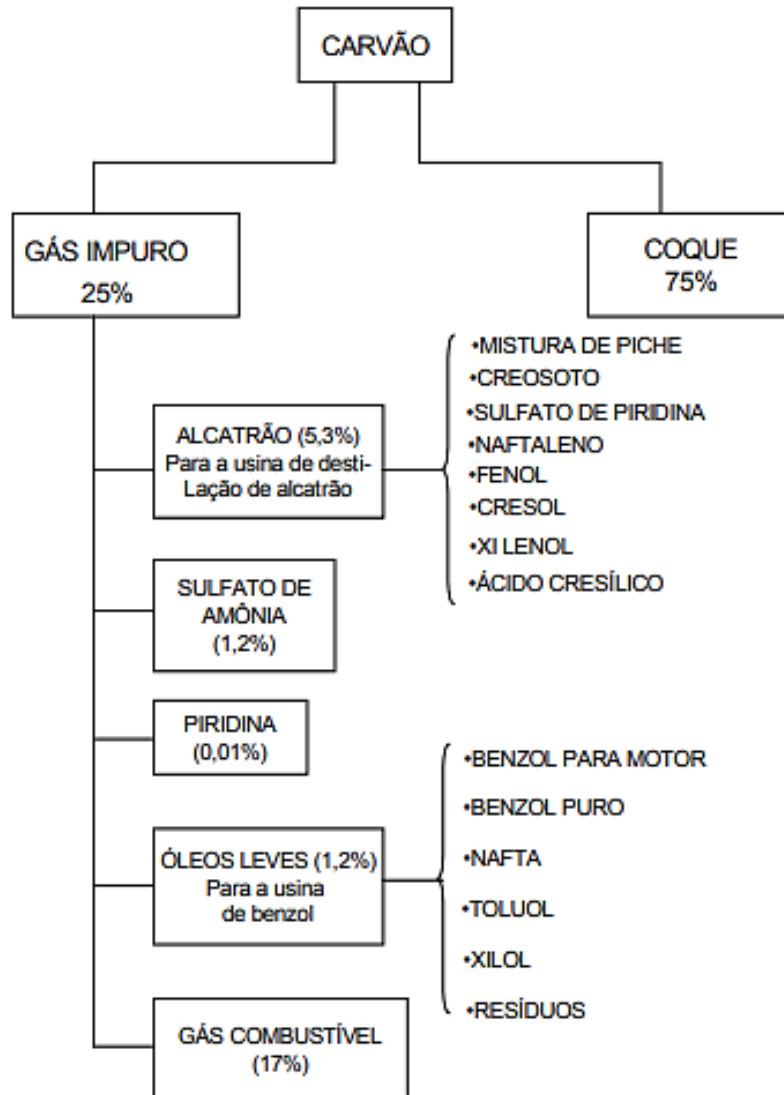


Figura 1 - Esquema dos principais produtos obtidos pela destilação do carvão e sua distribuição percentual

Fonte: VIEIRA, 2004.

Após o desenvolvimento de todos esses processos, uma quantidade considerável de efluentes residuais é gerada, sendo oriundos de uma pequena parte do apagamento do coque (que não é direcionada para a ETB) e em sua maioria, da destilação, lavagem e resfriamento do gás de coqueificação, sendo esse efluente enviado para o tratamento na estação de tratamento em questão. Nesse efluente residual há presença de alguns poluentes que são gerados durante o processo de coqueificação e seguem a diante, como amônia, fenol, cianetos, óleos e graxas, entre outros que se apresentam em grande quantidade com a lavagem e resfriamento do gás (SANTOS, 2010).

Pode ser verificado a partir da Tabela 2 a concentração de cada poluente que compõe o efluente líquido residual.

Tabela 2 - Efluente da lavagem e resfriamento do gás e do apagamento do coque

Parâmetro	Concentração		Limite para descarte de efluente (Resolução CONAMA 357)
	Lavagem e Resfriamento dos gases	Apagamento	
pH	7,6	7,5	5 - 9
TSD (ppm)	3236	991	--
TSS (ppm)	1242,5	1582	--
OD <sup>1</sup> (mg/L)	--	5,7	--
DQO (mg/L)	2713,2	8856	--
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	3,8	0,9	--
Fenol (mg/L)	0,6	0,2	0,5
Amônia (mg/L)	22,4	9,24	20
Cianeto (mg/L)	10	--	0,2
Óleos e Graxas (mg/L)	758,4	22,4	20

TSD – Total de sólidos dissolvidos; TSS – Total de sólidos em suspensão; OD<sup>1</sup> – Oxigênio Dissolvido; DQO – Demanda química de oxigênio; DBO – Demanda biológica de oxigênio.

Fonte: Adaptado de PRASAD, B. *et al.* 1991, *apud* SANTOS, 2010.

Devido ao alto teor de poluentes presentes no efluente e as limitações de água doce potável do planeta, é necessário a utilização de estratégias para aumentar as possibilidades de uso da água, com isso sistemas de tratamento e gerenciamento da água estão sendo adotados pelas indústrias (MIERZWA; HESPANHOL, 2000).

Dessa forma, a Figura 2 mostra o fluxograma de todo o processo de geração de efluente industrial, desde a produção de coque até a Estação de Tratamento Biológico (ETB):

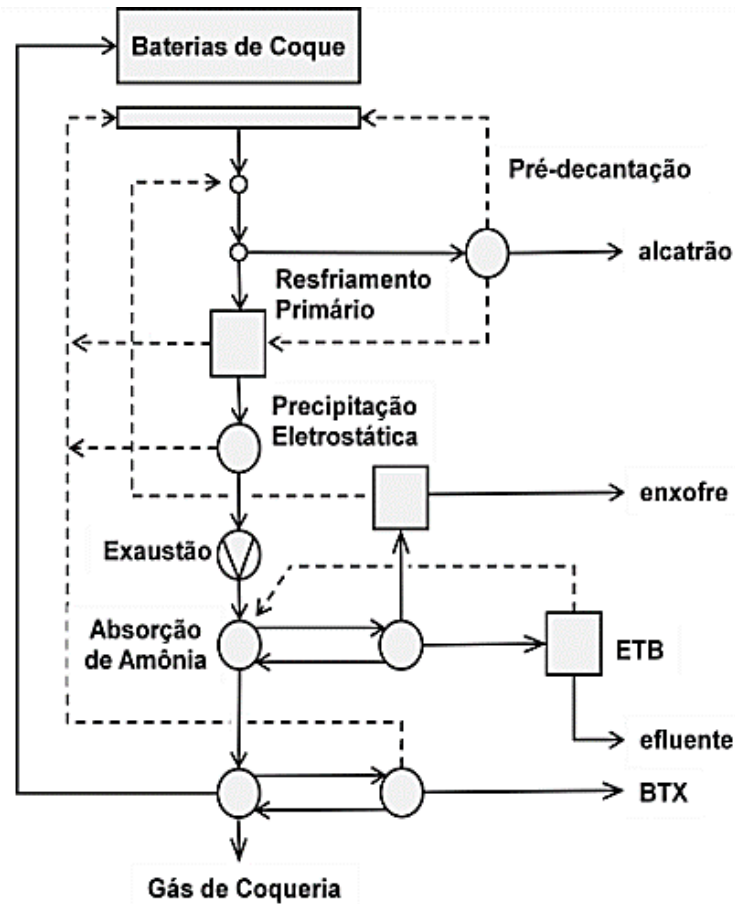


Figura 2 - Fluxograma típico de sistema de Tratamento de Gás de Coqueria.

Fonte: DEMER *et al.*, 2004 *apud* ALVES, J., 2016.

## 2.2 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar consiste em um processo físico de remoção dos sólidos grosseiros e da areia, através de grades de barras e/ou peneiras e desarenador. Além disso, no fluxograma do tratamento preliminar, inclui-se normalmente um medidor de vazão que tem o objetivo de apenas quantificar a vazão afluente à estação. Este tratamento é mais comum em estações de tratamento de esgoto pelo fato de os efluentes dessas estações apresentarem grande quantidade de sólidos grosseiros (OLIVEIRA, 2014).

No tratamento de efluentes industriais, o tratamento preliminar envolve processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação dos produtos de interesse da empresa. Os métodos que serão utilizados no tratamento estão diretamente ligados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (FREIRE, R. S. *et al.*, 2000).

A quantidade de sólidos suspensos (SS) e óleos e graxas (OG) presentes no efluente em questão poderá ser reduzida significativamente com a instalação de equipamentos de pré-tratamento, como sedimentador ou decantador (Figura 3), filtros, centrífugas e flotores, reduzindo também o tamanho, o capital e os custos de operação de uma planta de tratamento biológico, pela redução significativa da carga poluidora. Os SS e OG no efluente usualmente contribuem para 30 a 70% da DBO<sub>5</sub> total na água. Sendo assim, sua remoção pode diminuir a DBO<sub>5</sub> do efluente a níveis relativamente iguais, reduzindo assim os custos operacionais e o tamanho de uma planta de tratamento biológico secundário. Um pré-tratamento também aumenta a eficiência do processo biológico visto que as partículas de SS e OG são simplesmente muito grandes e pouco solúveis para serem digeridas pelas bactérias. Dentre os vários processos utilizados no tratamento preliminar, podem-se destacar os tratamentos físicos, que são caracterizados por métodos de separação de fases (SCHOENHALS, 2006).

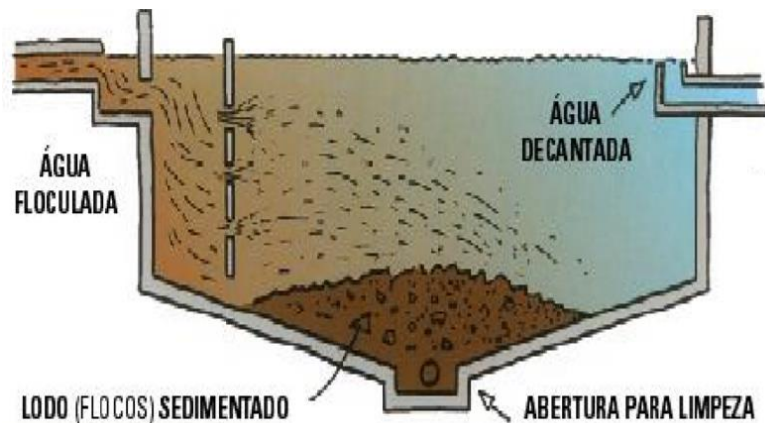


Figura 3 - Esquema de um decantador convencional

Fonte: FREITAS, 2011.

### 2.2.1 Remoção de óleos e sólidos

Segundo APHA (2012) *apud* VALIM (2016) alguns elementos contribuintes destacados nas análises de óleos e graxas podem prejudicar o tratamento de efluentes, caso sejam encontrados em concentrações consideráveis. Caso isso ocorra, o tratamento biológico subsequente pode sofrer danos e afetar a sua eficiência final de tratamento.

Sendo assim, é de suma importância realizar um tratamento preliminar para remover os óleos e graxas presentes no efluente de forma que se previna possíveis danos nas próximas etapas de tratamento. Para que isso ocorra, é necessário utilizar uma das inúmeras técnicas de tratamento existentes, no entanto a técnica mais eficiente é definida a partir das características do efluente em tratamento.

Segundo ELLIS e FISCHER (1973) *apud* ROSA (2002) os equipamentos mais utilizados para separar óleo e água são os separadores gravitacionais, no entanto, caso as gotas de óleo sejam menores, essa técnica é ineficiente, e há necessidade de utilizar a técnica de flotação auxiliada pela quebra da emulsão do óleo, com a ajuda de coagulantes e/ou polímeros floculantes.

Dentre os mecanismos separadores gravitacionais, pode-se citar o separador API (*American Petroleum Institute*), CPI (*Corrugated Plate Interceptor*) e PPI (*Parallel Plate Interceptor*). Esses separadores são grandes tanques, conforme mostra a Figura 4, em que o efluente é armazenado, o óleo presente no mesmo escoia horizontalmente percorrendo extensas distâncias até atingir a superfície e ser recolhido. O separador API (convencional) é responsável por remover a parcela de óleo livre presente no efluente, pois consegue separar apenas as gotículas de óleo maiores que 150  $\mu\text{m}$ . Os separadores CPI e PPI (com placas) usam do mesmo fundamento do API para remover o óleo, no entanto os mesmos contam com a ajuda de placas paralelas, que melhoram a fusão de gotículas menores, e diminuem o caminho que as mesmas precisam percorrer para atingir a superfície e serem removidas. Esses separadores são utilizados em paralelo, auxiliando para que as gotículas atinjam a superfície e o material sólido decante, sendo considerados mais eficientes por atingirem gotículas de óleos menores (COSTA, 2017).

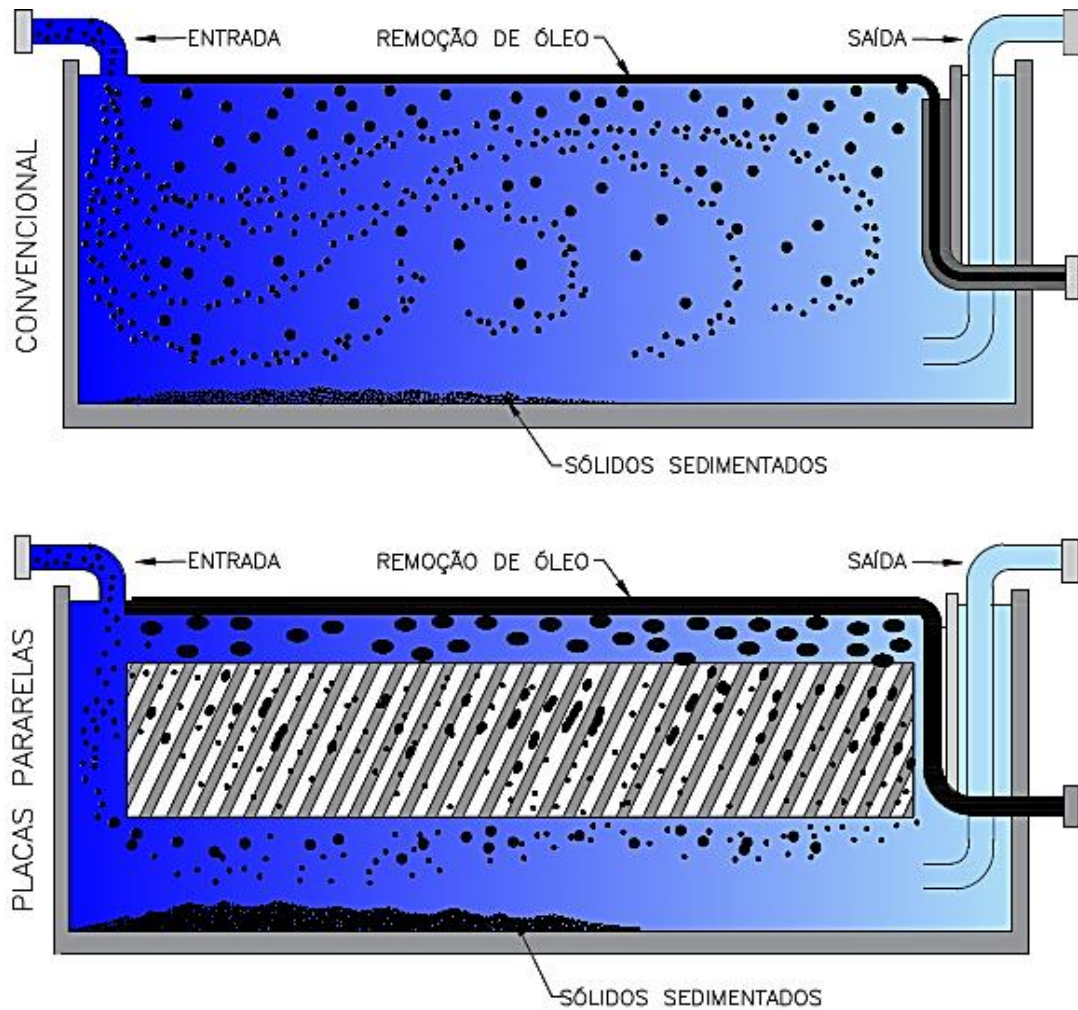


Figura 4 - Separador Convencional e com placas.

Fonte: Adaptado de COSTA, 2017.

Observa-se que além de separar óleo, o separador com placas ainda auxilia na remoção de sólidos do efluente. Mas, existem técnicas específicas para remover os sólidos no tratamento preliminar, como o gradeamento (Figura 5), que a partir de uma barreira física de grades, retém qualquer material sólido maior que o seu espaçamento, e esses variam entre grosseiros que é de 40 a 100mm, médios entre 20 a 40mm, fino de 10 a 20mm e ultrafino de 3 a 10mm (BRITO; VICENTE, 2015).



Figura 5 - Gradeamento de uma estação de tratamento

Fonte: MARCONDES, 2012.

Além de reterem o material sólido, as grades possuem a função de preservar os equipamentos da estação, dessa forma a mesma vem como tratamento inicial para que materiais grosseiros não danifiquem tubulações, bombas, raspadeiras, entre outros equipamentos nos tratamentos subsequentes (BRITO; VICENTE, 2015).

Para reter materiais menores como areia, silte, cascalho, sementes, entre outros semelhantes, tem-se a opção de uso da tecnologia de um desarenador. Esta tecnologia tem a capacidade de separar as partículas granulares que possuem densidade específica maior que materiais orgânicos inertes e secos. Com isso, há um aumento na eficiência do tratamento, pois a retenção partículas maiores ocorre e para que esse processo seja eficiente, pode-se utilizar caixas de areia (SILVA, 2020).

### **2.2.2 Remoção de alcatrão e compostos poli aromáticos**

Conforme destaca QUEIROZ (2009), além de outros poluentes, o efluente de Coqueria possui, mesmo em pequena quantidade, compostos orgânicos de difícil biodegradação e com propriedades acumulativas como os hidrocarbonetos poli aromáticos. Além disso, a literatura especializada é deficiente de comprovações de remoção de poluentes específicos como hidrocarbonetos aromáticos mono e poli nucleares, em meio anóxico.

A remoção de partículas de alcatrão que contém poli aromáticos tem como processos a filtração em meio poroso e a decantação com uso de separadores água-óleo. As eficiências são altas o suficiente para a remoção atingir níveis acima de 90% (QUEIROZ, 2009).

### 2.2.3 Remoção de amônia por destilação

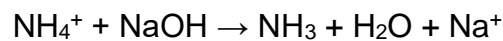
O processo de destilação ocorre através de duas zonas distintas que são criadas, simultaneamente, dentro da torre de destilação, e o efluente em tratamento passa por ambas as zonas, no entanto elas se diferem em relação as suas condições como a de pressão, temperatura, composição química ou fases de estado (líquido e gasoso). Conforme o efluente encontra essas diferentes zonas, as moléculas presentes no mesmo vão reagir de maneiras distintas em cada zona devido a essas condições, no entanto todo sistema tem a tendência de atingir o equilíbrio químico, e a partir disso ocorre a separação das moléculas presentes no efluente.

Dentro da torre de destilação são basicamente utilizadas as fases líquidas e gasosas, e para manter a interação das mesmas, existem bandejas, posicionadas uma a cima da outra no interior da torre, que ao se adicionar o efluente pelo topo da mesma, vai gerar um efeito cascata e o efluente passará por todas as bandejas devido a ação da gravidade. Em contrapartida, o vapor quente é adicionado pela parte inferior da torre, indo de encontro com o efluente líquido adicionado, e quando esse efluente chega ao fundo da torre já se encontra parcialmente vaporizado e removida a amônia do mesmo, sendo esse então removido pela parte inferior e enviado para a ETB após resfriamento, e o vapor remanescente, que é o produto destilado, no caso a amônia, sai no topo da torre. Uma torre como antes descrito é conhecida como torre de "*Stripping*" ou destilação com vapor vivo.

Os componentes mais leves tendem a acompanhar a fase gasosa, aumentando a sua concentração conforme o vapor se desloca subindo pela torre, e os componentes mais pesados são carregados pela fase líquida. As bandejas cumprem um importante papel nesse momento, pois nelas tem-se a área de contato dos componentes, ajudando na separação dos mesmos. A amônia a ser destilada se divide entre a parte livre (amônia livre devido a carbonatos e bicarbonatos de amônia) que sai facilmente na parte superior da torre, onde é necessário apenas o vapor para carregar os compostos mais voláteis, e a parte fixa (amônia fixa devido a sulfatos e cloreto de amônia), que há necessidade de adicionar hidróxido de sódio, que é adicionada no meio da coluna de destilação, sendo esse parte fixa removida na parte inferior da torre. A remoção da parte fixa ocorre e a amônia é liberada a partir da injeção da soda (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2000)

MAIER (1986) desenvolveu uma técnica capaz realizar uma remoção substancialmente completa de soluções ácidas e amônia do efluente, essa se desenvolve a partir de duas destilações separadas e sucessivas, que conseguem separar os compostos de uma solução aquosa diluída dos mesmos.

No destilador para remoção da amônia fixa, ocorre deslocamento do cátion amônio, como mostrado na reação química a seguir, sendo essa remoção de maior eficiência.



No processo de destilação da amônia fixa (Figura 6) pode-se remover cianetos, em torno de 98%, fenóis, em torno de 26% e a amônia com taxa de remoção em torno de 99%, no entanto é necessário que a torre de destilação esteja sendo muito bem operada, e que o projeto dos equipamentos estejam adequados, como a altura da torre e a quantidade de bandejas presente, assim como devem ser utilizados Titânio ou Hasterloy nos materiais da torre (ALVES, J., 2016).

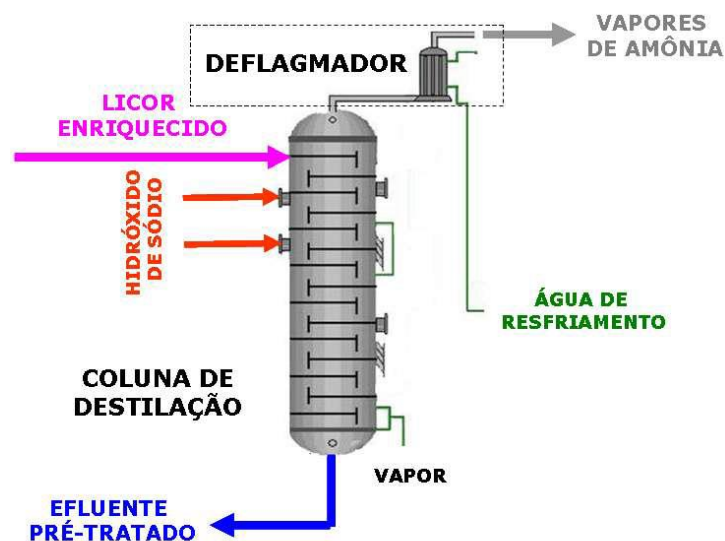


Figura 6 - Representação da coluna de destilação de amônia fixa

Fonte: ALVES, L., 2016.

O pH durante o processo de destilação (com valor mantido entre 10 e 11) influencia diretamente nas propriedades e da qualidade do efluente final. Por isso é necessário utilizar álcali para manter a ionização da amônia constante na parte fixa da amônia, já que os sais de amônio geram uma redução natural na alcalinidade,

sendo esses sais, se não removidos, extremamente nocivos para o sistema biológico (ALVES, J., 2016).

### **2.3 Tratamento primário**

O tratamento primário é um conjunto de processos na qual consiste em remover possíveis sólidos orgânicos em suspensão no efluente (STEIN, 2012). Esta etapa ocorre logo após a preliminar, colaborando com a remoção dos sólidos, e para que isso ocorra são aplicados os processos de coagulação/precipitação/floculação, decantação, flotação e neutralização (BETINELI, 2011).

No processo de decantação os sólidos suspensos decantam devido a sua densidade em relação ao efluente e a velocidade em que o mesmo passa pelo tanque, fazendo com que todo material em suspensão, em geral já floculado, sedimente no fundo do tanque, em seguida todo material sedimentado é removido através de raspadores. Para melhorar a eficiência da sedimentação, pode-se adicionar agentes coagulantes. Os mesmos coagulam e formam flocos mais densos, facilitando a sua sedimentação, sendo que esses agentes podem ser sulfato de alumínio ou cloreto férrico, auxiliado por um polímero (STEIN, 2012).

Os flotores, também utilizados nessa etapa de tratamento, auxiliam no aumento e remoção das partículas em suspensão. Através do uso de produtos químicos e uma agitação suave no tanque, as partículas se unem e com a injeção de microbolhas no efluente já floculado. Dessa forma os flocos gerados com a adição de auxiliar de floculação sobem devido a formação das microbolhas no seio do floco, que flutam subindo para a parte superior do tanque de flotação, sendo removidos os flocos por raspadores na parte superior do tanque (STEIN, 2012).

#### **2.3.1 Equalização**

O tanque de equalização (Figura 7) ainda é considerado um tratamento primário, além dos outros processos que removem os sólidos. Normalmente se apresenta logo após o tratamento preliminar para dar suporte aos tratamentos subsequentes, pois o mesmo ajuda a manter a vazão do efluente e suas concentrações como pH, DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos suspensos, turbidez, entre outros estáveis. Além disso, homogeneiza o efluente e sua carga orgânica, dilui compostos tóxicos, neutraliza adições ácidas e alcalinas através da mistura e protege as bombas

da estação para que não trabalhem em um nível seco, dessa forma o equalizador consegue manter uma alimentação contínua e homogênea aos processos de tratamento posteriores, essencial para os processos físico-químicos e biológicos (BETINELI, 2011).

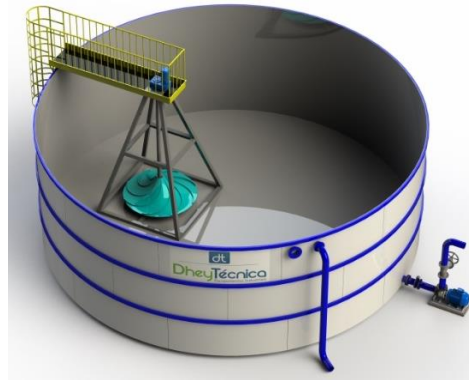


Figura 7 - Tanque de Equalização

Fonte: DHEYTECNICA, sd.

### 2.3.2 Tratamento físico-químico

Os métodos físico-químicos, normalmente são necessários após os tratamentos preliminares e abrangem nessa etapa métodos físicos de tratamento, responsáveis pela remoção de sólidos em suspensão de dimensões relativamente menores, em geral menores que 100 a 150 micra ( $\mu\text{m}$ ); e os métodos químicos que são responsáveis pela remoção de materiais coloidais, cor, turbidez, odor, alcalinidade, acidez, metais pesados, entre outros parâmetros, sempre com o auxílio da coagulação/floculação/sedimentação e/ou filtração (BRAILE, 1993).

Os processos de coagulação/floculação, filtração e adsorção são amplamente utilizados no tratamento físico-químico de efluentes industriais.

#### 2.3.2.1 Coagulação/Floculação

É possível encontrar em diversos efluentes uma grande quantidade de espécies químicas ou microrganismos que apresentam cor ou turbidez. Estes, por possuírem carga superficial negativa, sofrem um grau de repulsão muito grande, permanecendo no meio até que sejam criadas condições favoráveis para a sua remoção.

Um dos métodos mais comumente usados para a remoção de sólidos suspensos ou dissolvidos na água potável ou em efluentes é a adição de um coagulante e de auxiliares de floculação, tais como sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímeros de cadeia longa (AWWA, 2005).

A Figura 8 ilustra uma unidade clássica de Coagulação/Floculação constituída de 3 etapas distintas, são elas (ALMADA, 2008):

a) Mistura rápida (com velocidades de 1750 – 3600 rpm e gradiente de velocidade de 800 a 1500  $s^{-1}$ ): Nesse processo ocorre a adição de produtos químicos (coagulante) e controladores de pH sob intensa agitação durante um curto espaço de tempo até atingir uma rápida homogeneização. A coagulação é iniciada tão logo as partículas entrem em contato com os aditivos.

b) Mistura Lenta (com velocidade de 100 – 300 rpm e gradiente de velocidade de 20 a 100  $s^{-1}$ ): Nesse processo ocorre a agitação moderada do efluente contendo os coágulos/flocos, por um tempo maior promovendo a aproximação dos flocos através da atuação de forças atrativas de Van der Waals. A floculação auxilia no aumento da velocidade de sedimentação das partículas através do aumento da densidade e tamanho do floco.

c) Sedimentação: os flocos formados adquirem dimensões e densidade que contribuem para sua sedimentação, separando-se da corrente de líquido que seguirá para o filtro de areia ou próximo sistema de tratamento.

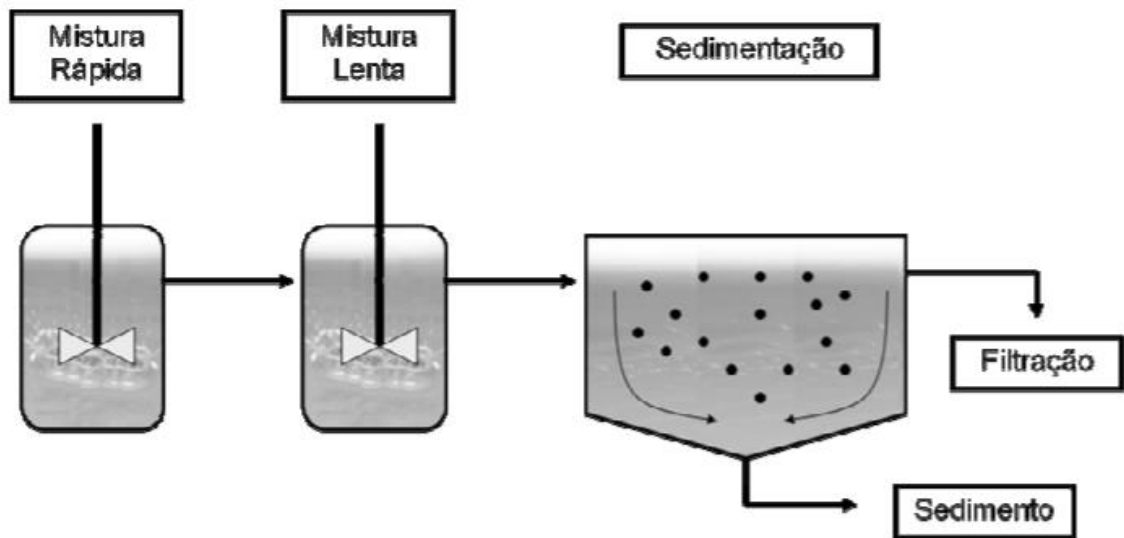


Figura 8 - Esquema de uma unidade de coagulação/floculação

Fonte: EBELING *et al.*, 2003.

### 2.3.2.2 Filtração

No tratamento físico-químico, a filtração se tornou uma etapa muito utilizada devido ao seu baixo custo de implementação (EBELING *et al.*, 2003). Este processo faz basicamente a separação do sólido-líquido a partir da passagem do efluente por uma membrana meio poroso, retendo qualquer partícula maior que seus poros e permitindo a passagem do líquido. Esse meio poroso pode ser uma tela, um tecido, papel, uma membrana ou qualquer material poroso sólido, sendo que a mesma se localiza normalmente na parte inferior de um filtro por onde todo o efluente percorre, e após passar por este material poroso é denominado como filtrado (PERRY, 1999).

Existem dois tipos de aplicação do filtro em um tratamento físico-químico. A filtração estática é o tipo em que o material em suspensão passa de forma perpendicular ao filtro, deixando os sólidos retidos no mesmo, e o líquido filtrado segue para as próximas etapas, esse tipo tem a ação da profundidade para que ocorra a filtração. A filtração tangencial conta com a ação superficial de membrana filtrante, pois o material em suspensão passa tangencialmente ao filtro, de forma que o líquido penetra nos poros e o material segue escoando de forma concentrada ao longo da membrana filtrante, sendo que essa membrana pode ser formada por vários tipos. Entre esses dois tipos de filtração, pode-se usar vários equipamentos com estruturas diferentes, são eles: filtro de antracito e areia, que são equipamentos fixos com diversas aplicações (Figura 9), e os filtros de membrana do tipo tangencial podendo-

se citar os equipamentos de microfiltração (poros de 0,1 a 0,3 $\mu$ ), ultra filtração (poros de 0,001 a 0,1 $\mu$ ) e nano filtração (0,001 a 0,01  $\mu$ m) e osmose inversa (poros de 0,0001 a 0,03 $\mu$ ) (Figura 10), que são utilizados para filtrar partículas menores (AKERMAN, 2020).

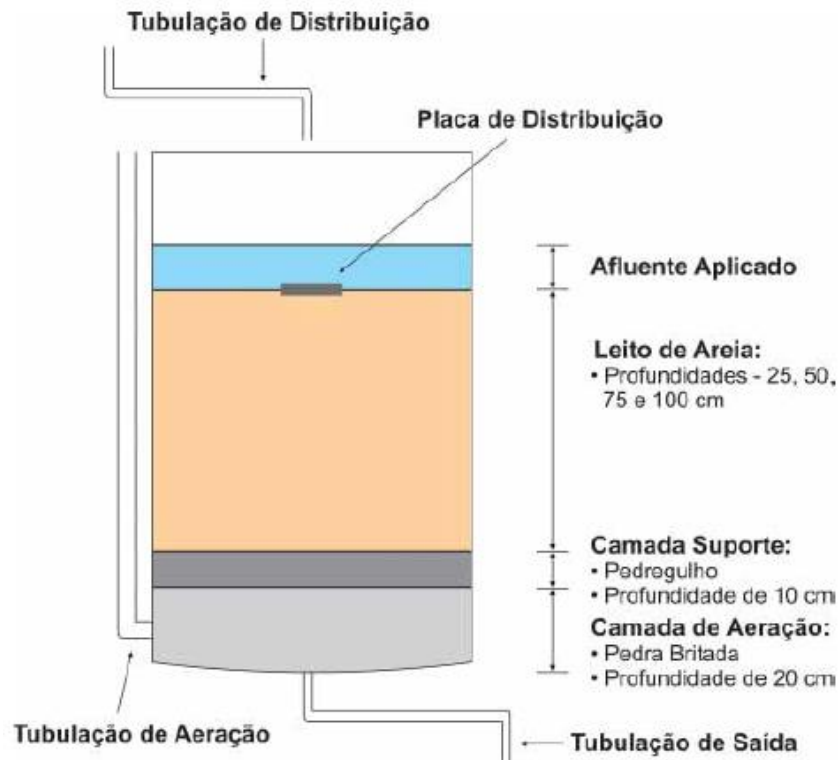


Figura 9 - Filtro de Areia.

Fonte: TONETTI, A. L. *et al*, 2004.



Figura 10 - Membranas de Osmose Inversa.

Fonte: FAI IMPORT, sd.

### 2.3.2.3 Adsorção

O processo de adsorção se define pela aderência de um fluido (adsorbato), de fase gasosa ou líquida, em uma superfície de um material sólido (adsorvente). Os grandes materiais porosos, que possuem uma grande área de contato, têm a capacidade de reter compostos contidos em fluidos de características específicas, e dessa forma os mesmos são adsorvidos. Esse processo pode ocorrer de duas formas, por adsorção física ou por adsorção química.

A adsorção física ocorre a partir da interação das moléculas do adsorvente e das moléculas do adsorbato, por forças de Van der Waals que realizam ligações dipolo e pontes de hidrogênio, que apesar de serem de longa distância, são ligações iônicas fracas, não realizando troca de elétrons e nem ligações químicas, sendo uma adsorção não específica e reversível.

A adsorção química ocorre a partir de ligações químicas que acontecem entre o adsorvente e o adsorbato, dessa forma é uma ligação específica e irreversível, pois há alteração nas propriedades eletrônicas do adsorvente, há troca de elétrons e é uma ligação química forte, por covalência (MOHAMED, 2011).

O processo de adsorção do adsorbato pelo adsorvente envolve basicamente três estágios na superfície adsorvente, sendo esses representados na Figura 11.

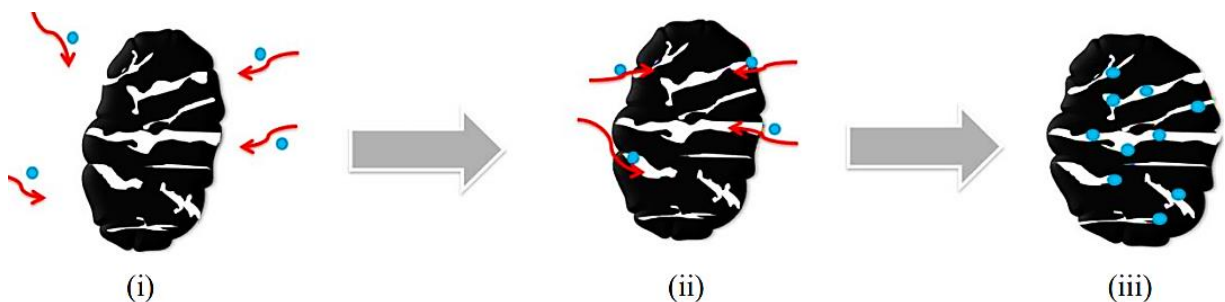


Figura 11 - Esquema representativo dos três estágios do processo de adsorção

Fonte: ALMEIDA, 2016.

No primeiro (i) estágio trata-se da transferência do adsorbato através do meio líquido até a superfície adsorvente. No segundo estágio (ii) as moléculas de adsorbato migram através dos poros da superfície adsorvente por difusão. E o terceiro e último estágio trata-se da deposição das partículas de adsorbato nos sítios ativos da superfície interna dos poros adsorventes (ALMEIDA, 2016 e MOHAMED, 2011).

Os poros que se encontram vazios na Figura 11 estão representando as diferentes dimensões que podem existir no material adsorventes, e essas dimensões são classificadas (Tabela 3) conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), conforme informado por Mohamed (2011).

Tabela 3 - Classificação do tamanho dos poros

Poros	Largura do Poro (W) em nm
Ultramicroporos	$W < 0,7$ nm
Supermicroporos	$0,7 < W < 2$ nm
Microporos	$W < 0,2$
Mesoporos	2 - 50
Macroporos	$W > 50$

Legenda: nm - nanómetro ( $1 \times 10^{-9}$ )

Fonte: MOHAMED, 2011 *apud* IUPAC, sd.

Além do tamanho dos poros, a área de superfície específica no adsorvente é um fator imprescindível para determinar o uso e a capacidade de adsorção. O carvão ativado possui uma área de superfície específica entre 500 a 2000  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e, geralmente, os micro poros são responsáveis pela maior área de superfície específica, pois alcançam a parte interna do mesmo, logo proporcionando uma maior adsorção, os macro e meso poros são representantes da superfície externa e porta de entrada para o adsorbato nos micro poros.

“Dentre os processos de tratamento para a remoção de compostos fenólicos, a adsorção em carvão ativado é a alternativa que produz a melhor eficiência em uma maior faixa de aplicabilidade” (PIVELI; KATO, 2005; MONTIBELLER, 2012) *apud* (BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019). Esse processo tem aplicação na remoção da DQO, compostos tóxicos como cianetos e sulfetos e ainda compostos recalcitrantes tais como os aromáticos e pesticida.

## 2.4 Tratamento secundário

O tratamento secundário é a fase do tratamento que tem o objetivo de intensificar o processo natural de biodegradação da matéria orgânica, através de um sistema de oxidação biológica da mesma (CONSULTEC, sd).

Existem várias tecnologias que podem ser aplicadas nessa etapa do tratamento, e são selecionadas a partir de algumas condicionantes como disponibilidade de terreno, demanda química e biológica do efluente, taxa de concentração de sólidos, entre outras condições. Essas tecnologias são em torno de 9 opções que se dividem em quatro famílias, como mostra a Tabela 4 (CASAS, 2004).

Tabela 4 - Relação das tecnologias dos sistemas de tratamento secundário

Famílias de sistemas	Tecnologias
Sistemas aeróbicos intensivos	Lodo ativado (Figura 12), leitos percolantes e biológicos rotativos de contato.
Sistema anaeróbicos	<i>Up Flow Anaerobic Sludge Blanket. RAFA</i>
Sistema Aquáticos	Lagoas de estabilização, plantas aquáticas e sistema de Lagoas.
Sistemas baseados em terrenos	Sistemas de infiltração no terreno e de caudal superficial.

Fonte: Adaptado de CASAS, 2004.



Figura 12 - Tanque de lodo ativado

Fonte: NUNES, 2015.

### 2.4.1 Tratamento biológico

O uso de microrganismos para degradar compostos orgânicos solúveis de efluentes e removê-los do mesmo é conhecido como tratamento biológico. Os microrganismos usam esses compostos como fonte de alimento para adquirir energia e biomassa, dessa forma eles se multiplicam e removem o composto poluente indesejável do efluente. Esse tratamento pode ser feito de forma anaeróbica ou aeróbica, ou seja, sem a presença de oxigênio e com a presença de oxigênio (ESPOSITO, 1995; FREIRE, R. S. *et al*, 2000).

Os tratamentos feito de forma aeróbica pode ser por lagoas aeradas ou por lodos ativados, sendo que nas lagoas o efluente entra em contato com um conjunto de microrganismos por vários dias, já no Lodos Ativados (Figura 12) existe uma variedade de bactérias, protozoários e fungos que removem a toxicidade em menor tempo (FREIRE, R. S. *et al*, 2000).

“Sem dúvida, os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados”, pois além de possuírem um custo relativamente baixo, o mesmo consegue tratar grandes quantidades de efluentes (FREIRE, R. S. *et al*, 2000, p. 505).

A Figura 13 mostra o fluxo do sistema de Lodos Ativados de forma simplificada, onde o efluente industrial bruto entra diretamente no tanque de aeração (I), se transforma no Licor, mistura do efluente mais lodo, e vai direto para o tanque de sedimentação (II), onde há a sedimentação do lodo que vai recircular em todo o sistema e seu excesso é descartado, e o efluente tratado sai pela parte superior do tanque de sedimentação.

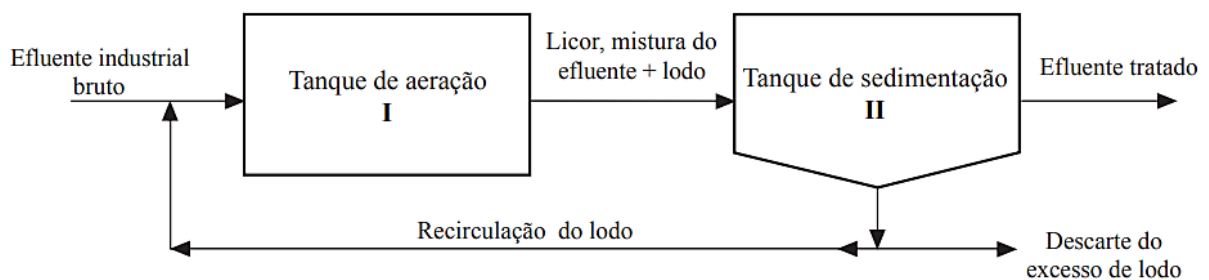


Figura 13 - Esquema convencional de tratamento por lodo ativado

Fonte: FREIRE, R. S. *et al*, 2000.

## 2.5 Tratamento terciário

O tratamento terciário é a última etapa em uma Estação de Tratamento de Efluentes, sendo conhecido também como tratamento avançado, que tem o objetivo de remover algum composto específico, que não conseguiu ser removido por completo nas outras etapas da estação, como a etapa primária e secundária, por isso nem sempre este tratamento é necessário em uma estação de tratamento.

Este tratamento pode remover compostos não biodegradáveis, assim como matéria orgânica, nutrientes ou compostos tóxicos, sólidos dissolvidos e em suspensão também, com o objetivo de descontaminar o efluente, podendo e alguns casos ser uma etapa anterior a etapa de reuso do efluente (MELLER, G.S. *et al.*, 2017).

No caso da remoção da amônia, segundo (HIGARASHI; KUNZ; MATTE, 2008) a adsorção é uma excelente opção de tratamento terciário para sua remoção em meio aquoso, ainda mais utilizando adsorventes naturais, para diferentes tipos de efluentes brutos.

### 2.5.1 Remoção de amônia por processos biológicos/químicos

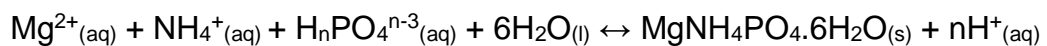
Normalmente, nos projetos convencionais de tratamento de efluentes, se utiliza processos biológicos para a remoção da amônia, a partir da oxidação aeróbica do nitrogênio amoniacal, transformando-o em nitrato, através do processo de nitrificação, e alguns projetos são voltados para a transformação em nitrogênio, através do processo de nitrificação e desnitrificação conjugados, que se dá pelos processos biológicos aeróbicos no caso da nitrificação e anóxicos subsequentes no caso da desnitrificação. Esses processos podem ser conjugados com a remoção de carga orgânica em um sistema de lodos ativados em conjunto com a remoção da amônia, tal qual o processo *BARDENPHO* ou similar (MAGALHÃES, 2014).

Além disso, a descoberta da existência das bactérias com atividade *ANAMMOX* (oxidação anaeróbia de amônia) trouxe uma nova opção de tratamento biológico para o mercado, pois as mesmas conseguem transformar espécies nitrogenadas em

nitrogênio gasoso mais facilmente, removendo dois poluentes simultaneamente, amônia e nitrito (SCHEERENI, 2011).

Um dos processos químicos que é muito utilizado para a remoção de nitrogênio amoniacal é a precipitação química, que consiste na adição de produtos químicos para sedimentar o poluente que também pode remover metais e orgânicos não-biodegradáveis. Os produtos químicos utilizados nesse processo são o fosfato e magnésio, pois possuem uma maior eficiência para a precipitação do nitrogênio amoniacal, com a precipitação da Estruvita (SILVA, 2008).

A equação simplificada da reação de precipitação pode ser representada pela equação (com  $n = 1, 2$  ou  $3$ , variando com o pH da solução) (CASTRO, 2014).



Segundo CASTRO (2014), os cristais formados são sólidos e resultado de um processo de precipitação cujo arranjo molecular se estende nas três dimensões. Sendo que, a precipitação, como no caso da Estruvita, é um processo tanto químico como físico, este último podendo ser governada por fases de nucleação e crescimento desses cristais. Um ponto relevante, é que a precipitação de Estruvita apresenta excelentes resultados na remoção de  $\text{NH}_3$ , alcançando resultados que vão de 85,6 - 99% de remoção, dependendo das condições de pH e concentração dos componentes (DINIZ, 2010; CAMARGO, 2012).

Outro exemplo positivo de precipitação de Estruvita foi o apresentado por Li *et al.* (1999), que obtiveram resultados consideráveis de remoção, dentro de condições de pH controladas em 8,5 e 9, onde antes do tratamento a concentração do nitrogênio amoniacal era igual a 5618 mg/L, e após o tratamento sua concentração sofreu uma redução para 112 mg/L.

## 2.6 Tratamento avançado

### 2.6.1 Processo oxidativo avançado

A oxidação química como processo de tratamento é baseada nas reações típicas de oxidação-redução de forma a alterar a estrutura molecular dos poluentes orgânicos ou inorgânicos, sendo que no caso de efluentes de difícil degradação, o objetivo é a transformação de compostos recalcitrantes em compostos de menor complexidade e maior biodegradabilidade, transformando as moléculas complexas em subprodutos de menor toxicidade e de fácil tratamento. Nas reações de oxidação-redução ocorre a transferência de elétrons do agente oxidante para o agente redutor, oxidando parcialmente ou totalmente o composto poluente. Dentre os diversos agentes oxidantes aplicáveis no tratamento de efluentes, os mais eficazes são o Ozônio ( $O_3$ ) e o Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (CHRISTENSEN *et al.*, 1992; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; LEVY & CABEÇAS, 2006; USEPA, 2014).

Outros agentes oxidantes tais como o Dióxido de Cloro ( $ClO_2$ ) e o Cloro ( $Cl_2$ ) têm utilização não recomendada devido à geração de compostos organoclorados e halogenados, potencialmente cancerígenos. A aplicação de ozônio e permanganato de potássio no tratamento de certos efluentes, resulta em remoção da DQO em torno de 20-50%. (CHRISTENSEN *et al.*, 1992; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; LEVY & CABEÇAS, 2006; USEPA, 2014).

Os processos de tratamento por oxidação química possuem grandes aplicações, sendo mais promissoras as aplicações na remoção de compostos recalcitrantes orgânicos, de forma a obter sua mineralização ou transformar os compostos em questão em moléculas de fácil biodegradação. Ocorre dessa forma a redução da toxicidade dos compostos, para que em etapas posteriores de tratamento biológico a degradação seja facilitada (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; LEVY & CABEÇAS, 2006; USEPA, 2014).

Os processos de oxidação química se mostram mais adequados no tratamento de efluentes que possuem uma relação  $DBO_5/DQO$  menores que 0,2, mostrando uma menor biodegradabilidade e elevada concentração de compostos recalcitrantes não degradáveis biologicamente. Desta forma os processos de oxidação química em geral têm aplicação associada a processos complementares de tratamento, em geral

biológicos, onde a oxidação química proporciona uma redução da toxicidade e recalcitrâncias dos compostos em um pré-tratamento para aumentar a eficiência de processos posteriores aplicados aos efluentes de baixa biodegradabilidade (USEPA: CINCINNATI, 1995; BARBUSIŃSKI & PIECZYKOLAN, 2010).

Nos primeiros testes, na década de 70, utilizou-se o processo de oxidação química de efluentes com cloro gasoso, hipoclorito de cálcio e permanganato de potássio em teste de jarros, de forma a verificar as remoções da DQO e metais, tais como o ferro e a avaliação da clarificação gerada no sobrenadante, assim como a produção de lodo (HO *et al.*, 1974).

Nos estudos antigos nessa época não se preocupou com a geração de compostos tóxicos e sim somente avaliação da redução da DQO. Os estudos mostraram uma desanimadora remoção dos poluentes associado a uma alta dosagem necessária e ainda uma geração de lodos em alguns casos (HO *et al.*, 1974).

Os principais resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Tratamento de efluentes por processos de oxidação química

Agente/ (Dosagens testadas em mg/L)	Dosagens ótimas (mg/L)	pH inicial	pH final	DQO inicial (mg/L)	Remoção da DQO (%)	ST final (mg/L)	Aparência do sobrenadante
Cl <sub>2</sub> (0-1540)	400	2,2	7,0	340	12,6	1962	Clarificado
Cl <sub>2</sub> (0-1540)	1200	1,75	7,0	340	24,0	4200	Clarificado
Ca (OCI) <sub>2</sub> (0-15.000)	8000	9,0	7,0	1500	48,0	9274	Clarificado
KMnO <sub>4</sub> (0-10.000)	500	5,9 - 6,1	5,8	10.650	3,0	6700	Clarificado
KMnO <sub>4</sub> (0-10.000)	10.000	5,9 - 6,1	5,8	10.650	16,8	-	-

Fonte: Adaptado de HO *et al.*, 1974.

Dentre os processos de oxidação por via química aplicados ao tratamento de efluentes recalcitrantes, os Processos de Oxidação Avançados (POA) se mostram como uma nova tecnologia, trazendo mais eficácia na degradação de compostos

orgânicos de baixa biodegradação. A maior eficiência de degradação está relacionada com a formação do radical livre  $\text{OH}\cdot$  de elevado potencial de oxidação. Esse radical livre mineraliza total o parcialmente uma grande gama de compostos orgânicos, tais como: fenóis, hidrocarbonetos, ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas etc. Porém, tem-se ainda encontrado muita dificuldade na degradação de compostos húmicos (USEPA: CINCINNATI, 1995; LANGE *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2010). A Tabela 6 ilustra cada um dos principais oxidantes e seu potencial de oxidação.

Tabela 6 - Principais oxidantes e seu potencial de oxidação

Agente oxidante	Potencial de oxidação $E^\circ$ (V, 25°C)
Flúor ( $\text{F}_2$ )	3,06
Radical livre ( $\text{HO}\cdot$ )	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,08
Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Radical Hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ )	1,70
Ácido Hipobromoso ( $\text{HBrO}$ )	1,59
Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,57
Permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ )	1,49
Ácido Hipocloroso ( $\text{HClO}$ )	1,49
Ácido Hipoiódoso ( $\text{HIO}$ )	1,45
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Oxigênio (molecular) ( $\text{O}_2$ )	1,23
Bromo ( $\text{Br}_2$ )	1,09
Iodo ( $\text{I}_2$ )	0,54

Fonte: Adaptado de SIEGRIST *et al.*, 2001; TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003.

A produção dos radicais livre  $\text{OH}\cdot$  pode ocorrer através de diversos processos que têm como base oxidantes poderosos ( $\text{O}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), com associação/auxílio de catalizadores, tais como sais de ferro, metais de transição, semicondutores, radiação ou ultrassom. A oxidação por reagente de Fenton que se caracteriza pela utilização de Peróxido de Hidrogênio e sais de ferro (habitualmente Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) ou Cloreto Ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ), é um dos processos mais aplicados (ZAZOULI *et al.*, 2012; USEPA, 2014).

A Tabela 7 ilustra os principais processos de oxidação avançados, que são geradores dos radicais hidroxila livres.

Tabela 7 - Processos oxidativos avançados mais comuns

Processos homogêneos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> + OH <sup>-</sup>
	O <sub>3</sub> + Ultravioleta (UV)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV
	Ultrassom (US)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + US
	UV + US
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> + UV (foto)
Processos heterogêneos	TiO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + UV
	TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV
	Eletro Fenton

Fonte: Adaptado de KARRER *et al.*, 1997.

Existem muitas vantagens relacionadas aos processos oxidativo, sendo as principais vantagens das tecnologias fundamentadas nos processos oxidativos avançados. Essas vantagens são a seguir mencionadas (CANELA & JARDIM, 2004; LANGE *et al.*, 2006; MORAIS, 2005; SILVA *et al.*, 2016):

(a) introduzem importantes modificações químicas no substrato, em grande número de casos induzindo a sua completa mineralização;

(b) a inespecificidade dos POA's viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química. Dentro desse contexto, destaca-se a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial;

(c) podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional;

(d) os processos avançados são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentração baixa;

(e) com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um

fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição de sólidos.

A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ou seja, o reagente de Fenton, apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros POAs, pois utiliza um catalisador de baixo custo, o sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ). Outra vantagem do reagente de Fenton é sua maior facilidade operacional em relação aos processos de ozonização e utilização de radiação UV, que necessitam de gerador de  $O_3$  e fonte de UV, respectivamente (CANELA & JARDIM, 2004; LANGE *et al.*, 2006; MORAIS, 2005; AMOR *et al.*, 2015).

Geralmente, o processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto por quatro estágios que são (CANELA & JARDIM, 2004; LANGE *et al.*, 2006; MORAIS, 2005; AMOR *et al.*, 2015):

(a) ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3,0 e 4,0. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de  $Fe^{3+}$ ;

(b) reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação, onde é realizada a adição de  $FeSO_4$  e  $H_2O_2$ ;

(c) neutralização e coagulação: deve ser processado um ajuste de pH na faixa de 6,0 a 9,0 para precipitar hidróxido ferroso/férrico, o que pode ser realizado com a adição de Hidróxido de Cálcio. Uma vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação;

(d) precipitação: o hidróxido ferroso/férrico e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

O pH de reação é muito importante em virtude de vários fatores como, por exemplo, a estabilidade dos reagentes empregados, pois tanto o  $H_2O_2$ , quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido. Em pH alcalino, o  $H_2O_2$  é instável podendo ser decomposto em oxigênio e água e seu potencial de oxidação diminui. O potencial de oxidação dos radicais hidroxila diminui com o aumento do pH, sendo que em meio ácido o  $E_0 = 2,8V$  e em meio básico têm-se  $E_0 = 1,95V$ . A faixa de pH ótima para reação ocorre fica entre 3,0 e 6,0 (CANELA & JARDIM, 2004; LANGE *et al.*, 2006; MORAIS, 2005; AMOR *et al.*, 2015).

O sistema de tratamento com o reagente de Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação do radical hidroxila. Desta forma, o processo corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol do radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação (CANELA & JARDIM, 2004; LANGE *et al.*, 2006; MORAIS, 2005; AMOR *et al.*, 2015).

### **2.6.2 Tratamento com membranas**

O tratamento de efluentes utilizando os processos de separação por membranas tem larga aplicação nos países europeus, na América do Norte e na Ásia, sendo introduzido no Brasil recentemente em unidades mais novas, como é o caso do aterro de São Gonçalo, Seropédica e Nova Iguaçu, devido a sua habilidade de reter contaminantes orgânicos e inorgânicos, sendo especialmente utilizada a osmose inversa e a nanofiltração (TREBOUET *et al.*, 2001; RENO *et al.*, 2008).

Os processos com uso de membranas para separação de fases são uma versão atualizada da filtração com uso de areia e antracito, sendo os meios filtrantes membranas poliméricas que possuem poros menores que 0,2  $\mu\text{m}$ , sendo esses poros muitos menores que os convencionais de filtração, que chegam a 5  $\mu\text{m}$ . Os principais processos que se utilizam de membranas e se baseiam no diferencial de pressão, são: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, sendo que a variação da pressão e o tamanho da partícula retida em cada um dos processos suas principais diferenças. O processo de tratamento por osmose inversa é considerado o melhor de todos os tratamentos físico-químicos aplicados. Pesquisadores aplicando o processo de osmose inversa com uso de membrana de acetato de celulose obtiveram remoções de Carbono Orgânico Total (COT) entre 56% e 70%. Os mesmos pesquisadores utilizando membrana de polietileno amina, obtiveram eficiência de remoção de COT acima de 88% e ao elevar-se o pH do efluente de 5,5 para 8,0 a eficiência de remoção de Carbono Orgânico Total chegou a 94%, mostrando a maior sensibilidade das membranas em função do pH. No caso de efluentes de coqueria e carboquímico o uso de membranas não é comum, devido à alta concentração de aromáticos (QASIM e CHIANG, 1994; METCALF & EDDY, 2003; NASCIMENTO, 2001; RENO *et al.*, 2008).

O elevado custo de implantação, assim como o alto custo de operação, principalmente, devido ao alto consumo de energia, em função da alta pressão utilizada e em função da incrustação dos poros das membranas, são os pontos negativos das tecnologias de membranas (CHIANESE *et al.*, 1999; SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

A Tabela 8 mostra o que diferencia e caracteriza cada tipo de membrana.

Tabela 8 - Diferenças e aplicações das membranas

Tipo de Membrana	Diâmetro do poro	Aplicação típica
Microfiltração (MF)	0,1 a 2,0 $\mu\text{m}$	Remover sólidos em suspensão
Ultrafiltração (UF)	0,01 a 0,1 $\mu\text{m}$	Remover substâncias coloidais, bactérias, pirogênico.
Nano filtração (NF)	0,001 a 0,01 $\mu\text{m}$	Remover vírus, íons inorgânicos e substâncias com peso molecular > 400g/mol
Osmose Inversa (OI)	0,0001 a 0,001 $\mu\text{m}$	Remover compostos orgânicos, sais dissolvido, vírus, bactérias e pirogênico.

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2001.

### 2.6.3 Tratamento eletrolítico

O processo de eletrocoagulação está quase sempre acoplado ao processo de flotação dos floco formados, portanto são processos acoplados, ocorrendo sempre em um mesmo reator eletroquímico, envolve a geração de um coagulante “*in loco*”, com a dissolução do metal utilizado como eletrodo de sacrifício, por esse motivo é um processo conjunto quase sempre, sendo então o nome “eletrocoagulação-eletroflotação (ECF) adotado. Após a coagulação, os flocos formados são flotados pelas bolhas de hidrogênio, oxigênio e de outros gases gerados no meio reacional, principalmente com o processo de eletrólise da água. Esses processos foram propostos inicialmente em 1904 para tratamento de minério de ferro. Nesses processos o cátodo gera o hidrogênio e o ânodo o oxigênio. O eletrodo de sacrifício substitui a adição de produtos químicos ao meio, podendo ser adicionado um produto

químico (principalmente coagulantes adicionais e polieletrólito usado como floculante) caso seja interessante para aumentar a eficiência do processo ou maior espessamento do lodo. A geração de microbolhas de gás ocorre de forma simultânea, como resultado da eletrólise da água, devido à aplicação de uma tensão entre os eletrodos, logo após ocorre a coagulação, em que os colóides formam flocos com sua desestabilização, sendo esses flocos flotados pelas microbolhas e removidos por raspagem da espuma gerada com uso de equipamentos mecânicos tais como raspadores ou sistema similar (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Nos processos eletroquímicos, existem dois tipos de eletrodos que podem participar dos fenômenos: os inertes e os reativos. Os eletrodos reativos participam do processo sofrendo desgaste, por oxidação ou redução, sendo os mais usados, aqueles formados por metais tais como: ferro ou alumínio, que contribuem para a formação de íons metálicos na solução. Os eletrodos inertes não sofrem desgaste pela passagem da corrente elétrica, sendo formados por materiais tais como: titânio, platina, grafite, óxido de rutênio, fibra de carbono etc. O uso de alumínio ou de ferro como um ânodo de sacrifício é uma alternativa para processos onde esses metais atuarão como coagulantes no lixiviado a ser tratado, pela liberação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  com a geração dos hidróxidos, que é o caso da eletrocoagulação-eletroflotação. No cátodo, nem sempre ocorrerá deposição, podendo ocorrer a formação de íons com número de oxidação menor, como no caso do ferro, passando os íons de ferro III a ferro II (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

A preferência por eletrodos de alumínio e ferro está relacionada ao uso dos sais desses compostos no tratamento de água e efluentes, pois esses meios, em geral, são carregados negativamente e assim sendo necessário íons positivos de maior carga iônica ( $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , principalmente) a serem usados como eletrodo para se chegar próximo do potencial Zeta igual a zero que é o ponto de total desestabilização dos colóides. Os íons do metal são gerados no ânodo, assim como desprendimento de oxigênio, e no cátodo geralmente ocorre o desprendimento de hidrogênio e compostos na forma reduzida. Nos processos de eletrocoagulação-eletroflotação o principal gás emanado é o hidrogênio (no ânodo também é formado o  $\text{O}_2$ ) que é despendido no cátodo e ajuda na flotação das partículas coaguladas, em forma de

flocos, e separa esses flocos do meio aquoso tratado gerando uma espuma na superfície no meio reacional. Além do processo de flotação, que é consequência da geração das bolhas de gás no meio reacional, os flocos formados podem ser decantados também, em uma etapa posterior ao processo de eletrocoagulação (ou também chamado de eletrofloculação), como as partículas floculadas sendo decantadas em outro compartimento depois da célula de eletrocoagulação (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

### **2.6.3.1 Mecanismos do processo de eletrocoagulação-eletroflotação**

Para alguns pesquisadores os mecanismos de coagulação no processo de eletrocoagulação-eletroflotação são diversos, variando de acordo o avançar do processo. Na fase de reação o mecanismo de coagulação ocorre principalmente pela neutralização de carga por meio dos íons poliméricos  $Al(OH)^{5+}$  e na fase menos reativa o mecanismo ocorre principalmente através da coagulação por varredura (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Para os autores o mecanismo de desestabilização dos coloides poluentes e partículas em suspensão, pode ser descrito com as seguintes etapas (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

- Compressão da dupla camada difusa das espécies carregadas pela interação de íons gerados, graças à oxidação dos ânodos de sacrifício, principalmente com uso dos metais alumínio e ferro;
- Neutralização de carga das espécies iônicas presentes no lixiviado pelos contra-íons, produzidos pela dissolução eletroquímica dos ânodos de sacrifício, sendo que ocorre a redução da repulsão eletrostática até o momento em que as forças de atração de Van der Waals predominam, o que faz com que os coloides se aproximem, causando sua coagulação;
- Formação de flocos. Esses flocos são formados pelo resultado da junção dos centros ativos gerados na coagulação, com a captura e junção das partículas coloidais que ainda permanecem no meio aquoso.

Outros estudiosos propõem dois esquemas para o mecanismo de desestabilização (AMIRTHARAJAH & MILLS, *apud* HOLT *et al.*, 2005):

- Adsorção e neutralização de carga: os íons Al, positivamente carregados, reagem com as partículas carregadas na água (coagulação);
- Varredura: Os complexos de hidróxido de alumínio se adsorvem na partícula coloidal (floculação).

SINOTI & SOUZA (2005) e SINOTI (2004), em seus estudos de tratabilidade por processos de eletrolíticos, no tratamento de esgotos sanitários, utilizando eletrodos de grafite em processo de eletrólise e eletro-oxidação, e ainda utilizando eletrodos de Fe e Al no processo de eletrocoagulação-eletroflotação, verificaram a melhor eficiência de remoção dos compostos poluentes no processo de eletrocoagulação-eletroflotação com a utilização de eletrodos de Al. As piores eficiências foram obtidas com a utilização dos eletrodos de grafite, que sendo inertes tem como principal mecanismo a eletro-oxidação.

SINOTI & SOUZA (2005) e SINOTI (2004), verificaram ainda um maior consumo dos eletrodos de Fe em relação aos eletrodos de Al. Na utilização dos eletrodos de Fe o efluente tratado mantinha cor amarelada, devido ao Fe solúvel, ou seja,  $Fe^{2+}$  reduzido ainda em solução. Os melhores resultados dos ensaios na remoção de cor, também foram obtidos com o uso de eletrodos de Al. Os resultados de remoção de cor e turbidez, no caso dos eletrodos de Fe, indicaram sua inadequação na remoção desses poluentes, o que não ocorreu com os eletrodos de Al.

SINOTI & SOUZA (2005) e SINOTI (2004), também constataram durante os ensaios, para os processos utilizando eletrodos de grafite e eletrodos de Fe e Al, a geração e liberação de cloro gás no meio reacional somente quando utilizados os eletrodos de grafite que é inerte, devido às reações de oxidação dos metais e seus íons ocorrem antes que a reação de oxidação do cloreto a cloro. Esse fenômeno se explica devido a facilidade de um produto de reação de oxidação-redução ocorre ou não, depende da facilidade de descarga de cada íon. No processo de eletrocoagulação-eletroflotação, existe pouca possibilidade de emanação de cloro gás, exceto em casos de inertização dos eletrodos consumíveis.

A Tabela 9, mostra a ordem decrescente de facilidade de descarga dos principais cátions e ânions.

Tabela 9 - Ordem decrescente de facilidade de descarga de cátions e ânions.

Cátions	Ânions
Au <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Pt <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>
Hg <sup>2+</sup>	I <sup>-</sup>
Ag <sup>1+</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	OH <sup>-</sup>
Ni <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Pb <sup>2+</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Fe <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>
Zn	
Mn <sup>2+</sup>	
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ou H <sup>+</sup>	
Al <sup>3+</sup>	
Mg <sup>2+</sup>	

Fonte: Adaptado de KREYSA, 1986.

A eletrocoagulação-eletroflotação pode ser descrita por quatro etapas principais (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017), a saber:

- Geração Eletroquímica do Agente Coagulante.

Essa etapa é determinante para que a coagulação ocorra de maneira controlada e eficiente. No caso da geração de Al<sup>3+</sup>, a partir de um ânodo de alumínio metálico, vários fatores têm que serem levados em consideração, como por exemplo: a resistividade dos materiais empregados, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente gerada, assim com outros parâmetros do meio reacional tais como: a condutividade do meio reacional, pH do meio reacional, teor de cloretos etc. De um modo geral, todos esses fatores estão relacionados entre si. Uma vez controlados, a geração do agente coagulante passa a ser monitorada pela corrente gerada no processo (CRESPILHO & REZENDE, 2004; EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

- Adsorção e neutralização de cargas.

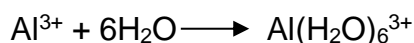
Nessa etapa ocorre a coagulação das partículas, ou seja, o íon alumínio entra em contato com os coloides de carga negativa, reduzindo o potencial zeta e assim desestabilizando os coloides. Aumentando assim a interação entre os centros ativos dos flocos formados e gerando a agregação entre as partículas. Esse tipo de reação, porém, fica limitado à hidrólise do alumínio solubilizado que, por sua vez, é muito rápida, gerando grandes quantidades de íons  $\text{Al}^{+3}$  no meio reacional. Essa etapa dos processos é muito importante, pois é hidrólise dos íons  $\text{Al}^{+3}$ , resulta em hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , uma vez que esse composto é o maior responsável pela remoção das impurezas dos efluentes (ECKENFELDER, 2000; DI BERNARDO *et al.*, 2002; METCALF & EDDY, 2003; CRESPILO & REZENDE, 2004; SINOTI & SOUZA, 2005; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Têm-se, as etapas do processo de eletrocoagulação-eletroflotação, com as principais reações na aplicação do eletrodo de alumínio.

- Oxidação do alumínio sólido (reação anódica):



- Solvatação do cátion formado:



- Formação do agente coagulante:



- Coagulação por varredura (floculação).

Os complexos de hidróxidos de alumínio formados na etapa anterior adsorvem as partículas coloidais, dando origem a partículas maiores. Essa etapa, também chamada de floculação, consiste em uma maior estabilização do sistema, aumento e compactação dos flocos formados, de forma que possam ser removidos por processo flotação na eletrocoagulação-eletroflotação. Assim a formação de flocos, pode ser

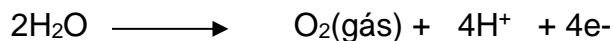
considerada como resultado de dois fenômenos: a hidrólise do alumínio, que por sua vez depende do pH e da concentração final de  $\text{Al}^{3+}$ , e o transporte das espécies hidrolisadas para ocorrer o contato com os coloides poluentes e em seguida a sua floculação. De forma a se ter uma floculação de boa qualidade, é necessário um perfeito conhecimento sobre o sistema coloidal formado, que depende do tipo de efluente a ser tratado, para que os parâmetros que envolvem essa etapa possam ser controlados e o processo ocorra de forma satisfatória. Em geral os testes de jarros servem para esse fim, fornecendo informações sobre as melhores condições de coagulação e floculação, porém, esses testes não têm boa aplicabilidade ao processo de eletrocoagulação-eletroflotação, devido ao maior número de variáveis envolvidas (ECKENFELDER, 2000; DI BERNARDO *et al.*, 2002; METCALF & EDDY, 2003; CRESPILO & REZENDE, 2004; SINOTI & SOUZA, 2005; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

➤ Flotação das Impurezas poluentes.

Devido ao potencial aplicado, em geral, microbolhas de hidrogênio são formadas no cátodo, sendo o principal gás responsável pela flotação dos flocos formados, conforme a reação a seguir.



No ânodo, além da dissolução do metal ocorre a geração de bolhas de oxigênio, conforme a reação a seguir:



As microbolhas formadas auxiliam a flotação dos coloides formados na etapa anterior, sendo os mesmos raspados de forma a evitar a quebra dos flocos e dissolução dos flocos formados.

A Figura 14, ilustra os mecanismos típicos do processo de eletrocoagulação-eletroflotação que ocorre no reator eletroquímico.

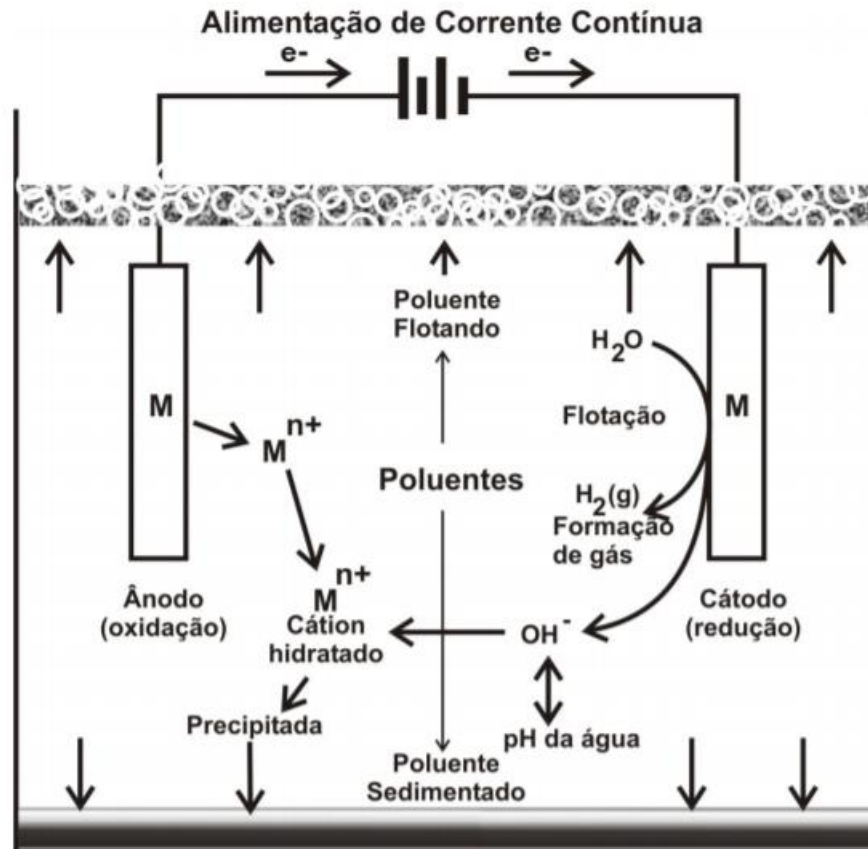


Figura 14 - Esquema mostrando os mecanismos típicos dos processos de eletrocoagulação-eletroflotação.

Fonte: Adaptado de MOLLAH *et al.*, 2004.

### 2.6.3.2 Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação-eletroflotação

Vários autores descrevem as vantagens da eletrocoagulação-eletroflotação de para aplicação no tratamento de efluentes (CRESPILHO & REZENDE, 2004; MOLLAH, 2004; SINOTI & SOUZA, 2005; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017), sendo descritas a seguir:

- Uso de equipamento compacto e de fácil automação e operação;
- Baixo custo de instalação e manutenção;
- Remoção eficiente de substâncias que geram gosto, cor, sabor e odor a água. Efluentes tratados por eletrocoagulação obtêm águas claras, sem cor nem odor e com menor conteúdo de sólidos dissolvidos totais (SDT);
- A eletrocoagulação-eletroflotação tem uma baixa produção de lodo, comparada com o tratamento químico convencional. Esses lodos são

facilmente separados por flotação com os óxidos/hidróxidos metálicos formados;

- Os flocos formados na eletrocoagulação-eletroflotação são similares aos formados por coagulação e floculação, exceto que os flocos de eletrocoagulação-eletroflotação são mais largos, tendo menos conteúdo de água, mais estáveis em meio ácido, e, portanto, podem ser desaguados mais rapidamente por filtração ou dispostos no próprio aterro, no caso dos lixiviados, sem custo adicional;
- Remoção de menores partículas coloidais, pois o campo elétrico aplicado faz com que elas se movimentem mais rapidamente, facilitando a coagulação;
- Evita uso de produtos químicos, evitando problemas de poluição secundária causada por substâncias químicas contaminantes dos coagulantes tradicionais;
- As bolhas de gás produzidas durante o processo, podem carrear o poluente para a superfície, ficando o lodo mais concentrado na superfície, coletado e removido;
- Com a variação da densidade de corrente é possível controlar a concentração e tamanho de bolhas de gás geradas e assim incrementar a araste maior ou menor dos flocos formados com maior probabilidade do contato (bolhas, poluente, coagulante);
- A técnica de eletrocoagulação pode ser convenientemente usada em zonas rurais, onde a eletricidade não é disponível, podendo ser usado um painel solar, para fornecer a energia requerida pelo processo;
- Os tempos de detenção hidráulica são relativamente pequenos e em um mesmo sistema ocorrem a coagulação, floculação e flotação com o espessamento do lodo gerado;
- Ocorre a desinfecção de efluentes com contaminação biológica.

Como desvantagens pode-se listar o descrito (CRESPILHO & REZENDE, 2004; MOLLAH, 2004; SINOTI & SOUZA, 2005; RICORDEL *et al.*, 2014; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017), a seguir:

- Necessidade de troca regular dos ânodos, porém tem baixo custo em relação aos produtos químicos;
- Alto consumo de energia elétrica;

- Passivação da superfície dos eletrodos, o que pode causar a perda de eficiência da unidade de eletrocoagulação;
- Alta condutividade da solução é requerida ou uso de eletrólito (em geral NaCl para aumento da condutividade), porém no caso dos lixiviados a concentração de cloretos, em geral é maior que 1,0 g/L, o que facilita a aplicação do processo;
- Formação de lodos que, porém, por já saírem do sistema espessados, podem ser dispostos no aterro, no caso de lixiviados;
- Em razão da passagem da corrente elétrica através do meio aquoso, pode ocorrer em certas condições, a geração de novas substâncias no meio reacional, sendo os mais comentados os organoclorados, que são degradados com o aumento do tempo de reação.

## **2.7 Estrado da arte das tecnologias aplicadas ao tratamento de efluente de Coqueria e Carboquímico**

É levantada a bibliografia de diversas tecnologias de tratamento de efluentes aplicadas ao efluente de Coqueria/Carboquímico, objetivando o aprimorar o conhecimento sobre os estudos existentes e ainda definir processos para melhoria da unidade de tratamento atual.

GANCZARCZYK (1978), através de várias aplicações técnicas, aponta que, um tratamento por Lodos Ativados de fase única de efluentes de usina de coque não se mostrou eficaz o suficiente na remoção de cianeto, tiocianato e amônia (Ludberg & Nicks, 1969; Kostenbader & Flecksteiner, 1969). Portanto, um segundo estágio de tratamento dessas águas residuais foi necessário. O estudo de laboratório foi realizado em modelos de tratamento de lodo ativado em escala de bancada em uma série de 5 e 10L, consistindo em compartimentos de aeração com bolhas de ar e clarificadores integrados. A primeira semana de operação foi caracterizada por resultados de nitrificação perfeitos, com baixas concentrações de amônia residual na faixa inferior a  $1 \text{ mgL}^{-1}$  com concentrações de amônia afluyente na faixa de  $86\text{-}165 \text{ mgL}^{-1}$ . Aumentos subsequentes nas concentrações de amônia afluyente para  $240 \text{ mgL}^{-1}$  e até  $560 \text{ mgL}^{-1}$ , causaram alguns transtornos no desempenho da nitrificação. Posteriormente, com a operação efetiva da torre de destilação de amônia, as concentrações de amônia residual ficaram na faixa pretendida de  $2,1\text{-}10 \text{ mgL}^{-1}$ . Análises químicas detalhadas foram realizadas, mostrando a remoção eficaz de

amônia, DBO<sub>5</sub>, DQO e fenóis. As etapas convencionais de equalização da qualidade das águas residuais provaram não serem eficazes o suficiente, e um controle mais avançado da operação da torre de remoção de amônia pode ser garantido apenas em algumas circunstâncias. Por final, foi concluído que os resultados do segundo estágio de tratamento de lodo ativado de efluentes de coqueria dependem de um pré-tratamento consistente de remoção de amônia; e, o sistema estudado mostrou consistentemente cerca de 90% de oxidação de amônia.

GHOSE (2002) afirmou em seu estudo que o tratamento físico-químico pode ser considerado uma opção adequada para o tratamento de efluentes de coqueria. Após análises da amostra coletada, verificou-se uma contaminação de nitrogênio amoniacal durante a extração do alcatrão de carvão do gás do forno de coque. Foi encontrada também contaminação com nitrato, compostos fenólicos, cianetos e dureza. Após testes, os resultados da remoção de amônia em função do tempo de contato com a zeólita revelaram que com o aumento do tempo de contato, a remoção de amônia aumenta. Após passar pela segunda coluna, o efluente foi passado pela coluna III de zeólita e a concentração de amônia no afluente foi de 333,2mg/L e no efluente foi de 46mg/L. O estudo de adsorção com carvão ativado foi realizado para remover orgânicos refratários solúveis, que são difíceis de remover, por processos de tratamento convencionais. Após o tratamento com carvão ativado, a DBO<sub>5</sub> do efluente foi de 7mg/L (valor inicial de 80,60mg/L) e a DQO foi de 15mg/L (valor inicial de 692,11mg/L).

LI, Y. M. *et al.* (2003) afirmam que devido à presença de compostos orgânicos refratários e biologicamente inibidores, como HAPs (hidrocarbonetos aromáticos polinucleares) e compostos heterocíclicos nitrogenados em águas residuais de coqueria, um sistema de lodo ativado convencional não é eficiente na remoção da demanda química de oxigênio (DQO), embora seja aceitável na remoção de fenol e demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>). Neste estudo, o sistema de biofilme anóxico-aeróbio e os sistemas de biofilme acidogênico-anóxico-aeróbio foram empregados para tratar águas residuais de coqueria. Neste sistema, mais de 85% de remoções da DQO e 97% da DBO<sub>5</sub> podem ser obtidas, enquanto mais de 98% da NH<sub>3</sub> e 89% de N orgânico na água residual foram removidos. No sistema anóxico-aeróbio foi observado que nos três diferentes TRHs (tempo de retenção hidráulica) mais de 83% DQO, 97% DBO e 95% de remoções de NH<sub>3</sub> puderam ser alcançadas. Uma

comparação entre o desempenho dos dois sistemas mostra que no mesmo nível ou em nível semelhante de TRHs, os dois sistemas tiveram quase os mesmos níveis de remoções da DQO, DBO<sub>5</sub> e NH<sub>3</sub>, mas uma remoção de N orgânico diferente. Portanto, concluiu-se que o sistema acidogênico-anóxico-aeróbio apresentou melhor qualidade de efluente do que o sistema anóxico-aeróbio em termos de composição do efluente.

LAI, P. *et al.* (2007) mostraram em seu estudo que muitos processos físico-químicos podem ser aplicados no tratamento avançado de efluentes de coqueificação. Dentre os processos existentes, a coagulação e o ferro de valência zero (FZV) são relativamente mais baratos e mais fáceis de operar. A coagulação é um processo importante tanto na separação sólido-líquido quanto na remoção de contêncões solúveis da solução aquosa. O FZV pode transformar as estruturas e minimizar a toxicidade de contaminantes perigosos. O objetivo do estudo foi investigar a viabilidade dos processos de coagulação e FZV aplicados no tratamento avançado de efluente de coqueificação com DQO como principal parâmetro alvo. No processo de remoção da DQO pelo processo de coagulação, é claro que a DQO nem sempre foi reduzida pelo aumento de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e na condição de baixo pH (<3,0) resultou em uma baixa eficiência de remoção da DQO. Com o aumento do pH, a formação de flocos aumentou nitidamente, mas a eficiência de remoção da DQO não aumentou. No processo de remoção de DQO pelo FZV, tentou-se testar o efeito da dosagem de ferro e carvão ativado e a eficiência de remoção de DQO aumentou com o aumento da dosagem de ferro em um padrão de dois estágios. O estudo concluiu que o aumento de acidez pode aumentar a eficiência de remoção de DQO evidentemente. O FZV foi mais viável para o tratamento avançado de efluentes de coqueificação do que para a coagulação, levando em consideração o efeito do tratamento e o custo.

MARAÑÓN, E. *et al.* (2008), estudaram o tratamento de efluente de coque em uma planta piloto equipada com um tanque de estocagem de 400L, um tanque de neutralização/homogeneização de 350L e uma batelada sequencial de 1500L de 6 m de altura, em reator de batelada sequencial (SBR), controlado por um CLP (controlador lógico programável). Após a remoção e subsequente neutralização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a biodegradação de poluentes em um SBR levou a eficiências de remoção superiores a 69%, 98% e 90% para DQO, fenóis e SCN, respectivamente, mesmo para o menor TRHs (58h). Com o aumento desse tempo, maiores remoções foram alcançadas, principalmente em DQO, em que posteriormente pode-se observar uma

remoção de 85%. Também foi concluído que a remoção de  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  influenciada pelo TRH empregado, obtendo-se eficiências de até 90% para TRHs de 66 h.

ZHAO, W. T.; HUANG, X.; LEE, D. (2009) usaram um sistema de biorreator de membrana anaeróbia-anóxico-óxica em escala de laboratório (A1/A2/O-MBR) para tratar águas residuais de coqueria tóxicas e pesadas. O desempenho do tratamento, a avaliação da toxicidade aguda e as características dos compostos orgânicos dissolvidos do sistema A1/A2/O-MBR foram investigados. Verificou-se que o sistema atual (A1/A2/O-MBR), quando o tempo de retenção hidráulica total do sistema foi de 40h, as concentrações médias de DQO e fenol foram  $264 \pm 36\text{mg/L}$  e  $0,2 \pm 0,1\text{mg/L}$ , com remoções de  $89,8 \pm 1,2\%$  e  $>99,9\%$ , respectivamente. Pode-se concluir também que os ácidos hidrofóbicos foram a fração mais abundante de matéria orgânica dissolvida no afluente de coqueria e no efluente do sistema A1/A2/O-MBR, constituindo 70,3%, 67,2% do DQO total.

ZHANG, T. *et al.* (2009), examinaram a tecnologia de reciclagem de precipitação química (TRPQ) para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes de coque. O pirolisado resultante da pirogenação de fosfato de amônio magnésio (FAM) em solução de hidróxido de sódio (NaOH) foi reciclado para a remoção de nitrogênio amoniacal das águas residuais de coque. O objetivo do estudo foi investigar as condições para a pirogenação do FAM e caracterizar o pirolisado quanto a sua viabilidade na reciclagem. Além disso, o pirolisado de FAM foi caracterizado por microscópio eletrônico de varredura (MEV), microscópio eletrônico de transmissão (MET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EITF) e difração de raios-X (DRX). A análise de caracterização da superfície indicou que o principal componente do pirolisado era o fosfato de sódio e magnésio amorfo ( $\text{MgNaPO}_4$ ). O pirolisado pode ser reciclado como uma fonte de magnésio e fosfato a um pH ótimo de 9,5. Quando os tempos de reciclagem foram aumentados, a eficiência de remoção de nitrogênio de amônio não diminuiu se o pirolisado adicionado foi suplementado com  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mais  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  durante o tratamento. Uma alta taxa de remoção de nitrogênio amoniacal (85-90%) foi obtida usando FAM pré-formado como material de semeadura.

ZHU, X.; NI, J.; LAI, P. (2009) classificaram a oxidação eletroquímica como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes biorefratários. Investigaram inicialmente a oxidação eletroquímica usando ânodo de diamante dopado com boro

(DDB) para tratamento avançado de efluente de coqueificação. Sob as condições experimentais (densidade de corrente 20–60mAcm<sup>-2</sup>, pH 3–11 e temperatura 20–60°C) usando ânodo DDB, a mineralização completa de poluentes orgânicos foi quase alcançada e o excesso de amônia-nitrogênio (NH<sub>3</sub> – N) foi posteriormente removido completamente quando o pH foi ajustado para um valor alcalino. Além disso, as taxas de remoção de COT (carbono orgânico total) e NH<sub>3</sub>-N na célula de ânodo DDB foram muito maiores do que em outros sistemas de ânodo comuns, como células de ânodo SnO<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub>. Uma investigação posterior revelou que, na célula anódica DDB, os poluentes orgânicos foram degradados principalmente pela reação com radicais hidroxila livre e oxidantes eletro gerados (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e outros oxidantes) desempenharam um papel menos importante, enquanto a oxidação eletroquímica direta e a oxidação eletroquímica indireta mediada por cloro ativo pode ser insignificante.

MAO, W.; MA, H.; WANG, B. (2010) apresentam um estudo simples do processo de destilação a vácuo com promotores (DVP) em escala de laboratório, destilação a baixa pressão, em efluentes de coqueria, que tem a vantagem de que a reação química e a separação de poluentes podem ocorrer simultaneamente em um único sistema. Os principais parâmetros que avaliam a eficiência do DVP são a condutividade, o DQO e os compostos de nitrogênio amoniacal (NH<sub>3</sub>-N). Um experimento em branco, o processo de destilação a vácuo (DV) também foi investigado para comparação. Os efeitos de alguns fatores operacionais, como o grau de vácuo do sistema, a temperatura do efluente e o gradiente de temperatura (T) na eficiência do tratamento, foram investigados em detalhes. E resultados satisfatórios foram obtidos no sistema DVP com soda cáustica e hidróxido de cálcio. Verificou-se que uma alta remoção da DQO de 99,7% pode ser obtida em 180min para o sistema promovido por soda cáustica (a condição detalhada: NaOH 2,0g, grau de vácuo - 85kPa, T 11°C). Enquanto isso, quase 100% de remoção de NH<sub>3</sub>-N pôde ser obtida simultaneamente neste processo de DVP. Foi concluído que o processo DVP é viável para o tratamento de efluentes de coque com alto DQO, NH<sub>3</sub>-N e salinidade, e faz o melhor aproveitamento do calor residual do vapor, evitando assim grande consumo de energia durante o processo de tratamento tradicional.

WEI, X. *et al.* (2012) investigou as águas residuais de coque em diferentes estágios de tratamento (anaeróbio, anaeróbio/aeróbio,

anaeróbio/aeróbio/fotodegradação, tratamento de oxidação anaeróbio/aeróbio/ozônio) e os efeitos desses no desenvolvimento de embriões de milho e atividade da amilase e protease em sementes de milho. Além disso, a interação de matéria orgânica refratária nas águas residuais em diferentes estágios de tratamento com amilase e protease também foi determinada “in vitro”. Os resultados mostram que os compostos orgânicos biodegradáveis e refratários nas águas residuais podem afetar o desenvolvimento do embrião de milho (a taxa de inibição da germinação é de 19,3% para os compostos orgânicos biodegradáveis). Como na fase de tratamento anterior, o efeito de inibição das águas residuais de coqueificação no desenvolvimento do embrião de milho (para as taxas de inibição da germinação mudam de 49,3% para 24,6%) e na atividade enzimática (as taxas de inibição mudam de 63,9% para 22,4% para amilase) diminui gradativamente, mas o tratamento de fotodegradação a efluente anaeróbio/aeróbio pode aumentar sua toxicidade. As mudanças na capacidade dos compostos orgânicos refratários de se ligarem às proteínas enzimáticas, combinadas com a análise dos componentes orgânicos por CG/EM (Cromatografia gasosa–espectrometria de massa), mostram que no processo de tratamento de efluentes de coque não foram produzidos novos produtos químicos tóxicos. Ao final, conclui-se que a presença de compostos orgânicos nas águas residuárias de coqueificação é a principal razão para as águas residuais exercerem efeitos tóxicos no desenvolvimento do embrião de milho. No sistema de tratamento, a fase aeróbia é o principal processo de remoção de compostos orgânicos (taxa de remoção de DQO de 79,4%) e toxicidade (taxa de inibição da germinação reduz 19,3%) do efluente.

YUAN, X.; SUN, H.; GUO, D. (2012) usaram a técnica de acoplamento de substituição de extração-biodegradação, para que a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) das águas residuais de coque fosse realizada com sucesso, e o tipo de extrator apropriado, razão extrator/diluidor, tempo de extração e relação de fase extrator/água residual também foram determinados. Os resultados mostraram que quando n-octanol e ciclohexano, em uma proporção de 1:1, foram selecionados como extratores mistos, compostos heterocíclicos contendo nitrogênio (CHCN), tais como piridinas e quinolinas, foram efetivamente extraídos e substituídos pelo extrator de águas residuais de coque. Como resultado, a natureza biodegradável das águas residuais de coque pode ser melhorada significativamente. Após o pré-tratamento de

águas residuais de coqueificação com o método de substituição de extração por 5min usando uma proporção de 1:1 de extrator para águas residuais e seguindo com o tratamento de biodegradação, a demanda bioquímica de oxigênio por cinco dias ( $DBO_5$ )/(DQO) valores de eficiência de remoção da DQO das águas residuais de coqueificação do efluente melhorou de 68,81% para 88,63%, respectivamente.

No estudo de DU, X. *et al.* (2013), dois tipos de efluente de coqueificação foram tratados por oxidação com vapor supercrítico (OASC) em um reator de fluxo contínuo usando peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como oxidante. Essas águas residuais continham altas concentrações de nitrogênio amoniacal ( $NH_3-N$ ), fenol, demanda química de oxigênio (DQO) e sais inorgânicos. Experimentos foram conduzidos para investigar os efeitos da temperatura, pressão, excesso de oxigênio e tempo de residência na destruição de poluentes (inclui  $NH_3 - N$ , fenol e DQO). Os resultados mostraram que tanto o fenol quanto a DQO podem ser facilmente destruídos no processo OASC. O  $NH_3-N$  era inerte e sua conversão aumentava visivelmente com o aumento da temperatura e do excesso de oxigênio. Na condição de  $650^\circ C$  e 300% de oxigênio em excesso, as conversões de todos os poluentes foram acima de 99,94% e o efluente atendeu ao padrão de descarga de primeiro grau da China. Os resultados também indicaram que a eficiência da separação dos sais aumentou com o aumento da temperatura.

ZHANG, S.; ZHENG, J.; CHEN, Z. (2014) realizaram experimentos em escala laboratorial onde foram conduzidos para investigar o efeito da ozonização, bem como da ozonização combinada e filtro aeróbio biológico (FAB) no tratamento de efluente de coque bio-tratado (TECBT). O estudo mostrou que os parâmetros ótimos para oxidar TECBT pelo ozônio foram a dose de ozônio de  $0,3mgO_3$ (aplicada)/mg DQO (cerca de  $60mg/L$ ), 50 minutos de contato e 7,5pH, obtendo maior biodegradabilidade de cerca de 0,43 relação  $DBO_5/DQO$  do que o original cerca de 0,09 para alimentação. Os resultados da ozonização combinada e FAB revelaram que em comparação com o processo de FAB sozinho, o processo combinado é mais eficaz em diminuir DQO,  $DBO_5$ ,  $NH_4^+-N$ , cor e  $UV_{254}$  de TECBT simultaneamente, cujas taxas de remoção atingiram cerca de 49,7%, 58,8%, 75,8%, 91,1% e 82,3%, respectivamente. Portanto, o processo combinado é uma tecnologia promissora para o polimento de TECBT.

OULEGO, P. *et al.* (2014) mostraram que águas residuais de coque, em particular aquelas com altas concentrações de tiocianato, representam um problema

ambiental importante devido à sua biodegradabilidade muito baixa. Em sua pesquisa, o tratamento por oxidação úmida de águas residuárias de coque real contendo concentrações de tiocianato acima de 17mM foi estudado em um reator de semi batelada de 1L a temperaturas entre 453 e 493K, com pressões de oxigênio total na faixa de 2.0-8.0MPa. Foi observado um efeito positivo da matriz de efluente de coque real, resultando em degradação mais rápida do tiocianato do que a obtida com efluente sintético. Além disso, o efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na oxidação úmida de tiocianato foi mais perceptível em efluentes reais do que em águas residuais sintéticas contendo apenas tiocianato. Também foi observado que o grau de mineralização dos compostos orgânicos da matriz foi maior quando a concentração inicial de tiocianato aumentou. Levando em consideração os dados experimentais, modelos cinéticos foram obtidos, e um mecanismo implicando em radicais livres foi proposto para a oxidação do tiocianato na matriz considerada. Em todos os casos, sulfato, carbonato e amônio foram identificados como os principais produtos de reação da oxidação úmida do tiocianato.

KUMAR, R.; PAL, P. (2015), em sua publicação, discutem sobre o desenvolvimento de estratégias de gestão sustentável no tratamento e efluente de coque. Eles desenvolvem seus pensamentos dizendo que nenhuma abordagem de tratamento definitiva que considere o tratamento em planta integrada para reciclagem de água foi relatada na literatura e, em seguida, descreve detalhadamente a respeito dos diversos tipos de tratamento de efluente existentes hoje. Ao final, são explicitadas algumas conclusões como: Embora o tratamento biológico pareça ser o método de menor custo para o tratamento de enormes volumes de águas residuais de coque, o tratamento biológico puro pode exigir muito tempo para o tratamento eficaz dos contaminantes e, apesar de envolver um longo tempo de tratamento, o tratamento biológico pode não ter sucesso na remoção dos principais contaminantes até o limite permitido; Uma combinação criteriosa de processo de tratamento químico, biológico e por membrana em um módulo de fluxo cruzado pode ajudar a atingir a meta de transformar águas residuais de coque perigosas em água reutilizável. O tratamento biológico seguido por tratamento químico para a remoção de compostos tóxicos de cianeto tem o potencial de levar a um maior sucesso da planta de tratamento geral.

OZYONAR, F.; KARAGOZOGLU, B. (2015) investigaram o tratamento de efluente de coque real pré-tratado por processo de eletrocoagulação (EC) e processo

de peroxidação eletroquímica (PEQ) usando corrente de pulso direta. O processo de purificação de amônia foi usado como um processo físico-químico para o pré-tratamento de águas residuais. No presente estudo, o processo PEQ foi utilizado para remover a demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), fenol, cianeto ( $\text{CN}^-$ ) e tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) de efluentes de coque. A eficiência do processo e as características de sedimentação do lodo residual foram investigadas através da alteração de alguns parâmetros operacionais como pH inicial, concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e densidade de corrente. A corrente de pulso direta (CPD) foi usada para evitar a passividade ou polarização dos eletrodos e para aumentar a eficiência de remoção. Sob as condições de operação ideais no processo EC e PEQ (pH 3, densidade de corrente  $200\text{A/m}^2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial de  $10\text{g/L}$  (para PEQ), tempo de operação mínima de 20 minutos), As eficiências de remoção da DQO, COT, fenol,  $\text{CN}^-$  e  $\text{SCN}^-$ . Observou-se que eram 26%, 20%, 9%, 9,2% e 8,2% (para EC) e 92,0%, 90,0%, 97,6%, 90,0% e 93,6% (para PEQ), respectivamente.

LIU, J. *et al.* (2016), a fim de melhorarem a eficiência de remoção de contaminantes de águas residuais de coque (ARC), propuseram um novo sistema de tratamento, levando em consideração as composições e características tóxicas das ARC, foi deliberadamente desenvolvido e aplicado em uma planta de tratamento de águas residuais de coque em escala real. Este sistema integrou um pré-tratamento físico/químico, um tratamento biológico e um tratamento físico/químico avançado (PA/AO<sub>1</sub>/HO/AO<sub>2</sub>). O pré-tratamento, incluindo a remoção de óleos e flotação, contribuiu para uma redução significativa do óleo (eficiência de remoção > 85%). O biotratamento foi um processo de pré-aeração/aeróbio<sub>1</sub>/hidrólise/aeróbio<sub>2</sub> de leiteo fluidizado, que removeu 84,1% de cianeto livre, 93,5% de tiocianato e 86,2% de fenóis totais, indicando uma desintoxicação biológica eficiente. A remoção de óleos e desintoxicação bem-sucedidos foram conducentes às altas eficiências de remoção da DQO (98,6%) e  $\text{NH}_3\text{-N}$  (95,4%). A eficiência de remoção do nitrogênio total atingiu 90%. As concentrações totais desses traços de contaminantes tóxicos foram mantidas abaixo de  $50\mu\text{gL}^{-1}$  no efluente final. Concluiu-se que o desempenho satisfatório na remoção de contaminantes e o baixo custo implicaram que este sistema integrado é uma opção viável e confiável para o tratamento de ARC.

SHARMA, N. & PHILIP, L. (2016) integraram em sequência tratamentos anaeróbio-aeróbio anóxico. Entre vários métodos de pré-tratamento, a coagulação de

ARC (água residuária de coque) bruto foi considerada eficaz. Eficiência de remoção da DQO de 78,5% foi alcançada pelo sistema de biorreator integrado após coagulação de ARC com 1000mg/L de sulfato de alumínio. A concentração de DQO, NH<sub>4</sub>-N e CT (cianeto total) do efluente dos biorreatores integrados foi de 420, 152 e 20mg/L, respectivamente. Foi observado que 420mg/L da DQO presente no efluente após o biotratamento integrado foi degradado em menos de 4h para a concentração mínima de DQO de 94mg/L usando fotocatalise UV-TiO<sub>2</sub>. Na ausência de fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>), não houve redução da DQO do efluente biotratado. Da mesma forma, houve uma redução insignificante na DQO do ARC bruto usando fotocatalise sem tratamento biológico. Redução considerável da DQO (78,5%) foi observada apenas no efluente submetido ao sistema biológico integrado. Ao final do experimento, a eficiência geral de remoção da DQO do sistema de tratamento combinado foi de 96,2%, o que resultou em uma concentração da DQO do efluente menor que 94mg/L.

NA, C. *et al.* (2017) afirmam em seus estudos que poucos estudos avaliaram as eficiências de desintoxicação dos processos de tratamento que são extensivamente realizados em estações de tratamento de águas residuais de coque (ETEs) operacionais. Aqui, foi investigado as eficiências de desintoxicação de um anóxico -anóxico combinando (A<sub>2</sub>O) - ozonação e processo de oxidação A<sub>2</sub>O Fenton em duas ETEs de coque usando um teste de imobilização aguda para *Daphnia magna*, teste de toxicidade aguda para peixe-zebra adulto e teste de toxicidade embrionária para peixe-zebra. As águas residuais de coqueificação apresentaram alta toxicidade aguda para *Daphnia magna* e peixes, toxicidade para embriões de peixe-zebra e genotoxicidade. A unidade de processamento de A<sub>2</sub>O removeu com eficácia a toxicidade aguda e embrionária, mas não a genotoxicidade. As unidades de ozonização e oxidação Fenton utilizadas como pós-tratamento nessas duas plantas não apenas trataram o efluente de coque de acordo com o padrão de descarga, mas também reduziram a genotoxicidade. No entanto, os efluentes finais ainda apresentaram genotoxicidade potencial após alta diluição. Os resultados sugerem que o descarte de efluente de coqueificação tratada provavelmente apresenta riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente, mesmo que atenda aos padrões regulatórios.

Segundo RYU, B. *et al.* (2018), a biorremediação utilizando microalgas fotossintetizantes seguida de eletro flotação-oxidação tem se mostrado como uma

alternativa promissora no tratamento de efluentes de coqueria. Isso porque a utilização de microalgas reduz o problema da mortalidade de células bacterianas causada pela toxicidades de alguns componentes desse efluente, à medida que as microalgas se mostram mais resistentes (ZHANG, M. et al., 1997; PEREZ-GARCIA et al., 2011; RYU, B. et al., 2015); e porque a eletro flotação-oxidação subsequente é responsável pela eletrocoagulação das células microbianas e pela degradação de poluentes residuais após o tratamento do efluente mediado por microalgas, resolvendo os dois problemas principais da biorremediação citada: a dificuldade de remoção dos microrganismos e a prevalência de poluentes residuais (KIM, J. et al., 2012; KIM, J. et al., 2012; ZHU, X.; NI, J.; LAI, P. 2009). RYU, B. et al. (2018) mostram que tal tratamento, utilizando um sistema com a microalga *S. Quadricauda* e eletrodos de diamante dopados com boro e alumínio permite a remoção completa da demanda química de oxigênio dissolvido,  $\text{SCN}^-$  e fenol, e reduzindo a carga de nitrogênio em 99%. Além disso, o estudo aponta que várias condições operacionais podem ser otimizadas, como eletro condutividade do efluente e o desenvolvimento de materiais de eletrodo mais estáveis e econômicos, implicando em menor capital e custo de manutenção, aumentando a viabilidade do tratamento.

ZHOU, H. *et al.* (2018), propôs um sistema de economia de energia incluindo biotratamento aeróbio combinado com uma adsorção de dois estágios (AB-2A), no qual foi aplicado ao tratamento de efluentes de coque. A adsorção antes do biotratamento extrai parcialmente energia e constituintes orgânicos das águas residuais, tornando o biotratamento subsequente mais eficaz. A adsorção após o biotratamento leva o efluente às necessidades de descarte. Em comparação com o tratamento biológico combinado com posterior ozonização (Modo M0), o sistema proposto racionaliza os fluxos de material no tratamento de águas residuais por meio da utilização otimizada do carvão ativado visando maior eficiência de adsorção e extração de energia. O sistema combinado AB-2A teve como objetivo reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) para o padrão de descarte nacional em maximização do benefício de energia líquido e da relação custo benefício. Dois adsorventes combustíveis, um carvão ativado comercial (CAC) e um carvão ativado derivado de lodo (CDL), foram usados para a adsorção de poluentes. Os resultados mostraram que a DQO média do efluente do sistema combinado AB-2A atingiu 78,8mg/L quando submetido à adsorção de carvão ativado após a biodegradação,

com 7,0g/L de CAC adicionado sequencialmente ao tratado biologicamente e, em seguida, ao efluente de coqueificação bruto. A eficiência de remoção da DQO do modo M2 (CAC) excedeu 96% sendo igual ao resultado de referência do modo M0. Resumindo, o sistema AB-2A usando CDL parece ter alta eficiência de remoção da DQO e economia de energia no futuro tratamento sustentável de águas residuais.

REN, G. *et al.* (2019) estudaram um novo escoamento multiestágios através de peroxi-coagulação (PC), desenvolvido pela primeira vez com cátodo de feltro de grafite modificado por grafeno, apresentando um excelente desempenho na remoção de 71,5% da DQO, 72,3% do fenol e 59,4% da  $\text{NH}_3\text{N}$  e aumento significativo da biodegradabilidade com baixo consumo de energia de  $1,2\text{kWh/m}^3$ . Em comparação com o fluxo de PC convencional, este processo foi mais econômico devido à produção mais intensiva de  $^\circ\text{OH}$  (radical hidroxila) e maior utilização das espécies ativas geradas. Por meio de espectrofotometria UV e análise de CG-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas), a melhoria da biodegradabilidade foi atribuída à redução do conteúdo de compostos de baixo e alto peso molecular nas águas residuais de coque. Comparado ao processo de eletro-Fenton, eletrocoagulação e ozonização, o processo de PC proposto foi altamente econômico, fornecendo uma alternativa promissora e nova para o pré-tratamento de efluente de coqueificação.

ZHOU, H. *et al.* (2019) propuseram um novo método de avaliação baseado em pontuação de especialistas e normalização de dados para otimizar as condições operacionais de pirólise de lodo e avaliar os benefícios abrangentes do processo de adsorção no tratamento de efluentes de coqueificação. A temperatura de pirólise, o tempo de espera e a taxa de aquecimento foram considerados os parâmetros experimentais na pirólise do lodo. Eles foram otimizados pelo método proposto, considerando o custo da matéria-prima, o consumo líquido de energia, a emissão de carbono e a capacidade de adsorção do bio-carvão derivado de lodo (BL). Dois modos operacionais (cíclico centralizado e tradicional distribuído) foram comparados para identificar uma solução melhor para o tratamento de efluentes de coque. Os resultados mostraram que as condições operacionais otimizadas de pirólise do lodo de coqueificação foram aquela temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , tempo de retenção de 60 minutos e taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando o método proposto. O modo centralizado cíclico foi demonstrado como o melhor modo de tratamento de águas

residuais pelo método proposto, devido à maior pontuação abrangente. É uma tecnologia promissora para o tratamento sustentável de águas residuais em termos de reciclagem de lodo, economia de energia e redução de emissão de carbono.

XU, W. *et al.* (2020), estudaram a degradação anaeróbica aprimorada com ferro de valência zero (FZV) no tratamento de efluentes de coqueria tem se mostrado promissora frente ao tratamento convencional de biorremediação aeróbica. Embora a técnica tradicional seja considerada adequada no tratamento de efluentes, devido ao menor consumo energético, menor área ocupada e maior carga orgânica (SEGHEZZO *et al.*, 1998), sua utilização em tratamentos de efluentes de coqueria é dificultada devido à alta biotoxicidade, baixa degradabilidade de poluentes orgânicos (XU, W. *et al.*, 2020). Nesse sentido, estudos tem mostrado que uma série de compostos podem ser adicionados ao tratamento de forma a aprimorar o metabolismo dos micro-organismos utilizados e melhorar o desempenho da degradação anaeróbica (GARCÍA, H. *et al.*, 2008; WANG, W. *et al.*, 2010, LI, P. *et al.*, 2015); dentre os quais se destaca o Ferro de valência zero (FVZ) como aditivo de aprimoramento, principalmente devido a seus méritos de baixa toxicidade, baixo custo e grande disponibilidade (XU, Y. *et al.*, 2017; HAO, X. *et al.*, 2017). Tendo em vista a otimização apresentada pela adição de ferro de valência zero em outros tratamentos, XU, W. *et al.* (2020) aponta que o aprimoramento da degradação anaeróbica com FVZ é uma boa estratégia no tratamento de efluente de coqueria, já que promove maior remoção da demanda química de oxigênio, de fenóis e de compostos orgânicos nitrogenados, além de enriquecer a estrutura da microflora dos micro-organismos funcionais envolvidos na degradação de aromáticos.

ZHOU, X. *et al.* (2020), estudaram um processo eletroquímico avançado, ou seja, coagulação eletro peroxi (CEP), foi desenvolvido como um pré-tratamento para degradar matéria orgânica aromática dissolvida (MOAD) de forma eficiente e melhorar a biodegradabilidade das águas residuais de coqueificação bruta. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) também confirmou que a maioria dos MOADs (fenólicos, heterocíclicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, benzenos, nitrilos orgânicos e anilinas) podem ser efetivamente decompostos por pré-tratamento CEP. Ultravioleta visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (EITF) e matriz de excitação-emissão (MEE) consistentemente encontraram variações de espectro notáveis de MOAD nos

primeiros 15 min, enquanto as mudanças de espectro tornaram-se suaves até 2h. A evolução do espectro de MOAD sugere que os fortes ataques aos anéis de benzeno e ligações insaturadas de MOAD ocorrem inicialmente e, em seguida, intermediários de moléculas baixas são posteriormente degradados. Portanto, a CEP deve ser uma opção viável para o pré-tratamento de efluentes de coqueificação com base na combinação de eletro oxidação e eletro-precipitação.

LI, Z.; JIANG, L. & TANG, C. (2020) investigaram a eficiência de duas membranas comerciais na remoção por meio de osmose direta (OD) dos compostos orgânicos de baixo peso molecular típicos de águas residuais de coque. Os orgânicos na água de coque simulada foram indol e piridina. No modo de OD, a rejeição aos orgânicos pela membrana de POTEN foi em torno de 50%, enquanto para a membrana HTI foi obviamente maior, variando de 65% a 74%. A resposta das duas membranas em termos de Fluxo de água e Fluxo Reverso de Sal (FRS) para a alteração das taxas de fluxo de alimentação/solução de extração no modo OD mostrou tendência semelhante, mas em graus diferentes. Geralmente, o fluxo em OD usando membranas HTI foi menor. Para a membrana HTI, OD operado com modo de osmose retardada por pressão também foi realizado e a rejeição geral dos orgânicos foi ligeiramente menor do que no modo DO. No teste de DO de longo prazo em 15 dias, as membranas de POTEN e HTI apresentaram redução de fluxo e aumento de rejeição. Mas a variação com a membrana de POTEN era óbvia.

WEI, C. *et al.* (2020) desenvolveu uma abordagem holística por meio do processo de hierarquia analítica (PHA) que utiliza a representação numérica para classificar as preferências de cada alternativa participante para avaliação das tecnologias biológicas avançadas no tratamento de efluente de coque. Com base nos resultados da pesquisa, seis tipos de combinações de reatores foram selecionados como alternativas, que foram posteriormente classificados como dois grupos de acordo com a carga DQO. A metodologia PHA consiste em procedimentos de ponderação e classificação considerando fatores técnicos, econômicos, ambientais e administrativos definidos como camadas de critérios. Processos biológicos inclusivamente benéficos e sustentáveis foram avaliados e classificados ao longo da implementação do PHA. Os resultados colocaram os indicadores técnicos na primeira posição entre as camadas de critérios na ordem decrescente de ponderação: “indicadores técnicos > indicadores econômicos > indicadores ambientais >

indicadores administrativos”, enquanto o peso dos indicadores em camadas de subcritérios ficou na faixa de 0,005 a 0,151. O cálculo de prioridade inclusiva integrando todos os índices de peso das camadas de critérios e subcritérios resultou na combinação anaeróbio-anóxico-aeróbio (A/A/O) subindo na hierarquia do grupo de baixa carga, enquanto o aeróbio-hidrolítico-aeróbio (O/H/O) foi priorizado no grupo de alta carga. A precisão e objetividade da aplicação PHA também foram apoiadas por análises de sensibilidade e variabilidade que examinam uma faixa para os valores dos pesos e correspondendo a cenários alternativos.

A Tabela 10 apresenta um resumo sobre todos os resultados alcançados nos estudos abordados anteriormente, resultados esses que foram os mais expressivos nos últimos 30 anos de estudos de tratabilidade do efluente de coqueria e carboquímico:

Tabela 10 - Tratamento de águas residuais de coque por diferentes procedimentos

(Continua)

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
1	PLA de etapa única	Efluente CC	2041	-	277	230	1422	75	-	90	98	71	Vázquez <i>et al.</i> (2006)
2	PLA de duas, três etapas	Efluente CC	1451	-	269	213	209	90.7	-	98.6	98.9	99.9	Vázquez <i>et al.</i> (2006)
3	Irradiação ultrassônica + oxidação catalítica + PLA	Efluente CC	807	-	-	-	-	95.7	-	-	-	-	Cheung; Bhatnagar & Jasen (1991)
4	SBR	Efluente CC	1900	-	315	240	300	85	-	98	99	96	Yang <i>et al.</i> (2007)
5	PLA de três etapas	Efluente CC	2500	27	400	1000	712	90	96	100	100	50	Chakraborty & Veeramani (2005)
6	PLA de duas etapas	Efluente CC	2050	15	490	217	240	85	100	100	100	97	Yang <i>et al.</i> (2009)
7	PLA de três etapas A/O1/O2	Efluente CC	1335	26	312	160	481	63	99	97	99	98	Kim <i>et al.</i> (2008)
8	A1/A2/O-MBR	Efluente CC	2372	-	-	566	266	90	-	-	99.9	99.5	Zhao <i>et al.</i> (2010)
9	Nano filtração/Decapagem a vapor	Efluente CC	-	176	-	151	8700	-	88	-	90	99	Minhalma & Pinho (2002)
10	Ozonização	Efluente CC	1950	32	618	320	1118	-	97	99	-	-	Mollah <i>et al.</i> (2001)

(Continuação)

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
11	Minérios de Mg e Mn de duas etapas	Efluente CC	3890	-	-	475	2213	70	-	-	99	94	Li & Zhao (2001)
12	A1-A2-O	Efluente CC	860	-	-	-	232	85	-	-	-	98	Lai <i>et al.</i> (2009)
13	Bioaugmentação	Efluente CC	300	14	-	-	-	73	-	-	-	-	Lubello <i>et al.</i> (2007)
14	Fermentação metanogênica em lote	Efluente CC	9100	-	-	30	800	72	-	-	-	-	Lai <i>et al.</i> (2008)
15	PLA de duas fases	Efluente CC	22000	18,8	175	12,375	5,597	78	15	73	99	-	Wilson <i>et al.</i> (1998)
16	Sistema de biofilme de leito fixo A1-A1-O	Efluente CC	1496	-	-	-	251	92.4	-	-	-	98.8	Kim <i>et al.</i> (2009)
17	Reator de biofilme de leito móvel MBBR	Efluente CC	2026	-	120	414	220	81	-	94	89	93	Jianlong <i>et al.</i> (2002)
18	Destilação a vácuo em lote	Efluente CC	17110	7.8	-	1230	408	99.7	-	-	100	100	Veriansyah <i>et al.</i> (2005)
19	Biofilme anaeróbico e dois aeróbico	Efluente CC	1802	-	-	496	263	91.0	-	-	100	96.8	Shao <i>et al.</i> (2004)
20	Adsorção por coque ativado	Efluente CC	1600	0.1	-	1650	-	91.6	-	-	-	-	Marr & Koucar (1993)
21	Sistema de biofilme A1-A2-O	Efluente CC	860	-	-	-	232	85	-	-	-	98	Wang <i>et al.</i> (2011)
22	CPRT	Efluente CC	200	-	-	-	520	-	-	-	-	89	Kuschik <i>et al.</i> (2010)

(Continuação)

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
23	Descarga de corona pulsada	Efluente CC	-	8	-	528	-	-	91.5	-	66.8	-	Hoorn (1992)
24	Reatores de biofilme integrados por ZVI	Efluente CC	1847	-	-	-	260	96.1	-	-	-	99.2	Li <i>et al.</i> (2011)
25	Tecnologia de membrana (NF)	Efluente CC	2468	108	-	139	2620	94.2	94	-	85	75	Melcer & Nutt (1985)
26	Lodo ativado de segundo estágio	Efluente CC	200	-	-	-	123	-	-	-	-	90	Ganczarczyk (1978)
27	Físico-químico completo	Efluente CC	>250	-	-	-	576	95	-	-	-	92	Ghose (2002)
28	Sistema de biofilme A1-A2-O	Efluente CC	750	-	-	-	266	85	-	-	-	-	Li, Y. M. <i>et al.</i> (2003)
29	Sistema de biofilme A-O	Efluente CC	750	-	-	-	266	83	-	-	-	85	Li, Y. M. <i>et al.</i> (2003)
30	Coagulação	Efluente CC	260	-	-	-	-	31.8	-	-	-	-	Lai, P. <i>et al.</i> (2007)
31	Ferro zero valente	Efluente CC	260	-	-	-	-	43.6	-	-	-	-	Lai, P. <i>et al.</i> (2007)
32	Reator de lote sequencial (SBR)	Efluente CC	241	-	11.1	4.5	78	81.2	-	94.6	98	89.9	Marañón, E. <i>et al.</i> (2008)
33	A1/A2/O-MBR	Efluente CC	2372	-	-	566	266	88	-	-	-	99.7	Zhao, W. T.; Huang, X.; Lee, D. (2009)
34	Oxidação de água supercrítica	Efluente CC	24354	-	-	1490	1879	>99	-	-	>99	>99	Zhang, T. <i>et al.</i> (2009)

(Continuação)

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
35	Diamante dopado com boro (DDB)	Efluente CC	246	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Zhu, X.; Ni, J. & Lai, P. (2009)
36	UASB de duas etapas	Efluente CC	2500	5	-	550	150	60	-	-	63	-	Mao, W.; Ma, H.; Wang, B. (2010)
37	Tratamento anaeróbico	Efluente CC	1676	9.65	-	-	-	6.92	7.87	-	-	-	Wei, X. <i>et al.</i> (2012)
38	Tratamento aeróbico	Efluente CC	1676	9.65	-	-	-	79.36	94.4	-	-	-	Wei, X. <i>et al.</i> (2012)
39	Fotodegradação	Efluente CC	1676	9.65	-	-	-	81.38	97.6	-	-	-	Wei, X. <i>et al.</i> (2012)
40	Oxidação de ozônio	Efluente CC	1676	9.65	-	-	-	88.66	99.3	-	-	-	Wei <i>et al.</i> (2012)
41	Substituição de extração-acoplamento de biodegradação	Efluente CC	1864	-	-	-	-	84.77	-	-	-	-	Yuan, X.; Sun, H.; Guo, D. (2012)
42	Oxidação de água supercrítica	Efluente CC	-	-	-	-	-	99.9	-	-	99.9	-	Du, X. <i>et al.</i> (2013)
43	Filtro aerado biológico	Efluente CC	209	-	-	-	60	49.7	-	-	-	75.8	Zhang, S.; Zheng, J.; Chen, Z. (2014)
44	Oxidação úmida	Efluente CC	-	-	20	0.25	-	51	-	92	-	-	Oulego, P. <i>et al.</i> (2014)

(Continuação)

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
45	Osmose direta-nanofiltração	Efluente CC	2548	120	152	165	2500	99.4	100	100	100	99	Kumar, R.; Pal, P. (2015)
46	Eletrocoagulação	Efluente CC	6150	210	410	1400	-	26	9.2	8.2	9	-	Ozyonar, F.; Karagozoglu, B. (2015)
47	Peroxidação eletroquímica	Efluente CC	6150	210	410	1400	-	92	90	93.6	97.6	-	Ozyonar, F.; Karagozoglu, B. (2015)
48	PA/AO <sub>1</sub> /HO/AO <sub>2</sub>	Efluente CC	3500	35	293	598	-	99	84	93	86	-	Liu, J. <i>et al.</i> (2016)
49	Biológico e fotocatalítico	Efluente CC	9360	-	-	250	256	96.2	-	-	44.6	99.9	Sharma, N. & Philip, L. (2016)
50	A2O-ozonização	Efluente CC	1470	-	-	-	145	98.3	-	-	-	96.3	Na, C. <i>et al.</i> (2017)
51	Oxidação A2O-Fenton	Efluente CC	1720	-	-	-	80.6	94.1	-	-	-	85.4	Na, C. <i>et al.</i> (2017)
52	Biorremediação e eletro flotação-oxidação	Efluente CC	3225	-	266.5	486.5	101	100	-	100	100	99	Ryu, B. <i>et al.</i> (2018)
53	AB-2A	Efluente CC	4021	-	197.6	-	101.4	96	-	-	-	-	Zhou, H. <i>et al.</i> (2018)
54	Peroxi-coagulação	Efluente CC	2550	-	-	515	-	71.5	-	-	72.3	-	Ren, G. <i>et al.</i> (2019)
55	Pirólise de lodo	Efluente CC	3750	-	-	-	-	60	-	-	-	-	Zhou, H. <i>et al.</i> (2019)

(Conclusão)

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
56	Ferro de valência zero (FVZ)	Efluente CC	1884.7	20.6	132.1	-	269.7	66.67	-	-	73.45	-	XU, W. <i>et al.</i> (2020)
57	Coagulação eletro peroxi (CEP)	Efluente CC	3000	-	-	-	200	70	-	-	-	-	Zhou, X. <i>et al.</i> (2020)
58	Osiose direta	Efluente CC	146	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Li, Z.; Jiang, L. & Tang, C. (2020)
59	Processo de hierarquia analítica	Efluente CC	3000	-	-	-	-	21	-	-	-	16	Wei, C. <i>et al.</i> (2020)

Legenda: PLA – Processo de Lodo Ativado; CC – Carboquímico; DQO – Demanda Química de O<sub>3</sub>; MBR – Biorreator de Membrana; SBR – Reator de Batelada Sequencial

Fonte: Adaptado de Kumar, R. & Pal, P. (2014) e ampliado pelos autores.

### **3 ESTUDO DE CASO**

#### **3.1 Metodologia**

Para o desenvolvimento do projeto, utilizou-se como metodologia o estudo de caso de uma empresa siderúrgica buscando um melhor entendimento do processo já existente. Através de uma extensa pesquisa realizada na literatura relacionada aos possíveis processos de tratamento do efluente industrial em questão será apresentada propostas para dar suporte para a atual estação de tratamento de efluente da empresa estudada.

Nesta etapa, foram seguidos os seguintes procedimentos no desenvolvimento deste projeto:

- Escolha do estudo de caso;

Onde foi definido a siderúrgica fictícia para o estudo de caso.

- Caracterização do efluente;

Realizado com dados fornecidos pela siderúrgica fictícia em estudo.

- Vasto levantamento bibliográfico na literatura internacional;

Onde foi realizado análise de resultados mais expressivos de estudos de tratabilidade do efluente de coqueria e carboquímico e elaboração de tabela contendo resumo das eficiências de remoção destes tratamentos levantados.

- Comparação das eficiências;

Onde foi realizado análise das eficiências de remoção dos compostos problema nos estudos levantados.

- Proposta de melhoria.

Onde foi feita sugestão de técnicas como proposta de tratamento complementares à estação de tratamento atual.

#### **3.2 Descrição do processo**

O presente estudo se desenvolveu dentro de uma usina siderúrgica fictícia, onde essa produz aço para diferentes setores do mercado, como automobilístico, linha

branca: eletrodoméstico e alimentício. A siderúrgica verticalizou todo o seu processo, onde desde a sua matéria prima, até os seus resíduos e subprodutos são de responsabilidade da mesma, tanto a produção como o seu destino final, com isso, a empresa em questão possui diferentes setores. Dentre eles, a Coqueria (

Figura 15) se destaca como o maior e talvez o principal da siderúrgica, pois o mesmo é responsável pela produção do principal combustível para a produção do aço, o coque.



Figura 15 - Baterias de Coque.

Fonte: BUENO, 2012 *apud* Intranet Usiminas, sd.

Conforme informações apresentadas pela empresa do estudo de caso, o setor de Coqueria em questão, possui 180 fornos e os mesmos são do modelo *by-products*. A produção de coque é em média de 30 toneladas por forno a cada 18 horas, sendo que são desenformados em torno de 105 fornos por dia, e em cada desenformada é gerado aproximadamente 360m<sup>3</sup> de material volátil reaproveitável por tonelada de carvão seco enformado. No processo de coqueificação e resfriamento do coque, são gerados gases ricos em compostos orgânicos que podem ser aproveitados a partir da sua lavagem e tratamento.

Todo subproduto e gás oriundo da coqueificação são destinados para um setor conhecido como Carboquímico, sendo o mesmo subdividido em diferentes repartições para o reaproveitamento de um material específico. No total são reaproveitados 13 compostos, dentre eles estão alcatrão, amônia, benzeno, tolueno, xileno, enxofre,

piche, antraceno, naftaleno, creosoto, óleo desinfetante, nafta e o gás de coqueria para abastecer os altos fornos e outros setores da siderúrgica. Quando o subproduto da coqueria chega ao carboquímico, a primeira repartição que ele passa é pela limpeza dos gases, onde os mesmos são lavados e também há a remoção do alcatrão que segue para a destilaria de alcatrão, onde é extraído o piche, antraceno, naftaleno, creosoto, óleo desinfetante e nafta, sendo que o alcatrão em excesso é vendido no mercado. Após a lavagem, a remoção do alcatrão e o reaproveitamento dos subprodutos do mesmo, o material segue para absorção para remoção da amônia, onde é extraída grande parte da amônia presente. Dando continuidade com o material no interior do setor, ele chega na usina de recuperação de óleos leves, onde o BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) bruto é extraído do gás de coqueria. Em seguida uma parte do GDC (Gás de Coqueria) se direciona para os alto fornos e outros setores, ajudando a abastecer termicamente as caldeiras, fornos e qualquer equipamento que precise do combustível, e a outra parte é direcionada para a unidade de dessulfuração de gás, onde é extraído todo enxofre presente no mesmo e o excesso é direcionado para abastecer termicamente outros setores da siderúrgica, como mostra a Figura 16.

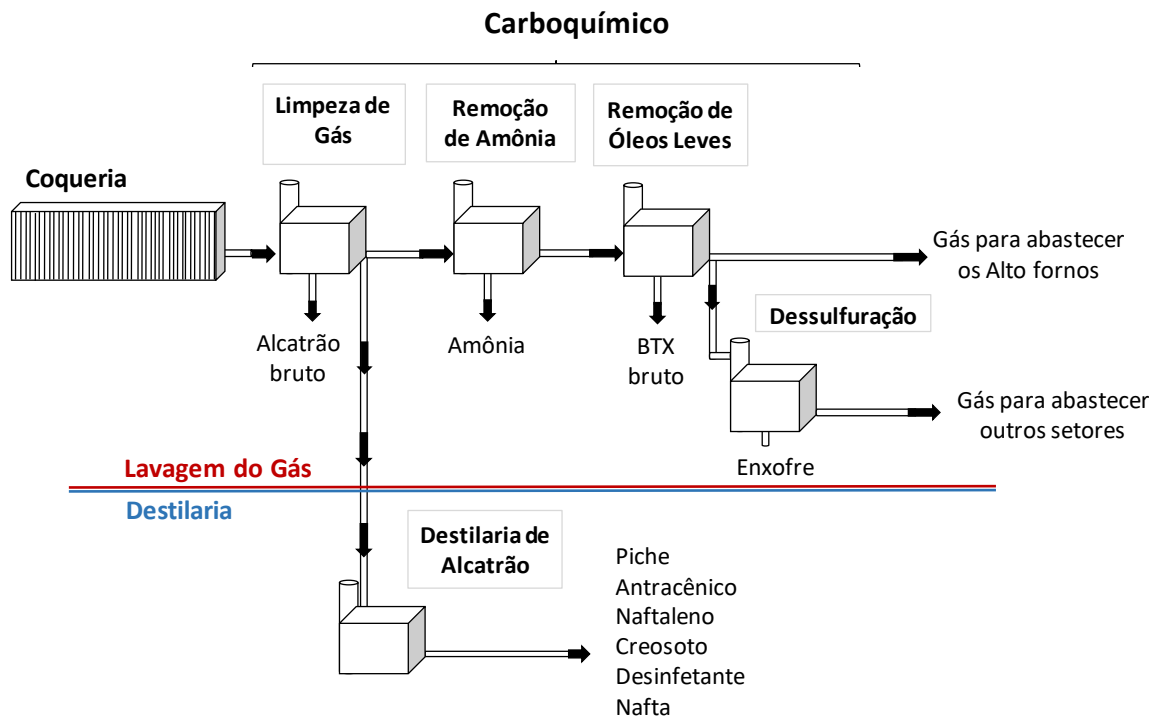


Figura 16 - Fluxograma do gás de Coqueria no setor Carboquímico.

Fonte: Autores.

Todos esses subprodutos gerados no Carboquímico agregam um grande valor econômico para a indústria e torna a mesma mais autossustentável e ecologicamente correta, pois estes são reaproveitados para o seu próprio processo de fabricação do aço, ou são direcionados para o setor de vendas, entrando assim em um novo mercado lucrativo, além do aço para a siderúrgica. Além da viabilidade econômica, pensando ecologicamente, a empresa está deixando de descartar no meio, ou dando algum destino pago para esses resíduos de Coqueria, se enquadrando nas normas ambientais atmosféricas e se tornando autossustentável por produzir o seu próprio gás para abastecer os altos fornos.

Com isso, a descrição do processo que gera o efluente do estudo de caso, se inicia no setor de Coqueria e passa pelo setor Carboquímico, conforme Figura 17, onde em ambos há um acúmulo de efluente extraído da produção de coque e aproveitamento gás de Coqueria.

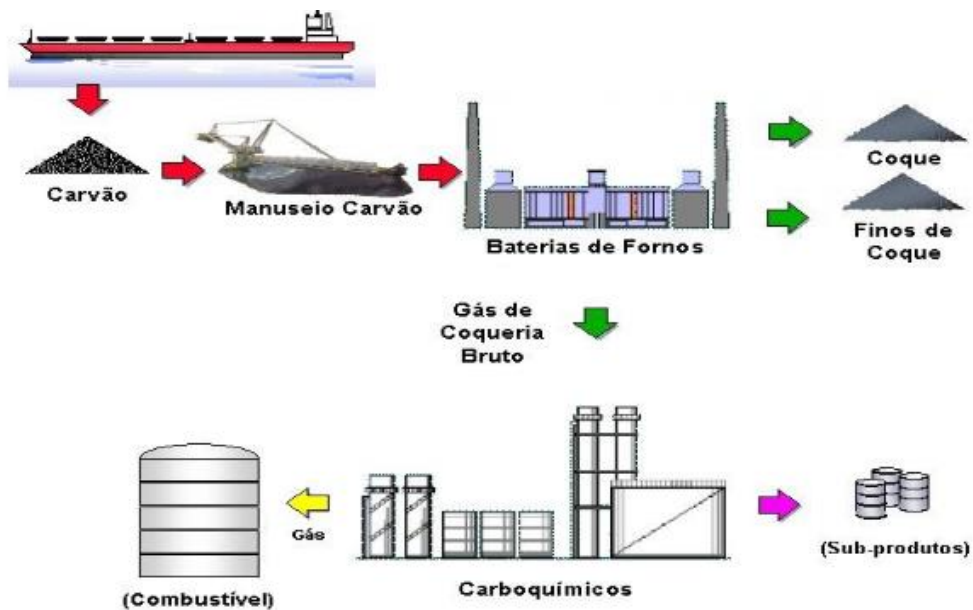


Figura 17 - Fluxograma do processo.

Fonte: BUENO, 2012.

### 3.3 Descrição do atual tratamento

Durante todo processo de coqueificação e reaproveitamento do gás de Coqueria no setor Carboquímico, é gerada uma quantidade considerável de efluentes.

Isso ocorre devido a água utilizada para a lavagem do gás, o vapor utilizado nas torres de destilação do Carboquímico, entre outras utilizadas nos processos e até mesmo a água da chuva dos setores de Coqueria e Carboquímico

Este efluente é destinado para uma Estação de Tratamento Biológico – ETB devido as suas características químicas e físicas, e por não atender padrões de qualidade da empresa para reuso e padrões ambientais para descarte nos corpos hídricos. O local em que foi feito esse estudo de caso, é monitorado pelo órgão ambiental e dessa forma é necessário que o efluente atenda às normas ambientais vigentes para que a empresa possa descartá-lo. Dessa forma, o tratamento físico, físico-químico e biológico (ETB) foi a opção aplicada para enquadrar o efluente às normas ambientais de descarte ou de reuso para os próprios processos da empresa, que é o caso da ETB desse estudo. Todo efluente gerado nesses processos, até mesmo de drenos pluviais, são direcionados para a ETB, a mesma recebe uma vazão que varia entre 60 e 110 m<sup>3</sup>/h.

A Estação de Tratamento Biológico em estudo conta com sete etapas para o enquadramento do efluente de Coqueria e Carboquímico, conforme Figura 18. A primeira etapa da estação conta com um trocador de calor para resfriar o efluente descartado do setor Carboquímico, pois o mesmo pode chegar com 70°C em média e o ideal é que a sua temperatura seja estabilizada em 30 °C (máximo de 33°C) ou menos, para que não haja quaisquer danos nos processos da estação, inclusive na etapa em que são utilizadas bactérias aeróbicas e anaeróbicas para a degradação do poluente presente no efluente.

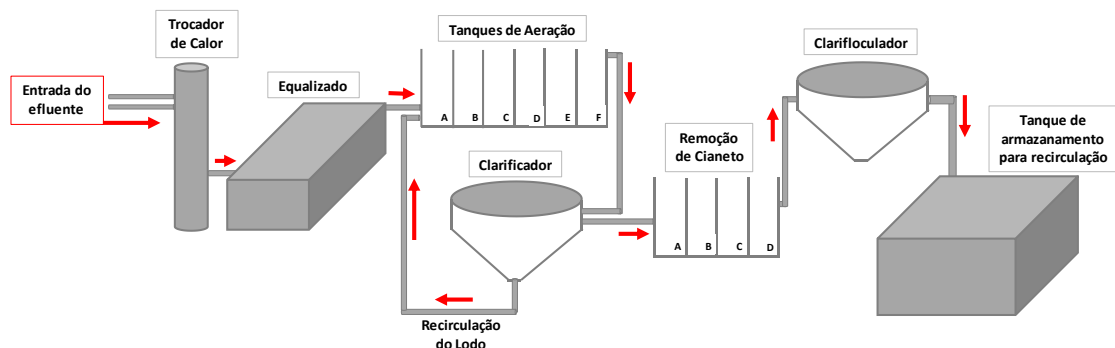


Figura 18 - Fluxograma da Estação de Tratamento Biológico

Fonte: Autores.

Após ambos efluentes estarem estabilizados na temperatura correta para iniciar o tratamento biológico, os mesmos são enviados para a segunda etapa da estação, o tanque equalizador. Nesta etapa os dois efluentes entram em contato e se misturam, homogeneizando e se tornando apenas um efluente. A terceira etapa da estação é onde ocorre todo processo biológico de crescimento das bactérias em suspensão, onde os microrganismos em reatores removem principalmente sulfetos, nitrogênio amoniacal, fenol, tiocianato e compostos orgânicos no efluente. O efluente introduzido no sistema passa por seis tanques, os primeiros dois são a zona anóxica para desnitrificação, seguindo por duas zonas aeróbicas para remoção dos compostos antes descritos, compostos orgânicos e nitrificação. Nesta etapa é gerado um licor rico em nitratos que é reciclado da zona aeróbica para a zona anóxica, é onde ocorre efetivamente o tratamento do efluente, devido degradação dos contaminantes pelas bactérias aeróbicas e anaeróbicas em cada tanque. Nesta etapa é imprescindível manter o controle do pH do efluente estabilizado em 7,5 e a oxigenação do ambiente a partir da recirculação do licor produzido nos próprios tanques de aeração pelas bactérias, pois essas condições são as identificadas como ideais para manter a viabilidade da atividade bacteriana local. Sendo assim, o monitoramento desses tanques é online automaticamente e manualmente.

Em seguida o efluente em tratamento segue para a sua quarta etapa, o clarificador. Esse processo tem como objetivo separar os sólidos (lodo) do efluente, facilitando a remoção de orgânicos, amônia nitratos e nitritos. Para que isso ocorra é utilizado um polímero catiônico, que ao entrar em contato com o efluente, flocula o mesmo, formando flocos. O lodo formado a partir da formação dos flocos é removido pela parte inferior do clarificador e o efluente tratado biologicamente segue caminho para o próximo processo, finalizando as etapas do tratamento biológico.

As próximas etapas fazem parte de um conjunto do tratamento físico-químico do efluente, onde primeiramente são utilizados quatro tanques para fazer a remoção do cianeto, a partir da dosagem de alguns compostos químicos. No primeiro tanque é dosado ácido clorídrico para abrir os complexos solúveis de ferricianeto e ferrocianeto de ferro,  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ . No segundo tanque é adicionado sulfato ferroso para formação dos complexos de  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ . No terceiro tanque é dosado sulfato de cobre para formação de complexo combinado de ferro e cobre que é mais estável e assim enquadra os cianetos, e no quarto e último tanque desse processo é dosado hidróxido

de sódio que atua em conjunto como polímero e forma flocos, tornando-os ainda maiores, facilitando na sua remoção.

A penúltima etapa da ETB ocorre em um tanque chamado clarifloculador, onde as partículas formadas de cianeto na etapa anterior, são removidas através de raspadores e a gravidade atua de forma que o efluente limpo saia pelas extremidades do tanque e siga para a última etapa, que é uma etapa de armazenamento para controle de parâmetros, onde os resultados são monitorados.

### **3.4 Características do efluente/afluente**

O efluente do estudo de caso tem características específicas devido aos processos siderúrgicos pelos quais o mesmo passa. Se apresenta com uma grande variedade de compostos orgânicos e amônia, cianeto, sulfetos, fenol, tiocianato, entre outros, além disso há uma instabilidade no pH e pode chegar com altas temperaturas, que necessitam de controle durante todas as etapas de tratamento da estação, conforme mostra a caracterização fornecida pela siderúrgica fictícia do sudeste na Tabela 11. No entanto, este efluente não possui partículas sólidas grosseiras facilitando assim o seu processamento na fase de pré tratamento.

Tabela 11 - Caracterização do Afluente e Efluente.

Caracterização do afluente/efluente da ETB												
Parâmetro	Unidade	Limite Órgão Amb.	1ª Medição		2ª Medição		3ª Medição		4ª Medição		5ª Medição	
			Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
pH	-	5,0 - 9,0	10,69	8,19	11,91	8,41	10,63	8,16	9,98	8,01	9,21	8,06
Temperatura	(°C)	≤ 40	32,00	31,00	33,00	31,00	33,00	31,00	32,00	30,00	31,00	31,00
Vazão	(m³/h)	-	95,21	87,28	58,13	49,85	91,67	83,28	87,54	78,76	82,96	74,95
Cianeto	(mg/L)	0,2	-	<b>2,04</b>	-	<b>1,87</b>	12,60	<b>1,61</b>	17,90	<b>1,23</b>	16,20	<b>0,65</b>
Tiocianato	(mg/L)	-	222,00	3,50	486,00	4,10	398,00	6,50	389,00	2,60	409,00	6,50
Amônia Total	(mg/L)	5,0	66,00	2,50	101,00	<b>7,70</b>	93,00	<b>9,00</b>	97,00	<b>6,50</b>	80,00	<b>7,80</b>
Sulfetos	(mg/L)	1,0	0,00	0,42	28,03	0,23	27,90	0,19	30,31	0,31	15,28	0,41
SS Totais	(mg/L)	-	-	12,00	71,00	21,00	57,00	21,00	61,00	20,00	73,00	19,00
SS Voláteis	(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TDS	(mg/L)	-	5150,00	7200,0	5120,00	6990,0	1170,00	1550,0	3200,00	4290,0	3840,00	5820,0
S. Sedimentáveis	(mg/L)	1,0	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-	0,00	-	-
Oxigênio Dissolvido	(mg/L)	-	-	0,00	-	-	-	-	-	3,87	-	3,86
DQO	(mg/L)	≤ 200	1890,00	160,00	2220,00	169,00	2050,00	149,00	1660,00	135,00	2100,00	154,00
Fenol	(mg/L)	0,2	0,00	0,02	-	-	84,00	0,02	58,00	0,03	70,00	0,07
Fosforo	(mg/L)	1,0	6,60	0,12	9,10	<b>2,59</b>	4,90	<b>3,87</b>	2,00	0,44	3,22	0,92
Alcalinidade	(mg/L)	-	1104,29	-	2123,79	-	1042,76	-	531,41	-	647,98	-
OG	(mg/L)	20,0	31,47	1,94	42,64	5,31	42,50	4,81	-	-	-	-

Legenda: - Não houve amostra

Fonte: Siderúrgica em estudo, 2012.

Na caracterização apresentada (Tabela 11), mostram-se cinco diferentes medições realizadas tanto na entrada da estação de tratamento biológico, quanto na saída da estação, para diferentes parâmetros. Os resultados apresentados, quando comparados com as resoluções ambientais do sudeste brasileiro, que estabelecem critérios e padrões para o lançamento de efluentes líquidos nos corpos hídricos, se mostram fora do padrão. Esses resultados se encontram marcados de vermelho na Tabela 11, onde são evidenciados os compostos problema em questão, como o cianeto, a amônia e o fósforo.

### **3.5 Problemas encontrados no atual sistema**

O atual sistema de tratamento biológico vem sofrendo ineficiências de tratamento, não atendendo quanto a concentração dos parâmetros de cianeto, amônia e fósforo. O cianeto e amônia em altas concentrações deixam o sistema da ETB instável gerando inibição enzimática bacteriana e assim abaixa a eficiência de remoção dos compostos em questão. O fósforo em altas concentrações não causa nenhum dano na estação, mas impede o descarte do efluente no corpo hídrico, caso a empresa necessite tomar essa ação. A alta concentração desse composto é resultante de uma má gestão no sistema de remoção da amônia, que utiliza de compostos de fósforo para absorção da amônia no setor carboquímico, logo, uma melhor absorção e destilação do material absorvido já vai adequar este parâmetro.

Quanto aos outros poluentes, havendo uma agregação de novos processos ao sistema existente como proposto no próximo capítulo, haverá maior controle e eficiência de remoção destes ao final do tratamento na estação.

#### **4 PROPOSTA DE MELHORIA**

Na Tabela 12, são listadas as tecnologias levantadas na literatura científica, que demonstraram maior eficiência de remoção dos compostos de cianeto e amônia nos processos de tratamento do efluente de coqueria e carboquímico. Essas propostas são sugeridas de forma auxiliar ao tratamento existente na atual Estação de Tratamento Biológico (ETB), de forma com que tragam melhorias na eficiência de remoção destes compostos mencionados.

Tabela 12 - Sistemas de tratamento propostos ao estudo de caso.

Nº	Tipo de tecnologia	Tipo de efluente	Afluente Bruto (mg/L)					Remoção do poluente (%)					Ref.
			DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	DQO	CN <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	Fenol	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
6	PLA de duas etapas	Efluente CC	2050	15	490	217	240	85	100	100	100	97	Yang, S. <i>et al.</i> (2009)
7	PLA de três etapas A/O1/O2	Efluente CC	1335	26	312	160	481	63	99	97	99	98	Kim <i>et al.</i> (2008)
8	A1/A2/O-MBR	Efluente CC	2372	-	-	566	266	90	-	-	99.9	99.5	Zhao, W. T. <i>et al.</i> (2010)
10	Ozonização	Efluente CC	1950	32	618	320	1118	-	97	99	-	-	Mollah <i>et al.</i> (2001)
11	Precipitação da Estruvita com sais de Mg e PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Efluente CC	3890	-	-	475	2213	70	-	-	99	94	Li & Zhao (2001)
17	Reator de biofilme de leito móvel MBBR	Efluente CC	2026	-	120	414	220	81	-	94	89	93	Jianlong <i>et al.</i> (2002)
23	Descarga de corona pulsada	Efluente CC	-	8	-	528	-	-	91.5	-	66.8	-	Hoorn (1992)
25	Tecnologia de membrana (NF)	Efluente CC	2468	108	-	139	2620	94.2	94	-	85	75	Melcer & Nutt (1985)
40	Oxidação de ozônio	Efluente CC	1676	9.65	-	-	-	88.6	99.3	-	-	-	Wei <i>et al.</i> (2012)
45	Osiose direta-nanofiltração	Efluente CC	2548	120	152	165	2500	99.4	100	100	100	99	Kumar, R. & Pal, P. (2015)
51	Oxidação A2O-Fenton	Efluente CC	1720	-	-	-	80.6	94.1	-	-	-	85.4	Na, C. <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Adaptado de Kumar, R. & Pal, P. (2014) e ampliado pelos autores.

Descrevendo melhor as tecnologias listadas na Tabela 12, a tecnologia de número 11 se baseia na remoção de amônia por processo de precipitação da Estruvita, que é um processo já largamente conhecido por remover amônia a frio, ou seja, sem o uso de vapor, apresentando eficiência acima de 94%. Esse processo mencionado seria agregado ao atual tratamento da ETB, solucionando o problema causado pela instabilidade no processo de destilação da amônia que acontece no carboquímico.

Para garantir uma total remoção da amônia e do cianeto pela ETB, as tecnologias de número 6 e 7 são indicadas a partir de uma alteração nos atuais processos, com um novo *design* para o tratamento biológico. Além disso, a aplicação do MBBR ou MBR, tecnologias de número 8 e 17 da Tabela 12, quando associadas ao processo biológico, aumentaria a estabilidade da planta melhorando-a em sua dificuldade de decantação, típica de tratamentos biológicos com remoção de nitrogênio amoniacal.

Para a remoção de cianetos, os processos de tratamento com ozonização de número 10 e 40, se mostraram muito eficientes. Podem ser aplicados antes ou depois do tratamento biológico, sendo que a aplicação desse processo oxidativo avançado, antes do processo biológico gera uma maior biodegradabilidade do efluente de coqueria e carboquímico.

Devido ao interesse da empresa em reusar o efluente tratado pela ETB, indica-se a aplicação dos processos de nano filtração e osmose de número 25 e 45 da Tabela 12. Os processos em questão têm alta eficiência na remoção dos poluentes problema e demais poluentes, desta forma o efluente tratado poderá ser reusado em várias vertentes dentro da empresa, aumentando assim as suas possibilidades de reuso, ou então realizar o seu descarte no corpo hídrico completamente enquadrado nos parâmetros exigidos.

E, os processos oxidativos avançados, tais como o uso de eletro-oxidação e Fenton, indicados nos números 23 e 51 da Tabela 12, podem ser utilizados antes ou após o tratamento biológico de forma adicional, auxiliando no enquadramento dos poluentes e aumentando a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes.

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em primeiro plano, em vista dos aspectos apresentados, pode-se concluir que modificações nos processos biológicos existentes podem levar a uma alta eficiência na remoção dos poluentes problema. A remoção da amônia por precipitação, por exemplo, é uma alternativa viável ao processo de destilação alcalina. Esse processo, que gera como precipitado a Estruvita, mostra uma economia energética em relação a destilação tradicional e ainda descarta o uso de trocadores de calor para o enquadramento da temperatura do efluente a valores menores que 30°C. A utilização dos processos MBBR e MBR aplicados aos processos biológicos aumentam a concentração do lodo biológico e em consequência a eficiência de remoção dos vários poluentes contidos no efluente de coqueria e carboquímico. Opcionalmente, uma alteração no *design* da planta biológica acrescentando outras etapas seria uma alternativa a ser analisada. A ozonização do efluente em questão antes ou após tratamento biológico se mostra eficaz na remoção de cianetos, na redução da toxicidade do efluente e no aumento de sua biodegradabilidade. Considerando o interesse da indústria siderúrgica em reusar o efluente tratado, os processos de nano filtração e osmose mostram alta eficiência na remoção dos poluentes problema e demais poluentes, assim como garante o reuso do efluente tratado ou o seu descarte no corpo receptor, tendo como desvantagem o alto custo de implantação e operação.

Em segundo plano, finaliza-se concluindo que é evidente a necessidade da implementação de processos de tratamento complementares ao tratamento do atual sistema, visto que nele ocorre a perda de material biológico devido à má condição que o efluente chega na estação. Má condição essa que acarreta no desperdício de energia, tempo, matéria prima e recurso financeiro quando se faz necessário tratar novamente o efluente para remover os compostos que se demonstraram persistentes (que não foram removidos adequadamente). E, visto que neste trabalho foram apresentadas as principais vantagens dos tratamentos complementares que se mostraram mais eficientes, recomenda-se a realização de uma análise econômica de cada tratamento, objetivando verificar a aplicabilidade dos mesmos em grande escala, tornando a escolha pela implementação dos tratamentos mais completa, mantendo em aberto a opção de escolha por uma ou mais tecnologias. Recomenda-se avaliar tecnologias que possam remover os dois poluentes em conjunto, caso seja viável técnica e economicamente.

## 6 REFERÊNCIAS

- AKERMAN, R. **Treinamento para Operadores de ETE/ETA**. 2016. 126 slides. Disponível em <<https://www.slideshare.net/akerman22/curso-operacao-de-ete-70070702>> Acesso em 12 de agosto de 2020.
- ALMADA, R. B. **Processos físico-químicos acoplados para tratamento de efluente industrial para fins de reúso**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008. Tese (Mestrado) - Programas de pós-graduação de engenharia, ciências em engenharia química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- ALMEIDA, A. L. S. **Tratamento de meios coloridos**: estudo comparativo da adsorção sobre carvão ativado e argila virgem. Niterói: UFF, 2016. 74 p. Dissertação – Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.
- ALVES, F. I. C. **Produção de Coque Metalúrgico a Partir de Carvão Densificado por Vibrocompactação em Forno de Soleira Aquecida**. Ouro Preto: UFOP, 2017. 72 p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.
- ALVES, J. L. S. **Diagnóstico do Tratamento e Reuso de Efluentes de Coqueria por Meio de Técnicas Estatísticas de Análise Multivariada**. São Paulo: UNISANTA, 2016. 151 p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Santa Cecília, São Paulo, 2016.
- AMOR, C.; SOCIAS, E. DE T.; PERES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M. S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar Photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261-268, 2015.
- AQUA BRASIL. **Produtos – Membranas de Osmose Reversa**. Sd. Disponível em: <<https://www.aquabrasilequipamentos.com.br/produtos>> Acesso em 20 de agosto de 2020.
- AWWA; WEF; APHA; **Standard Methods for the Examination of Water e Wastewater**. 21 ed. USA: Amer Public Health Assn, 2005.
- BARBUSIŃSKI, K.; PIECZYKOLAN, B. **COD removal from landfill leachate using Fenton oxidation and coagulation**. Architecture Civil Engineering Environment – The Silesian University of Technology: N. 4/2010, p. 93–100, 2010.
- BENDER, A. F.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S. Advanced treatment technologies for the removal of color and phenol from the effluent of paper industry wastewater. **Ciência Florestal**. Rio Grande do Sul, v. 29, n. 2, p. 571-582, abr./jun. 2019.
- BENDER, A. F.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 29, n 2, p. 571-582, abril/jun. 2019.

BETINELI, E. **Avaliação da estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma empresa de processamento de subprodutos da indústria de carnes**. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2011. 68 p. Dissertação - Engenharia Ambiental, Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2011.

BRAILE, P. M. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, São Paulo: Ilus, 1993.

BRITO, M. A. S.; VICENTE, M. A. **Projeto conceitual e básico de tratamento de efluente líquido da empresa M&G**. Poços de Caldas: UniFal, 2015. Dissertação - Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas - Minas Gerais, 2015.

BUENO, N. M. **Automação no Controle do Tempo de Coqueificação em Baterias de Coque – Siderurgia**. São Paulo: USP, 2012. Tese (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Energia e Automação Elétricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

CAMARGO, C. C. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: Remoção de amônia por formação de estruvita**. 2012. 97 fl. Tese (Mestrado) - Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

CANELA, M. C.; JARDIN, W. F. **Caderno temático: fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. IQ/Unicamp, UENF/RJ, 2004.

CASAS, A. L. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado**. INPE – USP: São Paulo, 2004. Tese (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

CASTRO, S. R. **Precipitação de Estruvita: Recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes**. Tese (Doutorado) em Meio Ambiente– Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

CHAKRABORTY, S.; VEERAMANI, H. Response of pulse phenol injection on an anaerobic–anoxic–aerobic system. **Bioresour Technol.** v.96, n. 7, p. 761-767, agosto/set. 2004.

CHIANESE, A.; RANAURO, R.; VERDONE, N. **Treatment of landfill leachate by reverse osmosis**. *Water Research.* v. 33, p. 647-652, 1999.

CHRISTENSEN, T.; COSSU, R.; STEGMANN, R. **Landfill of Waste: Leachate**. **Oxon: Taylor & Francis**, p. 540, 1992.

CONSULTEC, Tecnologia em Proteção Ambiental. **Tratamento secundário de efluentes**. Sd. Disponível em <<https://www.consultecpa.com.br/tratamento-secundario-efluentes#:~:text=O%20tratamento%20secund%C3%A1rio%20de%20efluentes,uma%20por%C3%A7%C3%A3o%20de%20mat%C3%A9ria%20org%C3%A2nica>>

Acesso em 27 de agosto de 2020.

COSTA, A. K. M. **Análise sobre a água de produção para fins de descarte e reinjeção**. Niterói: UFF, 2017. 70 p. Dissertação - Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**, 1º ed., São Carlos: Editora Rima, 96p., 2004.

DHEYTECNICA, Equipamentos Industriais. **Tanque de Equalização**. Sd. Disponível em <<http://dheytecnica.com.br/site/produtos/67/tanque-de-equalizacao>> Acesso em 12 de agosto de 2020.

DI B. L.; DI B. A.; CENTURIONE F. P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RiMa, v. 1, p. 236, 2002.

DIEMER, P.; KILLICH, H. J.; KNOP, K.; LÜNGEN, H. B.; REINKE, M.; SCHMÖLE, P. Potentials for utilisation of coke oven gas in integrated iron and steel works. **Stahl und Eisen**. v.124, n. 7, p. 21-30, julho 2004.

DINIZ, D. T. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita**. 2010. 95 fl. Tese (Mestrado) - Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2010.

DU, X.; ZHANG, R.; GAN, Z.; BI, J. Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation. **Fuel**. v. 104, n. 1, p. 77-82, junho/set. 2013.

EBELING, J. M.; SIBRELL, P. L.; OGDEN, S. R.; SUMMERFELT, S. T. Evaluation of chemical coagulation flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. **Aquacultural Engineering**. v. 29, p. 23-42, outubro 2003.

ECKENFELDER, J. W. W. **Industrial Water Pollution Control**. 3ed. McGraw-Hill Book Company, New York, p. 584, 2000.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **J. Environ. Manage**, v. 90, p. 1663-1679. 2009.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M.; VARYANI, A. S. Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process. **Desalination**, v. 275, p. 102-106, 2011.

ESPOSITO, E. **Tratamento Biológico de Efluentes: Parâmetros Ótimos na Utilização de um Bioreator de Leito Recheado Modificado**. São Paulo: UNICAMP, 1995. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Química, UNICAMP, São Paulo, 1995.

FAI IMPORT. **Detalhes do Sistema**. Sd. Disponível em < <https://www.faimport.com.br/pt/produtos/osmose-reversa/osmose-reversa-duplo-passo.html> > Acesso em 10 de out. de 2020.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**: Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, jul/agosto 2000.

FREITAS, D. **Estudo de Melhorias Dos Sistemas de Cloração Da Água De Abastecimento Na CORSAN Pela Instalação de Evaporadores De Cloro E Lavadores De Gases**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2011. 27 p. Dissertação - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2011.

GANCZARCZYK, J. J. Second-stage activated sludge treatment of coke-plant effluents. *Water Research*. **Water Research**. Canada, v. 13, n. 1, p. 337-342, outubro 1978.

GARCÍA, H.; RICO, C.; GARCÍA, P. A.; RICO, J. L. Flocculants effect in biomass retention in a UASB reactor treating dairy manure. **Bioresource Technology**. Espanha, v. 99, n. 14, p. 6028-6036, setembro 2008.

GARCIA, O. P.; ESCALANTE, F. M. E.; BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Heterotrophic cultures of microalgae: metabolism and potential products. **Water Research**. v. 45, n. 1, p. 11–36, janeiro 2011.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; DE MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.

GHOSE, M. K. Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents. **Water Research**. India, v. 36, n. 1, p. 1127-1134, janeiro 2002.

GHOSE, M. K. Sustainable suppliers of water for coal washeries in India. **Science of The Total Environment**. India, v. 229, n. 3, p. 217-225, maio 1999.

GHOSE, M. K.; SINHA, D. K. Surface water quality monitoring programme and status of water quality in coal mining areas. **Indian Journal of Environmental Protection**. India, v. 10:6, p. 459-461, junho 1990.

GIGLIO, A. M. **Modelo de Previsão de Qualidade de Coque Metalúrgico para Utilização em Altos-Fornos Utilizando Produção em Escala Piloto**. Rio de Janeiro: PUC, 2016. 116 p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2016.

HAO, X.; WEI, J.; LOOSDRECHT, M. C. M.; CAO, D. Analysing the mechanisms of sludge digestion enhanced by iron. **Water Research**, v. 117, p. 58–67, junho 2017.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTE, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados. **Química Nova**. Santa Catarina, v. 31, n. 5, p. 1156-1160, julho 2008.

HO, S.; BOYLE, W. C.; HAM, R. K. Chemical Treatment of leachates from sanitary landfills. **Journal of WPCF**, v. 46, n. 7, p. 1776-91, 1974.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The Future of Electrocoagulation as a Localized Water Treatment Technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, 2005.

HOORN, A. Biological wastewater treatment plant at an integrated coke oven plant. **Coke making international**. Germany, v. 4, n. 2, p. 87–90, 1992.

JIANLONG, W.; XIANGCHUN, Q.; LIBO, W.; YI, Q.; HERGAMNN, W. Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater. **Process Biochemistry**. v. 38, n. 5, p. 777–781, dezembro 2002.

KARRER, N.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological – chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, v. 31(5), p. 1013–1020, 1997.

KIM, J.; RYU, B.; KIM, B.; HAN, J.; YANG, J. Continuous microalgae recovery using electrolysis with polarity Exchange. **Bioresource Technology**. Republic of Korea, v. 111, p. 268–275, maio 2012.

KIM, J.; RYU, B.; KIM, K.; KIM, B.; HAN, J.; YANG, J. Continuous microalgae recovery using electrolysis: Effect of different electrode pairs and timing of polarity exchange. **Bioresource Technology**. v. 123, p. 164–170, novembro 2012.

KIM, Y. M.; PARK, D.; JEON, C. O., LEE, D. S.; PARK, J. M. Effect of HRT on the biological pre-denitrification process for the simultaneous removal of toxic pollutants from cokes wastewater. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 18, p. 8824–8832, dezembro 2008.

KIM, Y. M.; PARK, D.; LEE, D. S.; PARK, J. M. Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v. 152, n. 3, p. 915–921, abril 2008.

KOSTENBADER, P. D.; FLECKSTEINER, J. W. Biological oxidation of coke plant weak ammonia liquor. **Water Pollution Control Federation**. v. 41, n. 2, p. 199-207, 1969.

KREYSA, G.; HEITZ, E. **Principles of electrochemical engineering**. Ed. Weinheim, New York, VCH, p. 293, 1986.

KUMAR, R.; PAL, P. A novel forward osmosis-nano filtration integrated system for coke-oven wastewater reclamation. **Chemical Engineering Research and Design**. India, v. 100, n. 1, p. 542-553, janeiro 2015.

KUMAR, R.; PAL, P. Treatment of Coke Wastewater: A Critical Review for Developing Sustainable Management Strategies. **Separation & Purification Reviews**. India, v. 43, n. 1, p. 89-123, janeiro 2014.

KUSCHK, P.; STOTTMEISTER, U.; LIU, Y.; WIESSNER, A.; KÄSTNER, M.; MÜLLER, R. Batch methanogenic fermentation experiments of wastewater from a brown coal low temperature coke plant. **Journal of Environmental Sciences**. v. 22, n. 2, p. 192–197. 2010.

LAI, P.; ZHAO, H.; WANG, C.; NI, J. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes. **Journal of Hazardous Materials**. China, v. 147, n. 1, p. 232-239, janeiro 2007.

LAI, P.; ZHAO, H.; YE, Z.; NI, J. Assessing the effectiveness of treating coking effluents using anaerobic and aerobic biofilms. **Process Biochemistry**. China, v. 43, n. 3, p. 229–237, março 2008.

LAI, P.; ZHAO, H.; ZENG, M.; NI, J. Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process. **Journal of Hazardous Materials**. China, v. 162, n. 2/3, p. 1423–1429, março 2009.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente Fenton**. Eng. Sanit. Ambient., v. II, Nº 2, p. 175–183. (2006, abril/junho), S.I.: Fundo Editorial ABES, 2006.

LEVY, J.Q.; CABEÇAS, A.J. **Resíduos Sólidos Urbanos – Princípios e Processos**. Lisboa: AEPISA, 2006.

LI, H.; HAN, H.; DU, M.; WANG, W. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor. **Bioresource Technology**. China, v.102, n. 7, p. 4667–4673, abril 2011.

LI, P.; AILIJANG, N.; CAO, X.; LEI, T.; LIANG, P.; ZHANG, X.; HUANG, X.; TENG, J. Pretreatment of coal gasification wastewater by adsorption using activated carbons and activated coke. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 482, p. 177–183, outubro 2015.

LI, W., ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: **A Review**. **International Journal of Chemical Engineering**, Volume 2010, Article ID 270532, 10 pages. S.I.: Hindawi Publishing Corporation, 2010.

LI, W.; HUA, T.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; LI, F. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. **Desalinization**, v. 254 (1-2), p. 56-62, 2010.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment. **Chemosphere**. Hong Kong, v. 44, n. 1, p. 37–43, julho 2001.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**. China, v. 19, n. 6, p. 409-415, outubro 1999.

LI, Y. M.; GU, G. W.; ZHAO, J. F.; YU, H. Q.; QIU, Y. L.; PENG, Y. Z. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen. **Chemosphere**. China, v. 52, n. 1, p. 997-1005, janeiro 2003.

LI, Z.; JIANG, L.; TANG, C. Investigation on removing recalcitrant toxic organic pollutants in coking wastewater by forward osmosis. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. China, v. 28, p. 122-135, 2020.

LIU, J.; OU, H.; WEI, C.; WU, H.; HE, J.; LU, D. Novel multistep physical/chemical and biological integrated system for coking wastewater treatment: Technical and economic feasibility. **Journal of Water Process Engineering**. China, v. 10, n. 1, p. 98-103, janeiro 2016.

LUBELLO, C.; CAFFAZ, S.; MANGINI, L.; SANTIANNI, D.; CARETTI, C. MBR pilot plant for textile wastewater treatment and reuse. **Water Science & Technology**. v. 55, p. 115–124, 2007.

LUDBERG, J. E.; NICKS, G. D. **Removal of phenol and thiocyanate from coke plant effluents**. Paper presented at the Ontario Industrial Waste Conference, 1969.

MAGALHÃES, N. C. **Remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário utilizando membranas contactoras e comparação com processos convencionais**. Belo Horizonte: UFMG, 2014. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MAIER, E. E. **Process for removing ammonia and acid gases from process streams**. United States Patent. n. 4,594,131. Depósito: 10 jun. 1986.

MANUAL DE OPERAÇÃO. **Indústria Siderúrgica Fictícia do Sudeste**, 2000.

MAO, W.; MA, H.; WANG, B. Performance of batch vacuum distillation process with promoters on coke-plant wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. v. 160, n. 1, p. 232–238, maio 2010.

MARAÑÓN, E.; VÁZQUEZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, Y.; LÓPEZ, H. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale. **Bioresource Technology**. Espanha, v. 99, n. 1, p. 4192-4198, janeiro 2008.

MARCONDES, J. G. **Tratamento de Efluentes**. Assis: FEMA - IMESA, 2012. 49 p. Dissertação – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA, Assis, 2012.

MARR, R.; KOUCHAR, M. Recovery of ammonia from industrial wastewater. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 416, 1993.

MELCER, H.; NUTT, S. G. The application of pre denitrification nitrification technology for trace contaminant control. **Water Science & Technology**. v.17, n. 2/3, p. 399–408, 1985.

MELLER, G. S. **Controle da Poluição**. São Paulo: Grupo A, 2017.

METCALF; EDDY. **Waste Engineering**, NY, Mc Graw Hill, third ed. 1334p., 2003.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Programa para Gerenciamento de Águas e Efluentes nas Indústrias, Visando o Uso Racional e a Reutilização. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo, v. 4, n. 2, p. 11-15, abr/junho 2000.

MINHALMA, M.; PINHO, M. N. Development of nanofiltration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment. **Desalination**. v. 149, n. 2/3, p. 95–100, setembro 2002.

MOHAMED, E. F. **Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation**. Toulouse: INP Toulouse, 2011. 352 p. Tese (Doutorado) - escola de Doutorado em Mecânica, Energética, Engenharia Civil e Processos da Universidade de Toulouse, Toulouse, 2011.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation**. *Journal of Hazardous Materials*. v. B114, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M. Y.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) - Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**. v. 84, n. 1, p. 29-41, junho 2001.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 229p., 2005.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation process to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 181-186. 2005.

NA, C.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; CHEN, S.; LIU, W.; ZHANG, Y. Evaluation of the detoxification efficiencies of coking wastewater treated by combined anaerobic-anoxic-oxic (A<sup>2</sup>O) and advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. China, v. 338, n. 1, p. 186-193, janeiro 2017.

NASCIMENTO, M. C. P. **Filtro Biológico Percolador de pequena altura de meio suporte aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB**. Dissertação de M.Sc. 68 Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 124p., 2001.

NASCIMENTO, M. C. P.; CHERNICHARO, C. A. L.; BEJAR, D. O. **Filtros biológicos aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa-PB: ABES, II-194, 2001.

NASCIMENTO, M. C. P.; CHERNICHARO, C. A. L.; MOURA, J. C. R. **Comportamento UASB/Filtro Biológico aeróbio quando exposto a choques de carga hidráulica**. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre-RS: AIDIS, I-049, 2001.

NUNES, G. F. M. **Tratamento Secundário de Efluentes**. Minas Gerais: CEFET, 2015. Material de aula do Departamento de Química, CEFET, Minas Gerais, 2015. Disponível em [http://www.tecquimica.cefetmg.br/galerias/arquivos\\_download/Tratamento\\_Secundario\\_de\\_Efluentes\\_parte\\_1\\_-\\_Gisele\\_-\\_Cefet\\_2015.pdf](http://www.tecquimica.cefetmg.br/galerias/arquivos_download/Tratamento_Secundario_de_Efluentes_parte_1_-_Gisele_-_Cefet_2015.pdf) Acesso em 27 de agosto de 2020.

OLIVEIRA, C. M. R. **Aplicabilidade De Sistemas Simplificados Para Estações De Tratamento De Esgoto De Cidades De Pequeno Porte**. Dissertação - Engenharia Sanitária e Ambiental, Colegiado do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

OULEGO, P.; COLLADO, S.; GARRIDO, L.; LACA, A.; RENDUELES, M.; DÍAZ, M. Wet oxidation of real coke wastewater containing high thiocyanate concentration. **Journal of Environmental Management**. Espanha, v. 132, n. 1, p. 16-23, janeiro 2014.

OZYONAR, F.; KARAGOZOGLU, B. Treatment of pretreated coke wastewater by electrocoagulation and electrochemical peroxidation processes. **Separation and Purification Technology**. Peru, v. 150, n. 1, p. 268-277, janeiro 2015.

PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. Ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. Sanitary Landfill Leachate: generation, control and treatment. Lancaster: **Technomic**, p.339, 1994.

QUEIROZ, L. M. **Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação operando um sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais**. São Paulo: USP, 2009. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

REN, G.; ZHOU, M.; ZHANG, Q.; XU, X.; LI, Y.; SU, P.; PAIDAR, M.; BOUZEK, K. Cost-efficient improvement of coking wastewater biodegradability by multi-stages flow through peroxi-coagulation under low current load. **Water Research**. China, v. 154, p. 336-348, fevereiro 2019.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J. G.; MOULIN, P. Treatment process adapted to stabilized leachates: lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 313, p. 9-22, 2008.

RICORDEL, C.; DJELAL, H. Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1551–1557, 2014.

ROSA, J. J. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – Processo FF**. Porto Alegre: UFRGS, 2002. Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

RYU, B.; KIM, J.; HAN, J.; KIM, K.; KIM, D.; SEO, B.; KANG, C.; YANG, J. Evaluation of an electro-flotation-oxidation process for harvesting bio flocculated algal biomass and simultaneous treatment of residual pollutants in coke wastewater following an algal-bacterial process. **Algal Research**. v. 31, p. 497–505, abril 2018.

RYU, B.; KIM, W.; HEO, S.; KIM, D.; CHOI, G.; YANG, J. Advanced treatment of residual nitrogen from biologically treated coke effluent by a microalga-mediated process using volatile fatty acids (VFAs) under stepwise mixotrophic conditions. **Bioresource Technology**. v. 191, p. 488–495, março 2015.

SANTOS, A. L. **Inventário dos Rejeitos, Efluentes e Sub-Produtos das Indústrias Siderúrgicas Integradas na Fabricação de Aço Líquido**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. 79 p. Dissertação – Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SCHEERENI, M. B. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 15, n. 12, p. 1289 – 1297, 2011. Disponível em <<https://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v15n12/a11v15n12.pdf>> Acesso em 27 de agosto de 2020.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

SCHOENHALS, M. **Avaliação Da Eficiência Do Processo De Flotação Aplicado Ao Tratamento Primário De Efluentes De Abatedouro Avícola**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 87 p. Tese (Mestre) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. **Bioresource Technology**. v. 65, p. 175–190, 1998.

SHAO, G.; LI, J.; WANG, W.; HE, Z.; LI, S. Desulfurization and simultaneous treatment of coke-oven wastewater by pulsed corona discharge. **Journal of Electrostatics**. v. 62, p. 1–13, 2004.

SHARMA, N.; PHILIP, L. Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater. **Chemical Engineering Journal**, India, v. 295, p. 20-28, janeiro 2016.

SIEGRIST, R. L.; URYNOWICZ, M. A.; WEST, O. R.; CRIMI, M. L.; LOEW, K. S. **Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate**, Battelle Press, 505 King Avenue, Columbus, Ohio, 348p., 2001.

SILVA, C. E. **Tratamento de Resíduos e Impactos Ambientais: Tratamento de águas residuais**. Santa Maria: UFSM. Material de aula. Disponível em <<http://jararaca.ufsm.br/websites/ces/download/A2.pdf>> Acesso em 25 de agosto de 2020.

SILVA, F. M. S. **Avaliação do método de precipitação química associado ao stripping de amônia no tratamento do lixiviado do aterro da muribeca-PE**. Recife: UFPE, 2008. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SILVA, J. O.; SILVA, V. M.; CARDOSO, V. L.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G.; Treatment of sanitary landfill leachate by Photo-Fenton process: Effect of the matrix composition. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 27, n.12, 2264-2272, 2016.

SINOTI, A. L. L. **Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 154p., 2004.

SINOTI, A. L. L.; SOUZA, M. A. I. A. **Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários: estudo da sua aplicabilidade e mecanismos associados**. Trabalho apresentado no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande – MS, 2005.

STEIN, R. T. **Caracterização e avaliação do sistema de tratamento de efluente de uma indústria alimentícia, visando o reuso**. Lajeado: Universidade do Vale do Taquari, 2012. 83 p. Dissertação - Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2012.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. Wastewater engineering treatment and reuse. S.l.: **McGraw-Hill**, 2003.

TONETTI, A. L.; FILHO, B. C.; STEFANUTTI, R.; FIGUEIREDO, R. F. D. **O emprego do filtro de areia no pós-tratamento de efluente de filtro anaeróbio**. Revista Técnica da Sanepar. Sanare: Curitiba - RS, v. 21, n. 21, p. 42-52, jan./junho 2004. Disponível em < <http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v21/art04.pdf>> Acesso em 05 de out. 2020.

TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J.P.; JAOUEN, P.; QUEMENEUR, F. **Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical nanofiltration process**. *Water Research*, v. 35, p. 2935-2942, 2001.

TSCHIPTSCHIN, A. P. **Início da Fabricação do Aço**. São Paulo: GERDAU. Jun. de 2020. Disponível em <<https://www2.gerdau.com.br/blog-acos-especiais/inicio-da-fabricacao-do-aco>> Acesso em 12 ago. 2020.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Guidance for the Treatment of Landfill Leachate**, 2014.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: CINCINNATI. **Manual: Groundwater and leachate treatment systems**, 1995.

VALIM, P. C. N. **Avaliação da ETE Pirapora (MG): Análise da carga removida e cumprimento da legislação**. Fortaleza: IFCE, 2016. 60 p. Trabalho de Diplomação em Especialização em Elaboração e Gerenciamento de Projetos - Gestão Municipal de Recursos Hídricos, Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

VÁZQUEZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNANDEZ, Y. Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, n. 3, p. 1773-1780, outubro 2006.

VÁZQUEZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, Y. Study of aerobic biodegradation of coke wastewater in a two and three-step activated sludge process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, p. 1681–1688, 2006.

VERIANSYAH, B.; PARK, T. J.; LIM, J. S.; LEE, Y. W. Supercritical water oxidation of wastewater from LCD manufacturing process: Kinetic and formation of chromium oxide nanoparticles. **Journal of Supercritical Fluid**. v. 34, n. 1, p. 51 – 61, maio 2005.

VIEIRA, W. P. **Estudo de Corrosão em Tubulações de Gás de Coqueria**. Vitória: UFES, 2004. 129 p. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

WANG, W.; HAN, H.; YUAN, M.; LI, H. Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition. **Journal of Environmental Sciences**. v. 22, n. 12, p. 1868–1874, dezembro 2010.

WANG, W.; HAN, H.; YUAN, M.; LI, H.; FANG, F.; WANG, K. Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 9, p. 5454 – 5460, maio 2011.

WEI, C.; WEI, J.; KONG, Q.; FAN, D.; QIU, G.; FENG, C.; LI, F.; PREIS, S.; WEI, C. Selection of optimum biological treatment for coking wastewater using analytic hierarchy process. **Science of the Total Environment**. China, v. 742, p. 140-153, novembro 2020.

WEI, X.; ZHANG, Z.; FAN, Q.; YUAN, X.; GUO, D. The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity. **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 240, n. 1, p. 135-141, janeiro 2012.

WILSON, G. J.; KHODADOUST, A. P.; SUIDAN, M. T.; BRENNER, R. C.; ACHESON, C. M. Anaerobic/aerobic biodegradation of pentachlorophenol using GAC fluidized bed reactors: optimization of the empty bed contact time. **Water Science and Technology**. v. 38, n. 7, p. 9 – 17, 1998.

XU, W.; ZHAO, H.; CAO, H.; ZHANG, Y.; SHENGY, L. T.; ZHOU, S.; LI, H. New insights of enhanced anaerobic degradation of refractory pollutants in coking wastewater: Role of zero-valent iron in metagenomic functions. **Bioresource Technology**. v. 300, p. 122 - 667, março 2020.

XU, Y.; WANG, C.; HOU, J.; WANG, P.; YOU, G.; MIAO, L.; LV, B.; YANG, Y.; ZHANG, F. Application of zero valent iron coupling with biological process for wastewater treatment: a review. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.** v. 16, p. 667–693, 2017.

YANG, M.; SUN, Y.; XU, A. H.; LU, X. Y.; DU, H. Z.; SUN, C. L.; LI, C. Catalytic wet air oxidation of coke-plant wastewater on ruthenium-based eggshell catalysts in a bubbling bed reactor. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 79, p. 66–70, 2007.

YANG, S.; YANG, F. L.; FU, Z. M.; LEI, R. B. Comparison between a moving bed membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor on organic carbon and nitrogen removal. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 2369–2374, 2009.

YUAN, X.; SUN, H.; GUO, D. The removal of COD from coking wastewater using extraction replacement– biodegradation coupling. **Desalination**, China, v. 289, n. 1, p. 45 - 50, janeiro 2012.

ZAZOULI, M.; YOUSEFI, Z.; ESLAMI, A.; ARDEBILIAN, M. Municipal solid waste landfill leachate treatment by Fenton, Photo-Fenton and Fenton-Like processes: Effect of some variables. Iranian **Journal of Environmental Health Sciences & Engineering**. S.l.: BioMed Central, 2012.

ZHANG, M.; TAY, J. H.; QUIAN, YI; GU, X. S. Comparison between anaerobic-anoxic-oxic and anoxic-oxic systems for coke plant wastewater treatment. **Journal of Environmental Engineering**. v. 123, p. 876–883, 1997.

ZHANG, S.; ZHENG, J.; CHEN, Z. Combination of ozonation and biological aerated filter (BAF) for bio-treated coking wastewater. **Separation and Purification Technology**. China, v. 132, n. 1, p. 610-615, janeiro 2014.

ZHANG, T. D. L.; REN, H.; XIONG, X. Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology. **Water Research**. v. 43, n. 20, p. 5209–521, janeiro 2009.

ZHAO, W. T.; HUANG, X.; LEE, D. Enhanced treatment of coke plant wastewater using an anaerobic–anoxic–oxic membrane bioreactor system. **Separation and Purification Technology**. v. 66, n. 2, p. 279–286, abril 2009.

ZHAO, W. T.; SHEN, Y. X.; XIAO, K.; HUANG, X. Fouling characteristics in a membrane bioreactor coupled with anaerobic–anoxic–oxic process for coke wastewater treatment. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 3876–3883, 2010.

ZHOU, H.; WEI, C.; ZHANG, F.; HU, Y.; WU, H.; KRASLAWSKI, A. A comprehensive evaluation method for sludge pyrolysis and adsorption process in the treatment of coking wastewater. **Journal of Environmental Management**. China, v. 235, p. 423–431, 2019.

ZHOU, H.; WEI, C.; ZHANG, F.; LIAO, J.; HU, Y.; WU, H. Energy-saving optimization of coking wastewater treated by aerobic bio-treatment integrating two-stage activated carbon adsorption. **Journal of Cleaner Production**. China, v. 175, p. 467-476, 2018.

ZHOU, X.; HOU, Z.; SONG, J.; LV, L. Spectrum evolution of dissolved aromatic organic matters (DAOMs) during electro-peroxi-coagulation pretreatment of coking wastewater. **Separation and Purification Technology**. China, v. 235, p. 116-125, 2020.

ZHU, X.; NI, J.; LAI, P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. **Water Research**. China, v. 43, n. 1, p. 4347-4355, janeiro 2009.