

PROCESSO H₂O₂/UV SEGUIDO DE OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO
DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO RESIDUAL DE EFLUENTE DE
REFINARIA DE PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO

Tarsila Marques Guimarães

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

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti

Ana Cláudia Figueiras
Pedreira de Cerqueira

Rio de Janeiro
Setembro de 2012

PROCESSO H₂O₂/UV SEGUIDO DE OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DE
CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO RESIDUAL DE EFLUENTE DE REFINARIA DE
PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO

Tarsila Marques Guimarães

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Dra. Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira, D.Sc.

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. Tito Livio Moitinho Alves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2012

Guimarães, Tarsila Marques

Processo H_2O_2/UV seguido de osmose inversa para remoção de carbono orgânico dissolvido residual de efluente de refinaria de petróleo visando ao reúso/
Tarsila Marques Guimarães. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XIII, 131 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Ana Cláudia Figueiras Pedreira de
Cerqueira.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 121-131.

1. Reúso. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Osmose Inversa. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Leila, pelo amor incondicional, dedicação e incentivo ao longo deste e de todos os outros desafios de minha vida.

Aos meus irmãos, Matheus e Talita pela amizade e companheirismo e especialmente a minha irmã Camila, que respeitou meus muitos momentos de estudo.

Às minhas orientadoras, Márcia Dezotti e Ana Cláudia, pelo apoio e direcionamento durante todos os momentos deste trabalho. Em especial, agradeço a Márcia pela amizade e compreensão.

Aos meus amigos e colegas de mestrado da turma de 2010, principalmente ao Luiz Henrique, Fernanda, Bruno, Rodrigo, Carol e Gabriel, obrigada pela amizade e agradável convivência. Em especial gostaria de agradecer a inestimável ajuda do meu “co-orientador” Thiago, sem o qual esse trabalho teria sido muito mais difícil.

Aos queridos colegas do LabPol, Bianca, Felipe, Rafael Esteves, Rafael Almada, Bruno Labanca, André e Eduardo, pelo carinho com que me receberam, pela prestatividade e auxílio em todas as horas difíceis.

Às minhas amigas de Niterói e aos amigos do trabalho que sempre torceram por mim e aguentaram minhas reclamações, não permitindo que eu desistisse nos muitos momentos em que fraquejei.

Aos professores do PEQ-COPPE, que contribuíram para minha formação e ao biólogo, Venicio Veiga, pelo auxílio na realização das análises de microscopia de epifluorescência.

Obrigada a todas as pessoas que contribuíram para meu sucesso e para meu crescimento como pessoa. Sou o resultado da confiança e da força de cada um de vocês.

Muito obrigada!

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

PROCESSO H_2O_2/UV SEGUIDO DE OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DE CARBONO ORGANICO DISSOLVIDO RESIDUAL DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO VISANDO AO REÚSO

Tarsila Marques Guimarães

Setembro/2012

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Programa: Engenharia Química

Este estudo investigou a eficiência do processo H_2O_2/UV como pré-tratamento da osmose inversa (OI) no tratamento do efluente proveniente de uma unidade de tratamento biológico com biodisco da refinaria Gabriel Passos (REGAP) da Petrobras, visando adequá-lo aos padrões de reúso industrial. Para tanto, foram utilizadas lâmpadas UV-C germicidas de 15, 55 e 95 W e peróxido de hidrogênio nas proporções molares de 1C:1 H_2O_2 , 1C:2 H_2O_2 e 1C:4 H_2O_2 . Bons resultados de remoção de matéria orgânica foram obtidos (acima de 70%) com a proporção molar 1C:4 H_2O_2 e lâmpada de 95W, alcançando-se reduções de ABS_{254} superiores a 90%. A condição 1C:2 H_2O_2 com lâmpada de 55W também apresentou bons resultados (acima de 60% e 87%, para COT e ABS_{254} , respectivamente). Maiores reduções de ABS_{254} em relação à remoção de COT indicam que os compostos são oxidados a compostos mais simples e que a mineralização do efluente ocorre mais lentamente. O processo H_2O_2/UV mostrou-se bastante eficiente como pré-tratamento para a OI, apresentando valores de SDI_{15} menor do que 3, indicando um menor potencial de incrustação na membrana, e diminuindo a queda do fluxo do permeado. Os ensaios de OI reduziram os valores de condutividade, e as concentrações de COT e NH_4^+ , adequando o efluente ao reúso a refinaria.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

H₂O₂/UV PROCESS FOLLOWED BY REVERSE OSMOSIS FOR REMOVAL OF
RESIDUAL DISSOLVED ORGANIC CARBON OF OIL REFINERY WASTEWATER
TARGETING REUSE

Tarsila Marques Guimarães

September/2012

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Department: Chemical Engineering

This study investigated the H₂O₂/UV process as a pretreatment for reverse osmosis (RO) in the treatment of an effluent from a biological treatment unit with biodisc plant installed at Gabriel Passos refinery (REGAP), Petrobras, aiming to provide a reuse of industrial effluent. To this purpose, it was used UV-C germicidal lamps of 15, 55 and 95 W and hydrogen peroxide in 1C:1H₂O₂, 1C:2H₂O₂ and 1C:4H₂O₂ molar ratios. Outstanding organic matter removals were obtained for the molar ratio 1C:4H₂O₂ and 95W lamp (above 70%), achieving over 90% ABS₂₅₄ reduction. Condition 1C:2H₂O₂ and 55W lamp showed also good results (over 60% and 87% of TOC and ABS₂₅₄, respectively). Higher ABS₂₅₄ reductions related to TOC removal indicate that compounds are oxidized to simpler compounds and slower effluent mineralization occurs. The H₂O₂/UV process proved quite efficient as a pretreatment for RO, showing SDI₁₅ values lower than 3, indicating a lower membrane fouling potential and reduced permeate flux drop. RO tests reduced the conductivity, TOC and NH₄⁺ concentration suiting the effluent reuse into the refinery.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVO	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 INDÚSTRIA DE PETRÓLEO	6
3.1.1 Considerações iniciais	6
3.1.2 Refinarias	6
3.1.3 Refinarias no Brasil	7
3.1.4 Refinaria Gabriel Passos – REGAP	11
3.1.5 Uso da água em Refinarias	13
3.1.6 Efluentes líquidos de refinarias	16
3.1.7 Tratamento de efluentes em refinarias	18
3.2 REÚSO	22
3.2.1 Considerações iniciais	22
3.2.2 Tipos de Reúso	24
3.2.3 Legislação e aspectos econômicos do reúso	25
3.2.4 Reúso no Brasil	28
3.2.5 Reúso em refinarias de petróleo	29
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
3.3.1 Considerações iniciais	32
3.3.2 Radiação UV	38
3.3.3 Fotólise do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2/UV)	40
3.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	46
3.4.1 Considerações Iniciais	46
3.4.2 Fundamentos do Processo de Separação com Membranas	47
3.4.3 Osmose Inversa	50
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1 O EFLUENTE INDUSTRIAL	65
4.1.1 Coleta e conservação das amostras	66
4.1.2 Caracterização do efluente	66
4.2 MATERIAIS E REAGENTES	67
4.3 REAÇÃO FOTOQUÍMICA - H_2O_2/UV	67
4.3.1 Descrição do Reator	68
4.3.2 Condições experimentais	69
4.3.3 Cálculo da dose de UV no processo H_2O_2/UV	70
4.4 OSMOSE INVERSA	71
4.4.1 Descrição do Sistema de OI	72
4.4.2 Características da Membrana	73
4.4.3 Condições experimentais	74
4.4.4 Índice de Densidade de Sedimentos – SDI	76
4.5 MÉTODOS, CONTROLES UTILIZADOS NOS ENSAIOS	78
4.5.1 Absorbância em 254 nm	78
4.5.2 Nitrogênio amoniacal (NH_4^+)	79

4.5.3	<i>Carbono Orgânico Total (COT)</i>	79
4.5.4	<i>Cloreto (Cl)</i>	80
4.5.5	<i>Condutividade</i>	80
4.5.6	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	81
4.5.7	<i>Sólidos Suspensos Totais (SST)</i>	81
4.5.8	<i>Turbidez</i>	82
4.5.9	<i>pH</i>	83
4.5.10	<i>Cor</i>	83
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		84
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	84
5.2	OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO - H₂O₂	85
5.3	FOTÓLISE - UV	87
5.4	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO - H₂O₂/UV	88
5.4.1	<i>Ensaio de H₂O₂/UV para a lâmpada de 15 W</i>	89
5.4.2	<i>Ensaio de H₂O₂/UV para a lâmpada de 55 W</i>	92
5.4.3	<i>Ensaio de H₂O₂/UV para a lâmpada de 95 W</i>	95
5.4.4	<i>Avaliação da influência da potência da lâmpada na oxidação do efluente</i>	97
5.4.5	<i>Avaliação da influência da proporção molar C:H₂O₂ na oxidação do efluente</i>	99
5.4.6	<i>Influência do volume de efluente no processo oxidativo avançado</i>	102
5.4.7	<i>Cálculo da dose de UV no processo H₂O₂/UV</i>	103
5.4.8	<i>Escolha da melhor condição para aplicação da Osmose Inversa</i>	104
5.5	ÍNDICE DE DENSIDADE DE SEDIMENTOS (SDI)	105
5.5.1	<i>Comparação entre membranas de composição diferentes</i>	107
5.6	OSMOSE INVERSA	108
5.6.1	<i>Teste de Permeação</i>	109
5.6.2	<i>Escolha da melhor condição de operação para a etapa de OI</i>	113
5.6.3	<i>Teste de permeação de longa duração</i>	116
5.6.4	<i>Microscopia de Epifluorescência</i>	117
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES		119
6.1	CONCLUSÕES	119
6.2	SUGESTÕES	120
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribuição de água no mundo.....	1
Figura 3.1: Participações das refinarias no refino de petróleo em 2010.	10
Figura 3.2: Refinaria Gabriel Passos (REGAP).....	11
Figura 3.3: Esquema de refino da REGAP.....	12
Figura 3.4: Perfil de Produção da REGAP em 2010.....	12
Figura 3.5: Esquema simplificado do tratamento de efluente da REGAP.....	20
Figura 3.6 : Classificações dos Processos Oxidativos Avançados.	34
Figura 3.7: Representação esquemática do processo de separação com membrana..	47
Figura 3.8: Modelos de transporte de massa em membranas. (a) Convectivo e (b) Sorção-difusão.....	50
Figura 3.9: (a) Representação esquemática do fluxo osmótico, (b) Equilíbrio osmótico e (c) Osmose inversa.....	51
Figura 3.10: Fenômeno de polarização de concentração.....	55
Figura 3.11: Queda no fluxo permeado causada pela polarização de concentração e pela formação de incrustações	57
Figura 4.1:Esquema simplificado do processo de tratamento de efluentes da REGAP	65
Figura 4.2: Esquema simplificado do processo de tratamento de efluentes da REGAP	66
Figura 4.3: Reator fotoquímico.....	68
Figura 4.4: Esquema representativo do reator fotoquímico	69
Figura 4.5: Sistema de Osmose Inversa.	72
Figura 4.6: Esquema representativo da unidade de osmose inversa.	73
Figura 4.7: Sistema de Índice de Densidade de Sedimentos	77
Figura 4.8: Esquema representativo do sistema de SDI.	77
Figura 5.1: Concentração de COT do efluente em função do tempo de reação com H_2O_2	86
Figura 5.2:ABS ₂₅₄ do efluente em função do tempo de reação com H_2O_2	86
Figura 5.3:Resultados de COT e ABS ₂₅₄ da fotólise ao longo dos 60 minutos de reação.	87

Figura 5.4: Comparação visual entre os efluentes com e sem tratamento. (a) Efluente secundário da REGAP e (b) Efluente após pré-tratamento com POA na condição 1C:4H ₂ O ₂ / 95W.....	89
Figura 5.5: Concentração de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 15 W e proporção molar de 1C:1H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.....	90
Figura 5.6: Concentração de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 15 W e proporção molar de 1C:2H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.....	90
Figura 5.7: Concentração de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 15 W e proporção molar de 1C:4H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.....	91
Figura 5.8: Concentração de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 55 W e proporção molar de 1C:1H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.....	93
Figura 5.9: Concentração de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 55 W e proporção molar de 1C:2H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.....	93
Figura 5.10: Concentração de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 55 W e proporção molar de 1C:4H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.....	94
Figura 5.11: Concentrações de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 95 W e proporção molar de 1C:4H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de reação.	95
Figura 5.12: Concentrações de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 95 W e proporção molar de 1C:4H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de reação.	96
Figura 5.13: Concentrações de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 95 W e proporção molar de 1C:4H ₂ O ₂ ao longo dos 60 minutos de reação.	96
Figura 5.14: Resultado dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV para a proporção molar 1C:1H ₂ O ₂ ao final de 60 minutos de reação.	98
Figura 5.15: Resultado dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV para a proporção molar 1C:2H ₂ O ₂ ao final de 60 minutos de reação.	98
Figura 5.16: Resultado dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV para a proporção molar 1C:4H ₂ O ₂ ao final de 60 minutos de reação.	99
Figura 5.17: - Resultado dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV para a lâmpada de 15 W ao final de 60 minutos de reação.	100
Figura 5.18: Resultado dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV para a lâmpada de 55 W ao final de 60 minutos de reação.	100
Figura 5.19: Resultado dos ensaios de H ₂ O ₂ /UV para a lâmpada de 95 W ao final de 60 minutos de reação.	101
Figura 5.20: Concentração de COT na condição de 1C:4H ₂ O ₂ / 95W ao longo dos 60 minutos de reação.	102

Figura 5.21: ABS ₂₅₄ para a condição de 1C:4H ₂ O ₂ / 95W ao longo dos 60 minutos de reação.	103
Figura 5.22: Comparação visual entre as membranas de Nitrato de Celulose após o ensaio de SDI. (a) membrana nova, (b) efluente secundário, (c) efluente após POA	106
Figura 5.23:Concentrações de COT do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 10 bar.....	109
Figura 5.24:Condutividade do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 10 bar.....	110
Figura 5.25: Concentração de COT do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 30 bar.....	111
Figura 5.26:Condutividade do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 30 bar.....	112
Figura 5.27: Comparação dos resultados de COT e condutividade com a variação da pressão de operação do sistema de OI.....	114
Figura 5.28: Avaliação da queda do fluxo de permeado durante teste de permeação de longa duração.....	116
Figura 5.29: Membranas de OI após ensaios de longa duração. (a) membrana nova, (b) efluente secundário, (c) efluente após POA.....	117
Figura 5.30: Análise de Microscopia de Epifluorescência das membranas após OI: (a) e (b) Efluente secundário; (c) e (d) Efluente pré-tratado com POA.	118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Parque de refino brasileiro.	8
Tabela 3.2: Consumo de água por refinaria em 2004.	15
Tabela 3.3: Distribuição do consumo de água por setor.	16
Tabela 3.4: Contaminantes encontrados em efluentes de refinarias.....	17
Tabela 3.5: Caracterização do efluente da REGAP na saída da ETDI.....	20
Tabela 3.6: Reúso de água em estudo, projeto, obra ou operação na Petrobras.....	29
Tabela 3.7: Limites recomendados para reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras.....	30
Tabela 3.8: Exemplos de POAs aplicados no tratamento de matrizes aquosas.....	35
Tabela 3.9: Faixa de comprimento de onda.....	38
Tabela 3.10: Potencial de oxidação.....	40
Tabela 3.11: Principais processos de separação por membranas.....	48
Tabela 3.12: Estratégias de pré-tratamento para melhorar a eficiência dos processos com membranas.....	60
Tabela 3.13: Estudos sobre a aplicação de pré-tratamentos para o processo de OI... 62	62
Tabela 3.14: Faixa de valores de SDI ₁₅ para membranas de OI.....	64
Tabela 4.1: Condições experimentais utilizadas nos ensaios.....	70
Tabela 4.2: Especificações da membrana utilizada na osmose inversa.....	73
Tabela 5.1: Caracterização do efluente secundário da REGAP estudado e limites recomendados para reúso.....	84
Tabela 5.2: Remoções de COT e ABS ₂₅₄ obtidas nas reações com lâmpada de 15 W.....	91
Tabela 5.3: Remoções de COT e ABS ₂₅₄ obtidas nas reações com lâmpada de 55 W, após 60 minutos de irradiação.....	94
Tabela 5.4: Remoções de COT e ABS ₂₅₄ obtidas nas reações com lâmpada de 95 W após 60 minutos de irradiação.....	97
Tabela 5.5: Doses de UV e E _{EO} nas condições oxidativas estudadas.....	104
Tabela 5.6: Remoções e valores finais de COT e ABS ₂₅₄ após 60 minutos de reação.....	105
Tabela 5.7: Resultados de SDI para diferentes tipos de membrana.....	107

Tabela 5.8: Resultados dos ensaios de OI operando com pressão de 10 bar.....	110
Tabela 5.9: Resultados dos ensaios de OI operando com pressão de 30 bar.....	112
Tabela 5.10: Limites requeridos para o reúso em torre de resfriamento e caldeira de alta pressão e resultados do efluente gerado após POA e do permeado após acoplamento POA-OI.....	115
Tabela 5.11: Valores de fluxo de permeado após o teste de permeação de 150 h. ..	117

Capítulo 1 - Introdução

A água é essencial aos seres vivos. Além disso, é um recurso natural fundamental para a atividade humana, principalmente para a agricultura e para a indústria, sem as quais não seria possível o atual estágio de desenvolvimento, além do próprio abastecimento humano e animal. Apesar de ser abundante na natureza, sua utilização requer racionalidade, pois grande parte dessa água não está disponível para consumo.

De acordo com as principais fontes bibliográficas, 97,5% de toda água do planeta é salgada. Apenas 2,5% é doce e pode ser utilizada para consumo humano, abastecimento, irrigação e processos industriais, dentre outras atividades. Grande parte da água doce existente é de difícil acesso, sendo encontrada em geleiras e águas subterrâneas. A água doce de fácil acesso, encontrada em rios, lagos e na atmosfera, representa apenas 0,3% do total. A Figura 1.1 apresenta a distribuição de água no planeta.

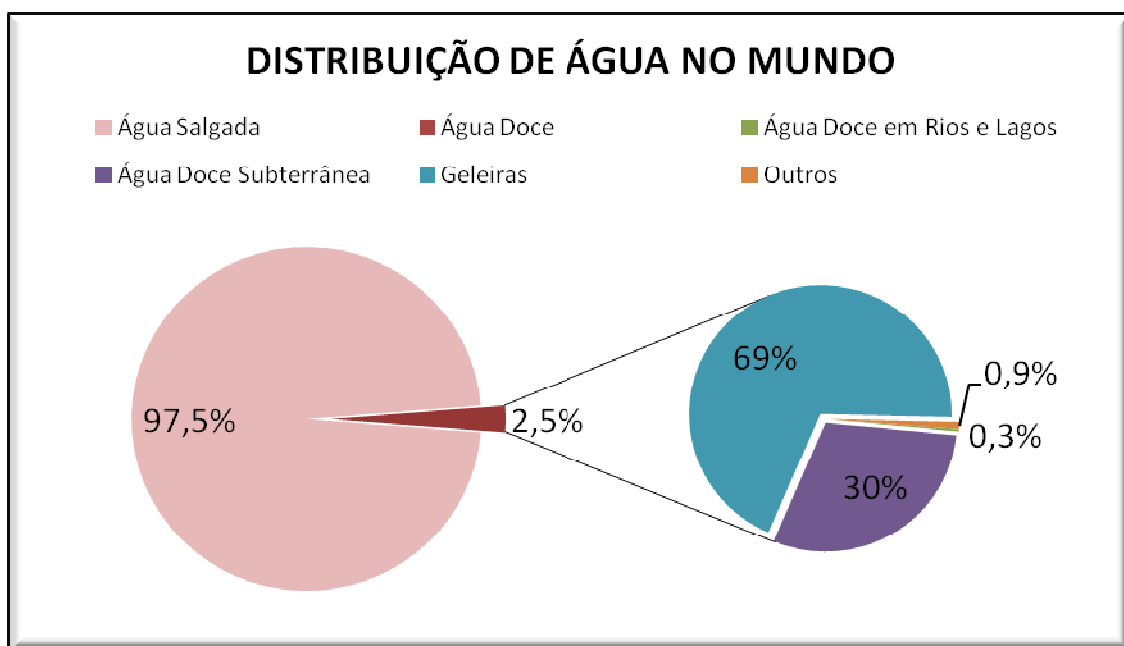


Figura 1.1: Distribuição de água no mundo
Fonte: Adaptado de SANTOS (2005)

Em termos globais, o Brasil apresenta uma situação bastante confortável em relação aos recursos hídricos: é o país com a maior disponibilidade hídrica, dispondo de cerca de 12% da reserva de água doce no planeta. A distribuição geográfica de

seus recursos é, no entanto, muito irregular. A região Norte detém 70% dessa água, sendo que sua população representa apenas 7% do país. De acordo com MACHADO (2003), apenas 30% dos recursos hídricos brasileiros estão disponíveis para 93% da população.

O problema da escassez de água doce é uma realidade em várias regiões do planeta. Com o crescimento desmedido da população mundial e o intenso desenvolvimento industrial e tecnológico, houve um aumento significativo na demanda de água, que passou a ser um dos recursos mais disputados do planeta no século XXI. De acordo com MANCUSO (2003) *apud* FILHO (2011), hoje existem 26 países que abrigam 262 milhões de pessoas e que se enquadram na categoria de áreas com escassez de água.

A poluição não é um fenômeno novo, vem ocorrendo há mais de 100 anos, quando as indústrias já emitiam enormes nuvens de fumaça tóxica. Com o crescimento do parque industrial, ocorreu também o consequente aumento da emissão de poluentes (ZBONTAR *et al.*, 2000). Segundo TIBURTIUS *et al.* (2004), as refinarias são responsáveis por uma importante parcela do processo de contaminação, tendo derramado milhões de litros de petróleo em solos, rios e mares entre 1975 e 2001.

Vários casos de derramamento de petróleo ocorreram nas últimas décadas em diferentes pontos do planeta. Um dos piores desastres com lançamento de petróleo no oceano ocorreu nos Estados Unidos, no ano de 2010, quando uma quantidade enorme do líquido, cerca de 1 milhão de litros de petróleo/dia, vazou por meses, atingindo uma extensa área do Golfo do México (REBOUÇAS, 2010).

Hoje, o setor industrial é responsável pelo consumo de 7% da água doce disponível, ANA (2011), acarretando o despejo de considerável volume de efluentes nos corpos receptores. As refinarias de petróleo estão entre os grandes consumidores de água, sendo o sistema de utilidades responsável por mais de 60 % desse consumo.

Segundo MARIANO (2005) o processamento de petróleo gera entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente/m³ de óleo refinado. DOGGETT & RASCOE (2009) preveem que a demanda de energia deve aumentar 44% nos próximos 20 anos, o que torna o processamento de petróleo e a geração de seus efluentes assuntos globalmente importantes.

A crescente conscientização ambiental, aliada à iminente escassez de água e à necessidade de atender uma legislação ambiental cada vez mais restritiva no que se refere à captação de água e ao descarte de efluentes contaminados vem introduzindo novas prioridades no planejamento estratégico das indústrias. De acordo com LIRA *et al.* (2006), em várias refinarias e plantas petroquímicas, a orientação é investir para reduzir o consumo de água, melhorar o tratamento e, sempre que possível, transformar o efluente hídrico em água de reúso.

Nesse contexto, o reúso surgiu como uma alternativa para a diminuição do consumo de água, sendo economicamente vantajoso, além de ambientalmente correto. Conceito praticado há muitos anos em todo mundo CROOK (1993) *apud* WEBER (2010), o reúso consiste na reutilização de águas previamente utilizadas para a mesma ou outra finalidade, estando a qualidade do efluente reaproveitado atrelada diretamente à finalidade para a qual o mesmo é destinado.

A prática de reúso nas refinarias passou a ser de grande importância do ponto de vista econômico, uma vez que a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433/97) instituiu a cobrança sobre a água captada dos rios e sobre o volume de efluente descartado sem o adequado tratamento, sem, no entanto, cobrar sobre a água que já se encontra na planta industrial. A cobrança pela água leva, inevitavelmente, ao aumento do custo de produção que, ao ser repassado para os produtos, pode criar restrições competitivas para a indústria.

Segundo MARIANO (2005), o reúso de água em circuito fechado nas torres de resfriamento de uma refinaria, uma das grandes consumidoras de água, pode reduzir a quantidade de água captada, reduzindo também a emissão de efluentes.

Os efluentes de refinarias apresentam composições variadas e tornam a escolha dos processos de tratamento um desafio. São caracterizados pela presença de compostos recalcitrantes, de difícil degradação por meio de processos de tratamento convencionais. De acordo com RAMALHO (1992) *apud* MOTA (2005), em alguns casos, o petróleo apresenta mais de 10.000 componentes, variando desde os compostos orgânicos mais simples, como o metano, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da combinação do processo oxidativo avançado (POA) seguido da etapa de osmose inversa, para produzir água de qualidade adequada a ser reutilizada para fins diversos. Tratam-se

de tecnologias modernas, compactas e, principalmente, limpas que possibilitam o tratamento do efluente livre de produtos químicos adicionais. A partir da oxidação com POA, a matéria orgânica presente no efluente é degradada, prevenindo incrustações na membrana de osmose inversa e possibilitando a reutilização da água na própria indústria.

Para a realização do trabalho foi utilizado efluente secundário proveniente da Refinaria Gabriel Passos – REGAP, coletado na saída do tratamento biológico com Biodisco da própria refinaria.

Esta dissertação é dividida em sete capítulos: o primeiro apresenta uma introdução geral sobre o assunto a ser abordado. O capítulo 2 descreve os objetivos do trabalho. Posteriormente, no capítulo 3, uma revisão bibliográfica dos principais temas abordados como, reúso de águas em refinarias, processos oxidativos avançados e osmose inversa. Os materiais e metodologia utilizados durante o trabalho são descritos no capítulo 4. Os resultados e discussões, e as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados nos capítulos finais. As referências bibliográficas utilizadas durante toda elaboração deste trabalho estão citadas no último capítulo.

Capítulo 2 - Objetivo

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado (H_2O_2/UV) seguido de osmose inversa no tratamento de um efluente industrial secundário proveniente de refinaria de petróleo visando ao seu reúso.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliação da eficiência da oxidação da matéria orgânica presente no efluente secundário pela ação do processo oxidativo usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação ultravioleta (UV) por meio do monitoramento da redução de carbono orgânico total (COT) e da medição da absorvância no comprimento de onda de 254nm, característico de duplas e triplas ligações;
- Avaliação da melhor condição de oxidação da matéria orgânica a partir da variação da relação molar C: H_2O_2 e potência da lâmpada UV-C;
- Avaliação da eficiência do processo H_2O_2/UV como pré-tratamento da osmose inversa por meio do monitoramento da redução de carbono orgânico total (COT) e da análise do Índice de Densidade de Sedimentos (SDI);
- Avaliação da eficiência do processo de osmose inversa na remoção de sais e matéria orgânica dissolvida, produzindo efluente adequado ao reúso, bem como avaliar a redução da bioincrustação.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 Indústria de Petróleo

3.1.1 Considerações iniciais

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos leves e pesados formada principalmente por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor escala, de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais. As moléculas presentes na mistura são combinadas de variadas maneiras, conferindo características específicas aos diferentes tipos de petróleo encontrados na natureza.

A indústria de petróleo engloba diversas áreas, desde a retirada do óleo do poço até o refino e a comercialização dos produtos. O beneficiamento, ou refino do petróleo, proporciona a obtenção de variados produtos de alto valor agregado, tais como: gasolina, óleo diesel, parafina, óleo lubrificante, querosene, plásticos, tecidos, borrachas, tintas, inseticidas, fertilizantes e até medicamentos. Óleo combustível é uma das poucas aplicações possíveis para o petróleo em estado bruto.

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012), a produção de petróleo mundial em 2010 foi da ordem de 82,1 milhões de barris/dia, sendo o Brasil responsável por 2,6% desse valor.

3.1.2 Refinarias

As refinarias de petróleo são complexos sistemas compostos por variadas operações e podem ser consideravelmente diferentes umas das outras. As propriedades do petróleo a ser refinado, assim como dos produtos desejados, são fatores fundamentais para a determinação das operações a serem aplicadas ao refino.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012), o refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados.

As refinarias têm como objetivos básicos a produção de dois grupos de produtos (MARIANO, 2005):

- Produtos energéticos: combustíveis (GLP, gasolina, diesel, querosene, óleo combustível, entre outros) e gases em geral;
- Produtos não-energéticos e petroquímicos: parafinas, lubrificantes, etc.

O segundo grupo, apesar de não ser tão expressivo quanto o primeiro, é responsável pela geração de produtos com valores agregados superiores aos dos combustíveis, conferindo aos refinados alta rentabilidade.

O refino de petróleo resulta em mais de 2.500 produtos (HASAN, 2012), consumindo grande volume de água e, conseqüentemente, gerando um grande volume de efluente líquido contaminado. Durante o processo de refino do petróleo, são utilizados em média 246 a 340 litros de água por barril de óleo bruto (ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007), gerando uma quantidade de efluente na faixa de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (COELHO *et al.*, 2006 *apud* DIYA'UDDEEN, 2011). Baseado no rendimento atual de 85 milhões de barris de petróleo bruto/dia (mbpd), um total de 33,6 mbpd de efluente é gerado globalmente.

Alterações na matéria-prima têm desafiado a indústria de refino nas últimas décadas. De acordo com SPEIGHT (2010), em um futuro próximo as refinarias serão cada vez mais flexíveis, com tecnologias e catalisadores aprimorados. O progresso tecnológico será direcionado para o melhoramento do óleo pesado, para a produção de combustíveis automotivos mais limpos, para a integração do processo de refino para as empresas petroquímicas.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) é o órgão responsável por estabelecer os limites de concentrações para constituintes químicos e outros parâmetros nos efluentes. Para que os critérios estabelecidos pela legislação ambiental possam ser atendidos, os efluentes gerados nas refinarias necessitam passar por processos de tratamento antes do descarte. A configuração adequada das operações para o tratamento depende da quantidade e qualidade dos efluentes, do espaço físico utilizado e da disponibilidade de investimento.

3.1.3 Refinarias no Brasil

A primeira refinaria no Brasil foi construída no ano de 1930 em Uruguaiana, no sul do país. Sua capacidade produtiva era da ordem de 0,15 mil barris/dia, e o óleo processado era importado de países vizinhos (LIMA *et al.*, 2011).

Em 1953, ano de fundação da Petrobras, existiam no país apenas seis refinarias particulares e duas estatais. Atualmente, o parque de refino no Brasil é composto por 16 refinarias e possui uma capacidade de refino de 332,7 mil m³/dia. Destas refinarias, 12 pertencem à Petrobras e respondem por 98,1% da capacidade total. As outras quatro pertencem a grupos privados. A Tabela 3.1 apresenta as refinarias nacionais, suas capacidades instaladas e principais produtos.

Tabela 3.1: Parque de refino brasileiro.

¹ Site Petrobras. (Acessado em 15 de Novembro de 2011); ² MARIANO (2005); ³ ANP (2012)

Refinaria	Município (UF)	Início de operação	Capacidade Nominal (m³/dia)	Principais Produtos
REGAP - Refinaria Gabriel Passos ^{1,3}	Betim (MG)	1968	24.000	Diesel, gasolina, GLP, coque, querosene de aviação, asfaltos, aguarrás, querosene, óleo combustível.
REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini S.A. ^{1,3}	Canoas (RS)	1968	30.000	Óleo, diesel, nafta petroquímica, gasolina, GLP, querosene de aviação, óleos combustíveis, bunker para navios, querosene, asfaltos e solventes.
REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas ^{1,3}	Araucária (PR)	1977	35.000	GLP, gasolina, óleo diesel, óleos combustíveis, querosene de aviação, asfaltos e nafta.
RPBC - Refinaria Presidente Bernardes ^{1,3}	Cubatão (SP)	1955	27.000	Gasolina de aviação, diesel ecológico, gasolina Podium, componentes da gasolina da Fórmula 1, coque para exportação.
RECAP - Refinaria de Capuava ¹	Mauá (SP)	1954	8.500	Propeno, GLP, gasolina, óleo diesel metropolitano (com baixo teor de enxofre) e solventes especiais.
REPLAN - Refinaria de Paulínia ^{1,3}	Paulínia (SP)	1972	66.000	Diesel, gasolina, GLP, nafta, querosene, coque e asfalto.
REVAP - Refinaria Henrique Lage ^{1,3}	São José dos Campos (SP)	1980	40.000	Gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, GLP, asfalto e enxofre.

REDUC - Refinaria Duque de Caxias ^{1,3}	Duque de Caxias (RJ)	1961	38.500	Lubrificantes, gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, GLP, bunker e nafta petroquímica.
RLAM - Refinaria Landulpho Alves ^{1,3}	São Francisco do Conde (BA)	1950	44.500	Propano, propeno, iso-butano, gás de cozinha, gasolina, nafta petroquímica, querosene de aviação, parafinas, óleos combustíveis e asfaltos.
REMAN - Refinaria Isaac Sabbá ^{1,3}	Manaus (AM)	1956	7.300	GLP, nafta petroquímica, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel, óleos combustíveis, óleo leve para turbina elétrica, óleo para geração de energia, asfalto.
Lubnor - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste ^{1,3}	Fortaleza (CE)	1966	1.300	Asfaltos, óleos lubrificantes, gás natural, óleo combustível para navios, gás de cozinha e óleo amaciante de fibras.
Manguinhos - Refinaria de Petróleos de Manguinhos S.A. ^{2,3}	Rio de Janeiro (RJ)	1954	2.200	Gasolina regular, gasolina Premium, diesel, óleos combustíveis, solventes, destilados.
Riograndense - Refinaria de Petróleo Riograndense S.A. ³	Rio Grande (RS)	1937	2.700	Gasolina, óleo diesel, bunker, asfalto, GLP e solventes
Pólo de Guamaré- Pólo Industrial de Guamaré ³	Guamaré (RN)	2000	4.328	GLP, diesel, querosene de aviação, gasolina e nafta petroquímica.
Univen - Univen Refinaria de Petróleo Ltda. ³	Itupeva (SP)	2007	1.100	Gasolina A, óleo diesel, óleo combustível, solventes especiais.
Dax Oil - Dax Oil Refino S.A. ³	Camaçari (BA)	2008	275	Óleo combustível, solventes.

Nos últimos anos, o desenvolvimento econômico do país fez com que o consumo de derivados de petróleo aumentasse significativamente. No período de 1990 a 2005, o consumo passou de 58.632.000 m³ para 86.545.000 m³, o que significa um crescimento de, aproximadamente, 3% a.a. (EPE, 2007 *apud* BARBOSA, 2007).

No ano de 2010 foram processados no parque de refino nacional 1,8 milhão de barris/dia de petróleo (659,6 milhões de barris no ano), atingindo um crescimento de 0,07% em relação ao ano anterior. De acordo com a ANP, o Brasil subiu para o nono lugar no ranking mundial de capacidade de refino, com 2,3% da capacidade mundial.

A Replan foi a refinaria que mais processou petróleo no país, chegando a 322,3 mil barris/dia, o que representa 17,8% do total. A participação de cada refinaria no refino, em relação ao volume total atingido em 2010, é apresentada na Figura 3.1.

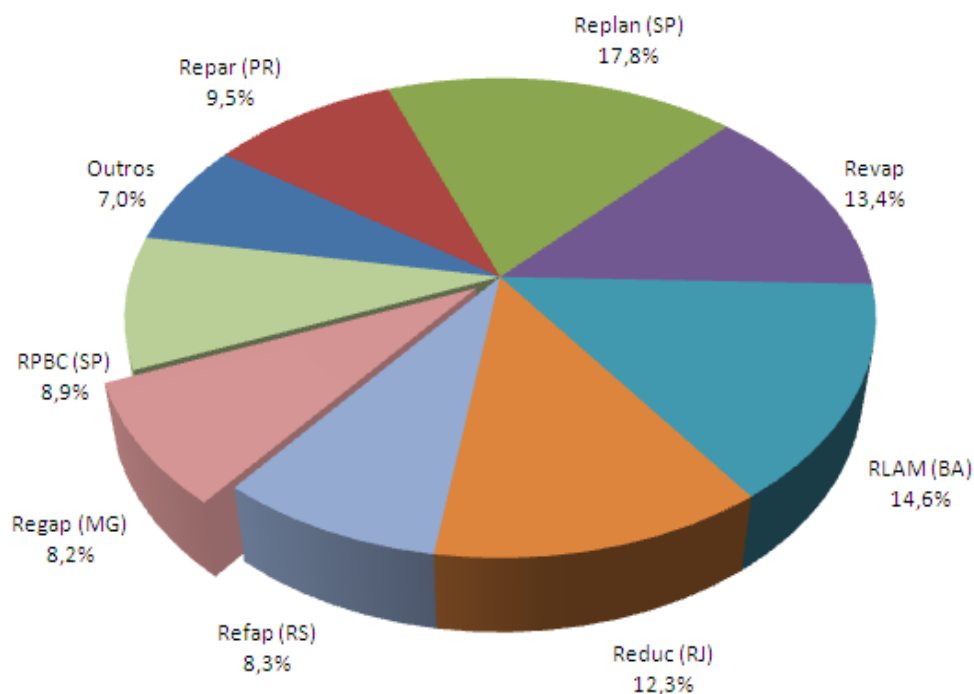


Figura 3.1: Participações das refinarias no refino de petróleo em 2010.
Fonte: ANP (2012)

Com a descoberta de petróleo na camada de pré-sal, estima-se que a produção da Petrobras, no Brasil, terá um aumento de quase 70 % em relação à produção atual. Visando atender a esta demanda e atingir a autossuficiência no refino do petróleo, a Petrobras planeja construir quatro novas refinarias até 2017 sendo que duas já estão em fase de construção: A Refinaria Abreu e Lima no Complexo Portuário de Suape, situada a 60 km do município de Recife - estado de Pernambuco, com capacidade de refino de 230 mil barris/dia e a refinaria do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), além da construção de duas unidades adicionais, Premium I no Maranhão e Premium II no Ceará (RIBEIRO, 2012).

O COMPERJ é um investimento de aproximadamente US\$ 8,4 bilhões (RIBEIRO, 2012) formado por uma unidade petroquímica de refino de 1ª geração (produção de propeno, butadieno, benzeno, entre outros) e um conjunto de unidades de 2ª geração (produção de estireno, etileno-glicol, polietilenos e polipropileno, entre

outros). Cada unidade de refino terá capacidade para 165 mil barris/dia de petróleo (COMPERJ, 2012).

Em 2020, estima-se que a Petrobras terá capacidade para processar 3,2 milhões de barris em seu parque de refino (RIBEIRO, 2012).

Pelos motivos já explicitados anteriormente, com a ampliação do parque de refino, as questões relacionadas ao uso de água e seu descarte tornam-se críticas. Na tentativa de reduzir os impactos causados por tais empreendimentos, o reúso vem sendo apontado como importante alternativa.

3.1.4 Refinaria Gabriel Passos – REGAP

A Refinaria Gabriel Passos, mais conhecida como REGAP, foi inaugurada em 30 de março de 1968. A refinaria está situada no município de Betim, estado de Minas Gerais, ocupando uma área de 12,5 Km², com uma planta industrial de 3.800.000 m². Uma vista aérea da área ocupada pela REGAP em Betim é apresentada na Figura 3.2.

Com a capacidade atual de processamento de 24.000 m³/dia de petróleo, a REGAP é a oitava maior refinaria do país em capacidade de refino e responde pelo atendimento a cerca de 80% do mercado mineiro de derivados de petróleo.



Figura 3.2: Refinaria Gabriel Passos (REGAP)

O esquema de refino para produção de combustíveis da REGAP e seu perfil de produção no ano de 2010 estão representados nas Figura 3.2 e Figura 3.3.

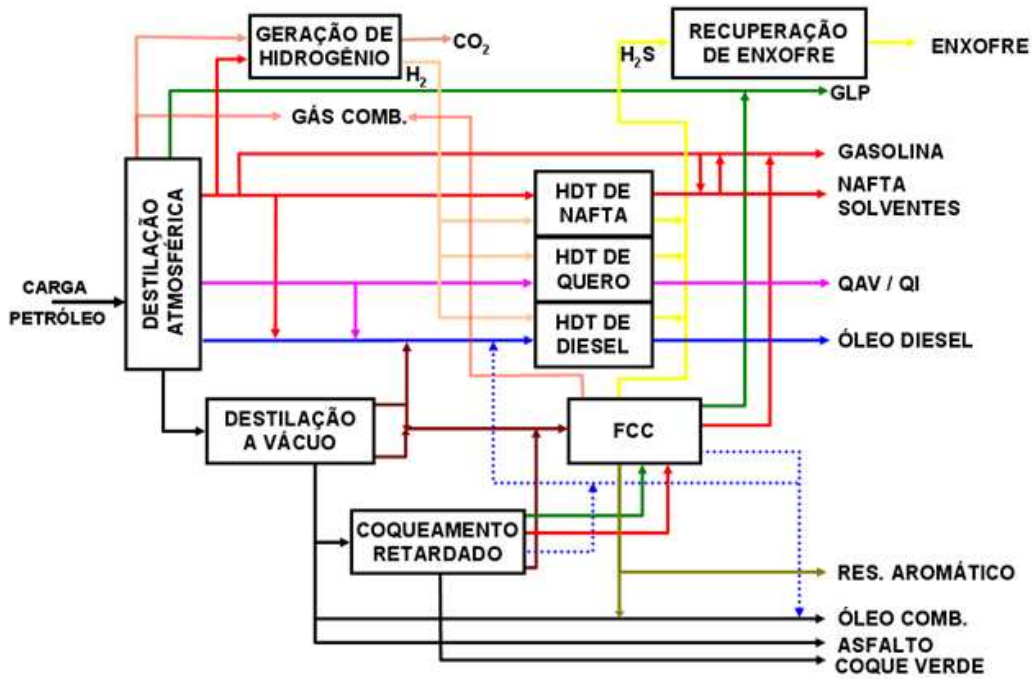


Figura 3.3: Esquema de refino da REGAP.
Fonte: PASSOS (2006)

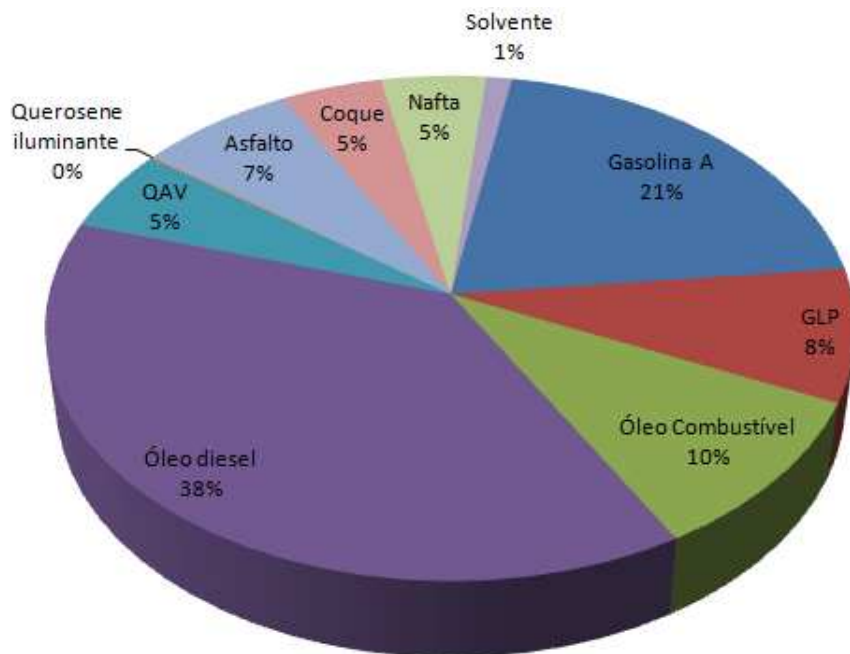


Figura 3.4: Perfil de Produção da REGAP em 2010.
Fonte: ANP, 2012.

3.1.5 Uso da água em Refinarias

A água é utilizada em diversas atividades na indústria petroquímica, sendo de extrema importância para a continuidade operacional e segurança dos processos produtivos. MUSTAFA (1998) destaca as principais aplicações para a água, que pode ser utilizada tanto no estado líquido quanto em forma de vapor.

No estado líquido:

- resfriamento de produtos intermediários e finais, por intermédio de trocadores de calor ou por contato direto;
- diluição de produtos químicos utilizados nos processos;
- absorção e extração de compostos polares;
- participação como reagente em reações químicas;
- verificação de estanqueidade de equipamentos (teste hidrostático);
- selagem de equipamentos rotativos;
- lavagem de equipamentos e sistemas durante a liberação para manutenção;
- hidrojateamento para limpeza de trocadores de calor e tanques;
- funcionamento de chuveiros e lava-olhos de emergência;
- combate a incêndio;
- consumo humano, na própria fábrica, em bebedouros, refeitórios, sanitários e banheiros.

No estado vapor:

- aquecimento de fluidos de processo em refeedores de torres de destilação e pré-aquecedores de carga;
- acionamento de turbina a vapor para funcionamento de equipamentos rotativos (bombas, compressores e turbogeradores de energia elétrica);

- redução de pressão parcial de compostos leves para evitar degradação e auxiliar na destilação;
- sopragem de fuligem em fornos e caldeiras;
- atomização de combustíveis líquidos em fornos e caldeiras.

A quantidade e a qualidade da água utilizada dependem da capacidade de produção e do tipo de atividade desenvolvida. O porte da indústria determina a quantidade de água necessária, enquanto o tipo de atividade determina as características da água, que pode ter diferentes padrões de qualidade.

A água geralmente é captada diretamente da natureza, a partir de rios, barragens, lagoas, aquíferos subterrâneos ou oceanos; apresentando impurezas que podem impedir seu uso direto nos processos industriais. É necessário, portanto, que a água captada receba tratamento adequado, para atender às especificações exigidas pelos respectivos processos.

A Tabela 3.2 apresenta o consumo de água das principais refinarias brasileiras no ano de 2004 e a bacia de onde são captadas. O Índice de Consumo de Água (ICA) é outro dado apresentado e representa a razão entre o consumo de água pelas refinarias e a quantidade de petróleo processado. Quanto menor o valor do ICA, mais sustentável é a refinaria, necessitando de menor volume de água para processamento do petróleo.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3.2, pode-se observar que a REGAP possui um de ICA de 1,06. Segundo AMORIM (2005) *apud* SCHOR (2006), o ICA padrão adotado pelas refinarias de petróleo da Petrobras é igual a 0,9, preferencialmente na faixa entre 0,7 e 1,2. Isso significa que a REGAP necessita adotar medidas para reduzir seu consumo de água e aumentar sua eficiência.

Tabela 3.2: Consumo de água por refinaria em 2004.
 Fonte: Adaptado de SCHOR, 2006.

Refinaria (UF)	Bacia de Captação	Petróleo Processado (m ³ /dia)	Consumo de água (m ³ /dia)	ICA
REDUC (RJ)	Rio Guandu	34.741	41.342	1,19
REPLAN (SP)	Rio Paraná	55.799	39.421	0,69
RLAM (BA)	Rio Catu	40.277	27.791	0,69
RPBC (SP)	Rio das Pedras	23.926	27.276	1,14
REGAP (MG)	Rio Paraopeba	21.156	22.425	1,06
REVAP (SP)	Rio Paraíba do Sul	37.927	21.239	0,56
REPAR (PR)	Rio Iguaçu	28.230	16.091	0,57
REFAP (RS)	Rio dos Sinos	17.199	13.759	0,8
RECAP (SP)	Alto Tietê	7.339	6.385	0,87
REMAN (AM)	Rio Amazonas	7.247	3.261	0,45

A maior parte do consumo de água industrial é destinada à reposição de torres de resfriamento e caldeiras, como pode ser visto na Tabela 3.3.

Os sistemas de utilidades respondem, em média, por mais de 60% do consumo de água nas indústrias (CROOK, 1996 *apud* SOUZA, 2010). Devido a seu alto consumo, as torres de resfriamento são sempre as primeiras a serem contempladas em processo de reúso de água.

Tabela 3.3: Distribuição do consumo de água por setor.
 Fonte:¹ MONTEIRO *et al.* (2004) *apud* SOUZA (2010); ² AMORIM, 2005

Atividade	Consumo ¹ (%)	Consumo na Petrobras ² (%)
Reposição de Caldeira	30	26
Reposição de Torre de Resfriamento	30	46
Água de Processo e Serviço	28	19
Água Potável	5	
Outros usos	7	9

3.1.6 Efluentes líquidos de refinarias

Os efluentes gerados nas refinarias podem ser classificados, basicamente, em quatro tipos: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários.

As águas contaminadas coletadas a céu aberto são intermitentes e provenientes de eventuais derramamentos, vazamentos de equipamentos e qualquer efluente de drenos e canaletas do sistema de drenagem. As águas de refrigeração, que correspondem à maior parte, não entram em contato direto com as correntes de óleo, sendo menos contaminadas. As águas de processo, que também contribuem significativamente para a geração de efluentes, entram, frequentemente, em contato direto com o óleo das correntes de processo e são, de forma geral, muito contaminadas.

Na Petrobras, as águas de processo e correntes que tiveram contato com óleo são denominadas águas oleosas. As que não têm contato com o óleo, mas podem eventualmente apresentar contaminação (como a purga das torres de resfriamento) são denominadas águas contaminadas.

Os efluentes de refinarias representam uma fonte de poluição ambiental. Sua composição pode variar muito em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento e da forma de operação das unidades, apresentando contaminantes com características e concentrações distintas.

Tais poluentes causam impactos ambientais, sociais e econômicos, tais como prejuízo ao abastecimento humano e a outros usos da água, gastos com tratamento de água, desequilíbrios ecológicos, dentre outros (MARIANO, 2005).

Os principais poluentes encontrados nos efluentes líquidos das indústrias petroquímicas podem ser classificados como: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos. Metais pesados, gases dissolvidos, poluentes radioativos aparecem em menor intensidade nesses efluentes (MUSTAFA, 1998).

Os principais contaminantes encontrados nos efluentes de refinarias estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Contaminantes encontrados em efluentes de refinarias

Contaminante	Fonte de referência
Compostos aromáticos	DIYA'UDDEEN <i>et al.</i> , 2011; BARBOSA, 2007
Óleos e graxas	DIYA'UDDEEN <i>et al.</i> , 2011; SCHNEIDER, 2010; BARBOSA, 2007
Compostos fenólicos	CONCEIÇÃO <i>et al.</i> , 2005; DIYA'UDDEEN <i>et al.</i> , 2011; SCHNEIDER, 2010
Compostos nitrogenados (amônia)	SCHNEIDER, 2010; SANTAELLA, 2009; BARBOSA, 2007
Sulfetos	SCHNEIDER, 2010; BARBOSA, 2007
Cianetos	SCHNEIDER, 2010
Metais pesados	SCHNEIDER, 2010; BARBOSA, 2007
Mercaptanas	BARBOSA, 2007
Sólidos em suspensão	BARBOSA, 2007

Os compostos fenólicos representam uma ameaça ao meio ambiente devido à sua extrema toxicidade, estabilidade, bioacumulação e capacidade de permanecer no ambiente por longos períodos. Altos teores de compostos nitrogenados (amônia) representam uma das principais preocupações para a operação dos sistemas de tratamento. Segundo BRITTO & RANGEL (2008) em refinarias de petróleo, o

craqueamento catalítico em leito fluidizado gera efluentes contendo concentrações consideráveis de fenol (50-260 ppm massa) e concentrações comparáveis de íons sulfeto e amônia.

O efluente de refinaria contém diferentes teores de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos provenientes do petróleo. Para DIYA'UDDEEN *et al.* (2011), a presença de compostos aromáticos policíclicos, extremamente tóxicos e mais persistentes a degradação no meio ambiente, é a causa do pronunciado poder poluidor dos efluentes líquidos de refinarias. Os BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno), de acordo com TIBURTIUS *et al.* (2004), são motivo de preocupação devido à sua toxicidade e ao seu caráter mutagênico ou carcinogênico.

Segundo SAIEN & NEJATI (2007) *apud* SOUZA (2010), a fração aromática não é facilmente degradada pelos tratamentos convencionais, além de ser a mais tóxica. Técnicas avançadas de remoção desse tipo de poluente têm sido avaliadas e empregadas em muitas refinarias.

Apesar da grande quantidade de efluentes gerados por uma refinaria, e da presença de diversos tipos de poluentes nos mesmos, as refinarias de petróleo possuem sistemas específicos para o tratamento de seus efluentes.

3.1.7 Tratamento de efluentes em refinarias

Devido ao grande interesse na redução do consumo de água, buscando cumprir a legislação ambiental, diminuir a poluição dos corpos hídricos e reduzir custos de processo, os efluentes passaram a ser tratados por vários processos antes de seu descarte final.

De 1900 até os anos 70, o tratamento de efluente visava à redução da demanda biológica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST) e organismos patogênicos. Na década seguinte, outras remoções, como a de Nitrogênio e Fósforo, também passaram a ser abordadas (TCHOBANOGLIOUS, 2003).

Com o avanço tecnológico, novos processos industriais foram ou estão sendo desenvolvidos, resultando na geração de efluentes com composição mais complexa. O tratamento convencional desses efluentes nem sempre é eficaz ou acaba sendo oneroso, levando à necessidade da associação de diversos estágios de tratamento para a obtenção de efluentes enquadrados nos padrões estabelecidos.

Em geral, os efluentes são tratados na própria refinaria utilizando-se tratamentos primário e secundário e algumas vezes terciário. De acordo com MARIANO (2005), o tratamento primário consiste na separação do óleo, água e sólidos em dois estágios. No primeiro estágio é utilizado um separador API, ou outro separador água e óleo similar, e no segundo estágio, a flotação é utilizada para promover a separação de óleos emulsionados. No tratamento secundário, o óleo dissolvido (já em baixas concentrações) e outros poluentes orgânicos são biologicamente consumidos por micro-organismos. Após as etapas supramencionadas, embora o efluente encontre-se adequado para descarte, ainda necessita de tratamentos adicionais para reúso.

Os tratamentos terciário e quaternário são etapas de polimento para remoção de contaminantes específicos não removidos nas etapas de tratamento primário e secundário. Nesta etapa, técnicas mais modernas de tratamento, tais como processos oxidativos avançados, adsorção e alguns processos de separação com membranas podem ser empregadas (SONUME & GHATE, 2004 *apud* SOUZA, 2010).

Na escolha da técnica de tratamento de um efluente, o custo é um importante fator a ser analisado. Para diminuir a razão volume de efluente gerado/quantidade de óleo processado, assim como para aumentar o reúso, deve-se aumentar a eficiência do tratamento de efluente. Contudo, quanto maior a eficiência de um tratamento, maiores os custos.

De acordo com BARBOSA (2007), é sempre bom lembrar que o custo da água tende a aumentar se o consumo de água continuar crescendo de forma exploratória. Ou seja, em uma situação confortável de oferta e demanda, os investimentos em reúso ainda podem ser considerados elevados, mas, em uma situação de escassez de água, o reúso pode ser a única saída.

3.1.7.1 Estação de tratamento de efluentes da REGAP

Os efluentes líquidos industriais da REGAP são coletados em redes de águas contaminadas, águas oleosas, efluentes de área de utilidades, esgotos domésticos e sistemas pluviais, que se unem a montante da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI).

O tratamento primário da estação é composto de dois separadores de água e óleo tipo API, um separador de água e óleo tipo PPI, um tanque equalizador, um

flotador a ar dissolvido e duas bacias de acumulação de águas de chuvas ou excedentes das redes de água oleosa e de água contaminada.

O tratamento secundário é constituído de duas lagoas aeradas, sendo uma de mistura completa e a outra, facultativa aerada. O efluente dessas lagoas é encaminhado para uma unidade de biodiscos, e posteriormente, para uma lagoa de polimento, de onde é lançado no corpo receptor.

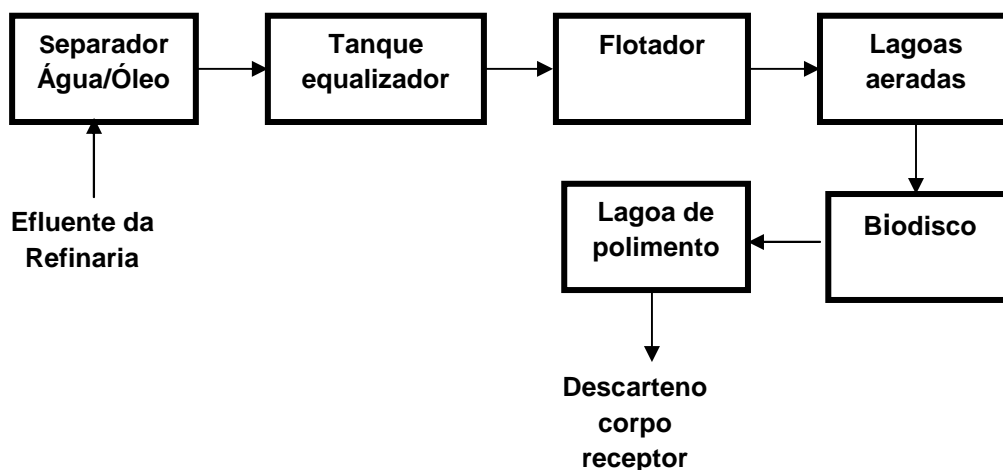


Figura 3.5: Esquema simplificado do tratamento de efluente da REGAP.

O sistema de tratamento da REGAP foram projetadas para tratar até 300 m³/h de efluente, em tempo seco, e 450 m³/h em tempo chuvoso (SANTIAGO *et al.*, 1997). A Tabela 3.5 apresenta a caracterização do efluente na saída do tratamento biológico da REGAP.

Tabela 3.5: Caracterização do efluente da REGAP na saída da ETDI
Fonte: Adaptado de MACHADO (2008)

Parâmetros	Valores médios de 2003 a 2005	
pH	7,6	-
Temperatura	23,6	°C
DQO	61,8	mg/L
Amônia	3,4	mg/L
Óleos e Graxas	8,3	mg/L
Sólidos suspensos	12,1	mg/L

Sólidos sedimentáveis	0,1	mg/L
Cianeto	< 0,02	mg/L
DBO	22	mg/L
Fenol	0,03	mg/L
Arsênio	< 0,03	mg/L
Boro	0,27	mg/L
Cádmio	< 0,005	mg/L
Chumbo	< 0,03	mg/L
Cobalto	< 0,03	mg/L
Cobre	< 0,03	mg/L
Cromo (+6)	< 0,03	mg/L
Cromo (+3)	< 0,03	mg/L
Estanho	< 0,03	mg/L
Ferro solúvel	< 0,03	mg/L
Manganês	< 0,03	mg/L
Merúrio	< 0,0002	mg/L
Níquel	< 0,03	mg/L
Selênio	< 0,03	mg/L
Sulfeto	Não detectado	
Zinco	0,10	mg/L

A Petrobras implantou um projeto de pesquisa para estudar o reúso de efluentes de refinarias como água de reposição em sistemas de resfriamento, coordenado pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES). O projeto visa estudar as tecnologias localizadas na REGAP, onde todas as unidades visam à remoção de sólidos suspensos, de matéria orgânica e de íons, ou seja, os contaminantes que, junto com os sais, são os que mais preocupam quando se recicla o efluente industrial de uma refinaria (SCHOR, 2006).

Para desenvolvimento do estudo, unidades-piloto foram instaladas na REGAP, com objetivo de avaliar novas tecnologias para adequar a qualidade do efluente ao reúso. De acordo com SOUZA (2010), sistemas de clarificação avançada, filtros de

areia de altas taxas, microfiltração, ultrafiltração, adsorção em carvão ativado, biorreatores com membrana (BRM), osmose inversa e eletrodialise reversa estão sendo testados e avaliados, visando à implementação de novas rotas de tratamento que possibilitem o reúso do efluente.

O efluente utilizado neste estudo é proveniente da saída do processo biológico na unidade de Biodisco. O processo oxidativo avançado, especificamente H₂O₂/UV, seguido de osmose inversa foram avaliados para a obtenção de um efluente que possa ser reutilizado na própria refinaria.

3.2 REÚSO

3.2.1 Considerações iniciais

O mundo enfrenta, cada vez mais, desafios para reduzir os impactos causados no meio ambiente decorrentes da má distribuição da disponibilidade hídrica e da degradação dos recursos hídricos. A adoção de estratégias relacionadas ao reúso de água vem ganhando destaque dentre os diversos setores que necessitam deste recurso para o desenvolvimento de suas atividades. As indústrias, constantemente pressionadas pelo dilema entre o aumento da produtividade e as questões ambientais impostas pelos órgãos reguladores, tanto em relação à poluição gerada quanto ao uso da água, lideram essa iniciativa, mas o interesse vem crescendo em todos os setores, de *shopping centers* a condomínios residenciais (FURTADO, 2012).

A aplicação de técnicas de reciclagem ou reúso de água não é nova e tem sido praticada em diversos países. De acordo com ASANO & LEVINE (1998) *apud* ALMADA (2008), as primeiras evidências de reúso são referidas à civilização de Minoam na Grécia Antiga, com a disposição de esgotos e sua utilização na agricultura.

O reúso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reúso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados) para atendimento das finalidades que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de potabilidade.

Segundo LEVERENZ *et al.* (2011) a recuperação e reutilização de água respondem por duas funções fundamentais: o efluente tratado é utilizado como um

recurso, reduzindo assim a demanda de água potável e; onde efluentes são devolvidos ao meio ambiente, há um menor impacto nas águas receptoras, que é muitas vezes captada, posteriormente, para abastecimento de água potável.

O reúso pode ser definido como o uso de efluentes, tratados ou não, para fins benéficos, tais como irrigação, uso industrial e fins urbanos não-potáveis (MIERZWA, 2002; WEBER *et al.*, 2010). A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reúso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital e de operação e manutenção associados (FERNANDES, 2012). Segundo MOGAMI (2011), os períodos de retorno do investimento são muito baixos, variando de dois a três anos, no máximo quatro anos.

Os fatores que mais impulsionam a adoção de práticas de reúso, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos são (BARBOSA, 2007) e ASANO (1991) *apud* MIERZWA (2002):

- Crescimento da demanda de água para sustentar as indústrias e o crescimento da população;
- Escassez de água e secas em determinadas regiões do planeta;
- Proteção e melhoria do meio ambiente, em conjunto com as necessidades de gerenciamento dos efluentes líquidos;
- Fatores sócio-econômicos, tais como novas regulamentações, preocupação com a saúde, políticas públicas e incentivos econômicos;
- Proteção da saúde pública, principalmente em países com pouco acesso à água limpa;
- Redução da poluição dos cursos d'água;
- Disponibilidade de efluentes tratados com elevado grau de qualidade;
- Promover, à longo prazo, uma fonte confiável de abastecimento de água;
- Gerenciamento da demanda de água em períodos de seca, no planejamento global dos recursos hídricos;
- Encorajar a população para conservar a água e adotar práticas de reúso.

Além de reduzir de 40% a 80% o consumo de água potável, o reúso pode minimizar a vazão de descarte de efluentes. Os valores de captação, consumo (lançamento-captação) e lançamento de efluentes em rios da União são da ordem de

R\$ 0,01/m³, R\$ 0,02/m³ e R\$ 0,10 kg/DBO, respectivamente. Para se ter uma ideia do valor real, uma grande indústria química instalada na Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, na região de Campinas, SP, paga cerca de R\$ 500 mil ao ano pela outorga do uso da água, conforme dados do CNRH – Cadastro Nacional de Recursos Hídricos da ANA – Agência Nacional das Águas (MOGAMI, 2011).

3.2.2 Tipos de Reúso

O reúso de água possui várias classificações baseadas na maneira como ocorre, no grau de planejamento e na finalidade para a qual este se destina. Para o INEMA - Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - o reúso pode ocorrer de forma direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não-planejadas.

- Reúso indireto não planejado da água: ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descartada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada.

- Reúso indireto planejado da água: ocorre quando os efluentes depois de tratados são descartados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas para serem utilizadas a jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico.

- Reúso direto planejado das águas: ocorre quando os efluentes, após serem tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reúso, não sendo descarregados no meio ambiente. É o caso com maior ocorrência, destinando-se a uso em indústria ou irrigação.

- Reciclagem de água: é o reúso interno da água, antes de sua descarga em um sistema geral de tratamento ou outro local de disposição. Este é um caso particular do reúso direto planejado.

A Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) adota uma classificação de reúso de água em duas grandes categorias: potável e não potável.

- Reúso Potável: pode ser classificado em direto quando o esgoto recuperado, por meio de tratamento avançado, é diretamente reutilizado no sistema de água potável; e indireto no caso em que o esgoto, após tratamento, é disposto em corpos de águas

superficiais ou subterrâneas para diluição, purificação natural e subsequente captação, tratamento e finalmente utilizado como água potável.

- Reúso Não Potável: possui um potencial maior de aplicação devido à facilidade de execução, por não exigir níveis elevados de tratamento, se tornando o processo mais viável técnica e economicamente. Possui inúmeras aplicações: para fins agrícolas, para fins industriais, para fins recreacionais, para fins domésticos, para manutenção de vazões de cursos de águas, para recarga de aquíferos subterrâneos, na aquicultura.

Para fins industriais, HESPANHOL (2003) *apud* ALMADA (2008) sugere a seguinte classificação para a implementação do reúso:

- Reúso em cascata: o efluente originado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado em um processo subsequente, devido ao fato das características do efluente disponível ser compatíveis com os padrões de qualidade da água a ser utilizada. O efluente pode ainda ser misturado a uma corrente de água de outro sistema de coleta, caso a qualidade do efluente ou a vazão não sejam suficientes para a nova aplicação.

- Reúso de efluentes tratados: é o tipo de reúso mais amplamente discutido atualmente. O efluente passa previamente por tratamento para adequação da qualidade necessária à reutilização em outro processo. A caracterização do efluente e os requisitos de qualidade da água no processo no qual se pretende fazer o reúso são necessários.

3.2.3 Legislação e aspectos econômicos do reúso

O Brasil ainda é um país carente em normas específicas ou legislação que tratem sobre o reúso de águas. A cobrança pela captação de água ainda é baixa devido à abundância deste recurso natural. Contudo as leis ambientais e as relativas ao uso dos recursos hídricos estão se tornando cada vez mais rígidas e caminham para criar obstáculos ao aumento da captação de água e limitar a concentração de contaminantes na emissão de efluentes.

O Código de Águas, estabelecido pelo Decreto Federal n.º 24.643, de 1934, consolidou a legislação básica brasileira de águas, sendo considerado avançado em

sua época. O referido Código assegura o uso gratuito de qualquer corrente ou nascente de água para as primeiras necessidades da vida e permite a todos usar as águas públicas, atendendo aos regulamentos administrativos. Também é visto como precursor do princípio usuário-pagador, no que diz respeito ao uso para assimilação e transporte de poluentes.

Mais tarde, a Lei nº 6.938, de 1981, que estabeleceu a Política Nacional do Meio Ambiente, constituiu o Sistema Nacional do Meio Ambiente e instituiu o Cadastro de Defesa Ambiental. Essa lei incluiu a possibilidade de imposição ao poluidor da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados ao meio ambiente visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento socioeconômico sem degradação da qualidade ambiental e ao usuário a contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos.

A Constituição Federal de 1988 estabeleceu que a água é um bem da União e que compete a ela e aos estados registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos em seus territórios.

A gestão ambiental da água no Brasil foi oficializada em 1997 com a criação da lei federal nº 9.433/97 – conhecida como “Lei das Águas”, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e a cobrança sobre a água retirada dos rios e sobre o volume de efluente descartado sem o adequado tratamento, sem, no entanto, cobrar sobre a água que já se encontra na planta industrial. Neste mesmo ano, foi elaborada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) a norma técnica NBR-13.696, sendo a primeira regulamentação que tratou de reúso de água no Brasil. Essa norma aborda o reúso de esgotos domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável.

Em 2000, foi publicada a Lei nº 9.084, responsável pela criação da Agência Nacional de Águas (ANA), entidade federal responsável pela implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e, desde então, muito se tem feito em gestão de águas no Brasil, conferindo-se a este meio um caráter bastante dinâmico.

As primeiras implementações das cobranças já se iniciaram. De acordo com BERNARDIS (2002) *apud* FARIA (2004), desde julho de 2002, cerca de 6 mil indústrias e companhias municipais de saneamento de 180 cidades de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, já estão pagando pela água que utilizam em duas situações

diferentes: poluidores e usuários. As empresas que não pagarem a taxa são multadas em até R\$ 10 mil por dia, com base na Lei das Águas, de 1997.

No âmbito federal, existe a Resolução nº 54/2005, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água. A Resolução CONAMA nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Uma complementação desta Resolução foi publicada em 2007, Resolução CONAMA nº 393, dispondo sobre o descarte de águas de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. A publicação da Resolução CONAMA nº 430/2011, que contempla e atualiza a Resolução 357/2005, também aborda o assunto sobre reúso no artigo 27: “Sempre que possível e adequado, deve-se proceder ao reúso”.

A Resolução nº 58/2006 aprovou o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), que visa “estabelecer um pacto nacional para a definição de diretrizes e políticas públicas, voltadas para a melhoria da oferta de água, em qualidade e quantidade, gerenciando as demandas e considerando ser a água um elemento estruturante para a implementação das políticas setoriais, sob a ótica do desenvolvimento sustentável e da inclusão social”.

A Resolução nº 121/ 2010, primeira normativa brasileira específica sobre reúso não potável para irrigação, foi aprovada pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos e estabelece diretrizes e critérios para a prática de reúso direto não potável de água na modalidade agrícola e florestal (definida pela Resolução 54 de 2005), no entanto, não estabelece padrões limites para a prática do reúso.

Recentemente, a Resolução nº 135/2011 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, aprovou o documento “Plano Nacional de Recursos Hídricos – PNRH: Prioridades 2012-2015” como resultado da primeira revisão do PNRH. O processo de revisão do PNRH objetiva orientar políticas públicas relacionadas a recursos hídricos para o período 2012-2015.

Em Niterói, RJ, a prefeitura aprovou, no dia 25 de julho de 2011, a Lei 2856, que obriga as novas edificações a adotarem o reúso de água cinza quando o consumo for superior a 20 m³ por dia. Na CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) está em andamento a criação de uma resolução que estabelecerá parâmetros

para reúso não potável destinado a fins urbanos, como lavagem de piso, irrigação de jardins, controle de poeira em obras da construção civil, desobstrução de galerias pluviais e processamento em indústrias de cimento.

3.2.4 Reúso no Brasil

No Brasil, a utilização de água de reúso para fins não potáveis ainda é muito limitada. Alguns estados, no entanto, já estão aplicando técnicas de reúso e racionalização. O estado de São Paulo, por exemplo, tem hoje 130 mil indústrias e a estimativa é de que 40% delas já adotem algum tipo de medida de reutilização de água, mesmo que simples. Em 2005 a proporção era de apenas 1% (MOGAMI, 2011).

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), pioneira em possuir um programa de água de reúso, é responsável pelo fornecimento de mais de 110 milhões de litros de água por mês, provenientes de estações de tratamento de esgotos (ETEs), para reúso com fins não potáveis, como lavagem de ruas e veículos, geração de energia, refrigeração de equipamentos, processos industriais e irrigação de áreas verdes. Este programa, iniciado em 1997, é considerado o maior do Brasil. A SABESP, em parceria com a empresa Foz do Brasil, desenvolveu o projeto Aquapolo, maior projeto de água de reúso para fins industriais do hemisfério sul. Este projeto visa fornecer água não potável, a partir do esgoto público da ETE ABC da SABESP, para o Polo Petroquímico no ABC paulista.

No Rio de Janeiro, a Petrobras e a Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (CEDAE) firmaram um contrato para o fornecimento de água de reúso para o abastecimento do Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ). A obra tem muita similaridade com o Aquapolo paulista e também envolve a Foz do Brasil na sociedade de propósito específico (SPE), formada com a CEDAE, para coordenar a obra e a operação da unidade de reúso. O projeto, considerado o maior projeto de água de reúso do mundo, fornecerá água de reúso proveniente de esgoto tratado pela ETE Alegria, no Caju, onde será construída uma unidade de tratamento que produzirá água de reúso para uso industrial no COMPERJ. A água chegará ao complexo petroquímico por um duto submarino, cruzando a Baía de Guanabara. A água fornecida servirá para os processos de geração de vapor e resfriamento de caldeiras, entre outros processos. É prevista uma vazão de fornecimento de 500 litros de água tratada por segundo em 2013 e de 1.500 litros por

segundo em 2017. O investimento é estimado em cerca de R\$ 1 bilhão. O Comperj, com unidades de refino e petroquímicas, está previsto para ser entregue, em sua primeira fase, em 2014, quando sua refinaria terá capacidade de processar até 165 mil barris de petróleo por dia. A segunda fase, prevista para 2018, atingirá a capacidade total de 330 mil bpd. (FURTADO, 2012)

3.2.5 Reúso em refinarias de petróleo

A Petrobras investe na implementação de tecnologias de reúso em diversas de suas estações de tratamento pelo país. Em 2010, o volume total de reúso de água na Petrobras chegou a 17,3 milhões de m³, mas ainda representa uma economia pouco significativa em termos globais na empresa.

Tabela 3.6: Reúso de água em estudo, projeto, obra ou operação na Petrobras.
Fonte: Adaptado de MOGAMI (2011).

Unidade	Partida	Volume
REVAP	2011	300 a 450 m ³ /h (30% da capacidade do mix de água bruta)
REPAR	2012	600 m ³ /h - 100% (85% do aumento de consumo necessário para expansão da refinaria)
RNEST	2013	700 m ³ /h - 100% (30% da demanda)
REGAP	2010	60 m ³ /h (unidade protótipo com vazão pouco significativa em relação à captação total)
CENPES	2012	67 m ³ /h (74% das necessidades de make-up de água de resfriamento da unidade)
COMPERJ	2014	1800 m ³ /h na fase 1 e 5400 m ³ /h na fase final (30% da captação na fase 1 e 10% na fase final)
RECAP	2008	Captação externa de 130 m ³ /h de água de rio altamente poluído para tratamento na ETDI junto com 50 m ³ /h de efluentes da refinaria e posterior envio de 180 m ³ /h do efluente tratado para reúso externo no Polo Petroquímico de São Paulo
REDUC	Em estudo	900 m ³ /h (cerca de 15% da captação)

Duas de suas unidades, REPAR e RNEST, terão reaproveitamento total de seus efluentes, podendo chegar a uma redução de 30% na captação de água bruta. Outras unidades farão reúso parcial, estando algumas já em operação. A Tabela 3.6 apresenta as unidades e seus volumes de efluentes previstos ou já em tratamento para reúso.

A implantação de um programa de reúso na REPLAN apresentou resultados expressivos. De acordo com FURLAN (2003), a redução na vazão de efluente foi de aproximadamente 300 m³/h, correspondendo a aproximadamente 38% dos 785 m³/h de efluente gerados.

Torres de resfriamento e caldeiras são os maiores consumidores de água em uma refinaria. Devido a seu alto consumo, as utilidades são sempre as primeiras a serem contempladas em processo de reúso de água. O problema mais premente para a operação das caldeiras é precisarem ser alimentadas com água de excelente qualidade, a fim de se manter a operação altamente eficiente. Conforme apresentado na Tabela 3.7, os padrões de água para alimentação das torres de resfriamento são menos exigentes que os estabelecidos para as caldeiras, podendo ser obtidos a partir de tratamentos mais simples.

Tabela 3.7: Limites recomendados para reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras

Fonte: Adaptado de CROOK (1996) e KURITA *apud* DIAS (2011)

Parâmetros	Limites Recomendados			
	Água de Resfriamento	Caldeira de Baixa Pressão (<10 bar)	Caldeira de Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira de Alta Pressão (>50 bar)
Condutividade (µS/cm)	12.000	4.000	600 – 1.000	60
pH	6,9 – 9	7,0 – 10	8,2 - 10	8,2 - 9
Turbidez (NTU)	50	-	-	-
DQO (mg/L)	75	5	5	1
DBO (mg/L)	25	-	-	-
COT (mg/L)	-	-	-	-
Amônia (mg/L)	1	1	1	1
Cloreto (mg/L)	500	+	+	+
SST (mg/L)	100	10	5	0,5

Durante os últimos 12-13 anos, as indústrias petroquímicas em todo o mundo aderiram ao uso de tecnologias com membrana para o reúso de água. Recentemente, diversas refinarias na Califórnia começaram a usar efluente municipal altamente tratado para alimentar torres de resfriamento e caldeiras. A seguir são apresentadas algumas refinarias, citadas por WONG (2012), que utilizam tecnologias com membrana para reúso de água.

- Refinaria PEMEX:

Refinaria localizada no México com capacidade de refino de 20.325 m³/d, sendo uma das maiores refinarias do país. Possui um sistema de UF/OI instalado desde 2001 com capacidade de 26.000 m³/d. A unidade de osmose opera com grau de recuperação de 70% e seu permeado é reutilizado na refinaria para usos de alta qualidade, como o de alimentação da caldeira.

- Refinaria ENI Gela:

Refinaria localizada na Itália com capacidade de refino de 11.735 m³/d. Possui um sistema de MBR/OI instalado desde 2007 com capacidade de 7.200 m³/d. A unidade de osmose inversa é composta por três trens e opera com grau de recuperação de 70%. O sistema produz 5.040 m³/d de água para reúso na refinaria e a corrente de concentrado é tratada pelo sistema de GAC (carvão ativado granular) antes de ser descartada no oceano.

- Petroquímica CAPCO:

A planta de PTA (Ácido Tereftálico Purificado), localizada em Taiwan, utiliza cerca de 48.000 m³/d de água em seus processos e alimentação de caldeira, gerando cerca de 20.000 m³/d de efluente, que passam por tratamento para posterior descarga em um sistema central de gestão de efluentes industriais. Em 2000, a empresa instalou um sistema de UF/OI com capacidade de 9.000 m³/d, que opera com grau de recuperação de 73 a 75%.

Novos projetos de reuso estão sendo planejados, projetados ou construídos em diversos países. WONG (2012) lista alguns destes projetos.

- Refinaria CCRL, no Canadá: sistema de MBR com capacidade de 5.300 m³/d, a ser comissionada em 2012;

- Refinaria Shell Pearl Gas-to Liquid, no Qatar: sistema de UF/OI com capacidade de 33.000 m³/d;
- Refinaria Teneco, na Rússia: sistema de MBR/EDR/OI com capacidade de 100.900 m³/d, a ser comissionada em 2012;
- Refinaria Lukoil Volgograd, na Rússia: sistema de MBR com capacidade de 15.000 m³/d, a ser comissionada em 2013;
- Petroquímica CPC Lin Yuan, em Taiwan: sistema de MBR/OI com capacidade de 6.000 m³/d, a ser comissionada em 2012.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

3.3.1 Considerações iniciais

Existe uma contínua necessidade de desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e economicamente viáveis para a remoção de uma ampla variedade de contaminantes orgânicos tóxicos e de difícil degradação presentes em efluentes e mesmo em águas de captação para abastecimento humano.

Dentre as diversas alternativas, os processos oxidativos avançados (POAs) despontam como tecnologias promissoras no tratamento de poluentes orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes em matrizes aquosas, por apresentarem uma elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes. De acordo com BRITTO & RANGEL (2008), os POAs são aplicáveis a sistemas cuja concentração do poluente não é muito elevada (< 5,0 g/L) aos quais outros processos de abatimento são inviáveis técnica ou economicamente.

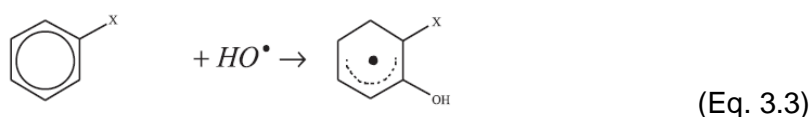
Os processos oxidativos avançados são caracterizados pela geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente reativas e não seletivas, em quantidade suficiente para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes no efluente, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, conforme exemplificado nas Equações 3.1 a 3.4. De acordo com SUBTIL *et al.* (2009) o tempo de meia vida desse radical é de, aproximadamente, 10 μs . Quanto maior a eficiência na geração desses radicais, maior será o poder oxidativo do sistema.

- Hidrocarbonetos alifáticos:



Os hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido.

- Compostos orgânicos insaturados e aromáticos:



Esses compostos, característicos pela presença da ligação π , reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos.

- Hidrocarbonetos halogenados:



No caso de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supracitados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica.

Os POAs podem promover a conversão de poluentes orgânicos em produtos menos tóxicos, levar a completa mineralização dos poluentes em CO_2 , água e compostos inorgânicos ou a decomposição parcial de poluentes não-biodegradáveis orgânicos, permitindo que sejam tratados biologicamente.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em dois grandes grupos: processos homogêneos e processos heterogêneos, conforme a Figura 3.6.

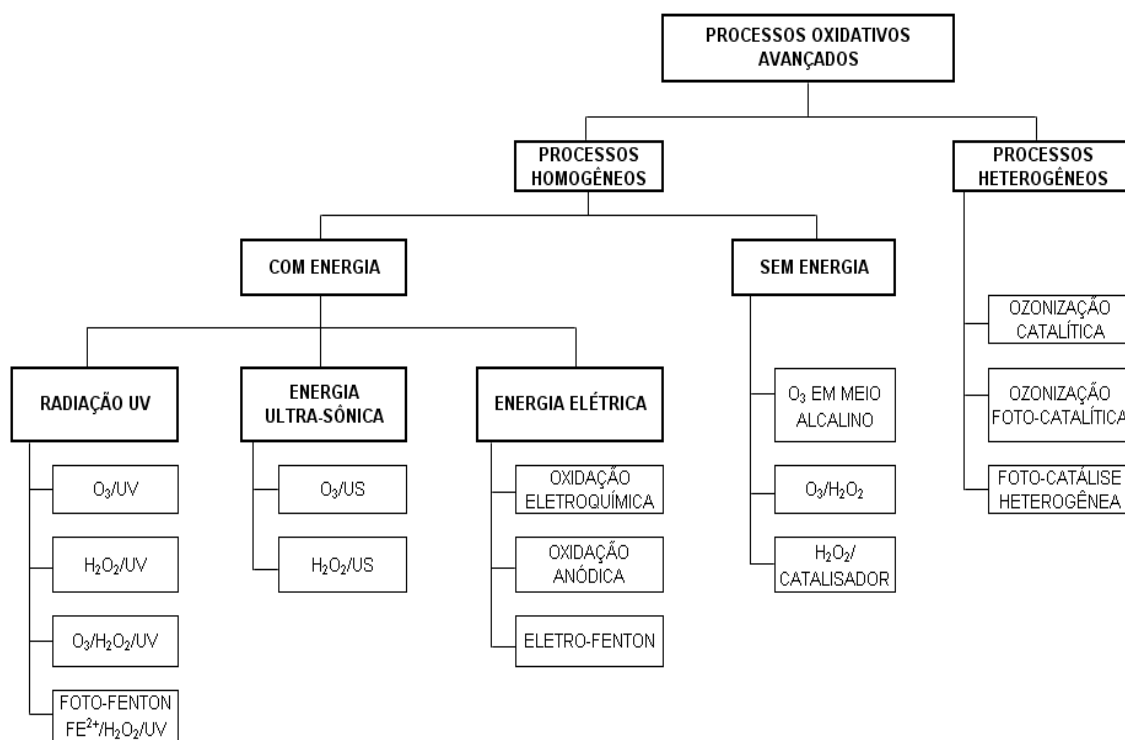


Figura 3.6 : Classificações dos Processos Oxidativos Avançados.
 Fonte: Adaptado de POYATOS *et al.*, 2010

Os processos de geração do radical hidroxila têm sido estudados por diversos autores, sendo normalmente utilizados: ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, radiação UV, dentre outros. A Tabela 3.8 apresenta alguns exemplos encontrados na literatura dos principais POAs aplicados em matrizes aquosas para a eliminação de diferentes compostos.

Tabela 3.8: Exemplos de POAs aplicados no tratamento de matrizes aquosas

POA	Condições operacionais	Matriz	Parâmetro analisado	Remoção (%)	Referência bibliográfica
UV	Lâmpada UV = 18 W, $t_r = 60$ min	Solução aquosa contendo Fenol	[Fenol]	10	POULOPOULO S <i>et al.</i> , 2006
O₃	[O ₃] = 10 mg/L, pH = 6,6 a 7,1, $t_r = 60$ min	Efluente secundário de refinaria de petróleo	[COT]	9	RIBEIRO, 2012
O₃/UV	[O ₃] = 10 mg/L, Lâmpada UV = 15 W, Fluxo = 1 L/min, pH = 7, $t_r = 30$ min	Efluente secundário de refinaria de petróleo	[COT]	10	SOUZA, 2010
H₂O₂/UV	[H ₂ O ₂] = 75 mg/L, Lâmpada UV = 15 W, pH = 3, $t_r = 90$ min	Efluente doméstico	[DQO]	94	YONAR <i>et al.</i> , 2006
	Lâmpada UV = 1600 W, Dose de UV = 4173 mW/cm ² , $t_r = 9$ h	Emulsão de óleo	[COT] [DQO]	94 76	SUBTIL <i>et al.</i> , 2009
	[H ₂ O ₂] = 8,8x10 ⁻⁴ M, Lâmpada UV = 10 W, pH = 9, $t_r = 20$ min	Água Ultrapura	[Pesticidas]	90	AYALA <i>et al.</i> , 2010
O₃/H₂O₂	[O ₃] = 35 mg/L, [H ₂ O ₂] = 0,01 M, Vazão = 40 L/h, pH = 7,8, $t_r = 120$ min	Efluente secundário de planta municipal	[DQO]	70	RIVAS <i>et al.</i> , 2009

O₃/H₂O₂/UV	[H ₂ O ₂] =200mg/L,[O ₃] =2 g/h, Lâmpada UV = 15 W, pH=3, t _r = 90 min	Efluente proveniente da indústria textil	[DQO]	99	AZBAR <i>et al.</i> , 2004
	1C:2H ₂ O ₂ , [O ₃] =6 g/h, Lâmpada UV = 55 W, t _r = 180 min	Efluente secundário de refinaria de petróleo	[COT] [ABS ₂₅₄]	80 93	RIBEIRO, 2012
Foto-fenton	[H ₂ O ₂] =100mg/L, [Fe ²⁺] =30 mg/L, Lâmpada UV = 15 W, pH=3, t _r = 120 min	Solução sintética contendo o composto tóxico 4-cloro-2- nitrofenol	[DQO]	90	SARITHA <i>et al.</i> , 2007
	[H ₂ O ₂] =1,5g/L, [Fe ²⁺] =0,5 g/L, Lâmpada UV = 6,2 W, pH=3, t _r = 45 min		[DQO] [SST]	79,6 96,6	JAMIL <i>et al.</i> , 2011

Os processos homogêneos combinados com radiação UV são geralmente empregados para a degradação de compostos que absorvem a radiação UV no intervalo correspondente do espectro (POYATOS *et al.*, 2010). Segundo STEPNOWSKIA *et al.* (2002), peróxido de hidrogênio é o oxidante químico mais usado em conjunto com luz UV ou sais ferrosos (Fenton) para favorecer a formação de radicais hidroxila.

Os POAs apresentam vantagens sobre os tratamentos convencionais (KUSIC *et al.*, 2006; YONAR *et al.*, 2006; POYATOS *et al.*, 2010), ao degradar uma ampla gama de contaminantes que não são removidos facilmente por tratamento biológico. Os radicais hidroxila apresentam valores elevados das constantes cinética de reação com compostos orgânicos, quando comparado com outros oxidantes, chegando a ser de um milhão a um bilhão de vezes mais rápidos. Outra vantagem, segundo DEZOTTI

(2008), é o fato de poderem levar à redução da produção de resíduos, ao destruir efetivamente os poluentes orgânicos e não simplesmente transferindo-os de fase.

De acordo com POYATOS *et al.* (2010), os processos oxidativos avançados são recomendados quando os componentes de águas residuais apresentam uma elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade.

Quatro possíveis tendências de aplicabilidade dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes são destacadas por SOUZA (2011), são elas:

- uso exclusivo de POA em efluentes recalcitrantes: em alguns casos são necessárias elevadas concentrações de oxidantes para que a eficiência desejada seja atingida;
- uso conjugado de POA seguido de tratamento biológico em efluentes ricos em compostos recalcitrantes: o pré-tratamento com POA promove um aumento da concentração de compostos biodegradáveis na matriz orgânica;
- uso do POA como tratamento terciário: após o tratamento biológico para remover o residual de compostos não eliminados no tratamento secundário;
- uso do POA entre dois processos biológicos: essa configuração de tratamento pode atingir uma elevada eficiência, pois o processo oxidativo além de eliminar o residual de compostos não removidos no primeiro tratamento biológico transformaria o material recalcitrante restante em compostos biodegradáveis, que seriam removidos no segundo tratamento biológico.

A escolha de um pré-tratamento adequado é fundamental para o sucesso da implantação dos processos oxidativos avançados, devendo este diminuir ao máximo sólidos em suspensão, os colóides e outros fatores limitantes.

Neste trabalho será enfatizado o processo oxidativo utilizando peróxido de hidrogênio e radiação UV.

3.3.2 Radiação UV

A radiação ultravioleta (UV) é um método de desinfecção exaustivamente estudado e utilizado, além de apresentar crescente aplicação como alternativa aos agentes químicos tradicionais no processo de desinfecção de água de abastecimento e efluentes. Ao contrário de outros desinfetantes, a radiação UV atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos nucleicos dos micro-organismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias (DANIEL, 2001).

A radiação UV é uma pequena porção da radiação eletromagnética total proveniente do sol. Está compreendida na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda do espectro eletromagnético, entre as faixas de raios X e a luz visível. A subdivisão da faixa de radiação UV entre os valores de comprimento de onda é apresentada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Faixa de comprimento de onda.
Fonte: INEMA, 2012.

Radiação	Faixa de comprimento de onda (nm)
UV vácuo	40 - 200
UV-C	200 - 280
UV-B	280 - 315
UV-A	315 - 400
Visível	400 - 780
Infravermelho	> 780

De acordo com BOLTON (1999) *apud* DANIEL (2001), o comprimento de onda de maior efeito germicida é o de 254 nm, compreendido na faixa do UV-C, onde as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão emitem a maior parte de sua radiação (>95%). A principal diferença entre a lâmpada germicida e a fluorescente, segundo SOUZA (2010), está no material de que são feitas. Enquanto a germicida é construída com quartzo, a fluorescente é feita a partir de vidro composto por uma camada interna de fósforo que converte luz UV em luz visível.

A fotólise refere-se à quebra de ligações químicas por meio da interação da luz com as moléculas, ou melhor, por meio da absorção de fótons. De forma geral, esse

fenômeno, está relacionado ao comprimento de onda emitido. Compostos que absorvem a radiação ultravioleta e apresentam alto rendimento quântico de fotólise são denominados de fotodegradáveis.

Segundo ANDREOZZI *et al.*(1999), processos baseados em luz podem ser severamente penalizados pela sua absorção por moléculas presentes no meio. Substratos orgânicos sofrem reações fotoquímicas como uma consequência da absorção de luz, porém, raramente estas transformações contribuem para a redução de COT. Neste sentido, a luz absorvida por moléculas orgânicas pode ser geralmente considerada como luz desperdiçada.

Algumas vantagens e desvantagens do processo de desinfecção por radiação ultravioleta são:

Vantagens:

- A radiação UV é efetiva para grande variedade de bactérias e vírus, usando-se doses relativamente pequenas;
- Mínimos riscos à saúde, pois a formação de sub-produtos é muito pequena;
- Não gera concentração residual (como o cloro), a qual poderia reagir com substâncias orgânicas;
- Segurança e aceitação dos operadores e do público (nenhum produto químico tóxico é transportado, armazenado ou manuseado);
- Simplicidade e baixos custos de operação e manutenção;
- Pouco tempo de contato, conseqüentemente, não requer grandes tanques de contato (são alcançadas doses efetivas de desinfecção em poucos segundos, comparado ao período de 10 a 60 minutos de outras tecnologias de desinfecção).

Desvantagens:

- Necessidade de correção de possíveis alterações provocadas ao DNA dos micro-organismos, caso dose subletal seja empregada;

- A matéria dissolvida ou em suspensão reduz a intensidade de radiação quando esta atravessa a lâmina líquida;
- Não apresenta efeito residual na água tratada, sendo necessário programa preventivo para controle de formação de biofilmes nos tubos.

Devido à propriedade de dissociar moléculas, a radiação ultravioleta é empregada em diversos estudos, embora os resultados obtidos apresentem baixa eficiência de mineralização da matéria orgânica (SOUZA, 2011). Sua combinação com peróxido de hidrogênio, ozônio, a aplicação em fotocatalise, dentre outros, potencializa a geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a oxidação da matéria orgânica.

3.3.3 Fotólise do Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂/UV)

A combinação do mecanismo de oxidação por peróxido de hidrogênio com o mecanismo de radiação UV promove melhora significativa no poder de degradação do sistema, quando comparada aos processos individualmente. Segundo LITTER (2005) *apud* LUBTIL *et al.* (2009), o processo combinado H₂O₂/UV é o mais antigo dentre os vários processos oxidativos avançados.

Na Tabela 3.10, que apresenta o potencial de oxidação de diferentes agentes oxidantes, é possível observar-se o maior poder de oxidação do radical hidroxila em relação aos demais oxidantes comumente usados, sendo superado apenas pelo flúor.

Tabela 3.10: Potencial de oxidação.

Fonte: Adaptado de LOBO & RIED (2008) *apud* SOUZA (2010)

CompostoOxidante	Potencial deOxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,79
Radical perhidróxido (HO ₂ •)	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,27
Oxigênio (O ₂)	1,23

O sistema H_2O_2/UV tem se mostrado eficiente na degradação de diversos poluentes, podendo-se destacar aplicações bem sucedidas para o tratamento de:

- Compostos orgânicos:

O processo com H_2O_2/UV , segundo VILHUNUN *et al.* (2010), se mostrou eficiente na remoção dos poluentes específicos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e 1,2-dicloroetano (1,2-DCE), e também de COT e UV_{254} , atingindo altas remoções de COT e UV_{254} e 1,2-DCE (> 70%) para valores iniciais baixos de contaminantes.

- Compostos nitroaromaticos:

SARITHA *et al.* (2007) observaram uma maior degradação dos compostos em pH próximo de 7. A concentração inicial de H_2O_2 também influenciou na degradação, atingindo um ponto máximo de 75% para 200mg/L do reagente. A remoção máxima alcança de DQO foi de 50%.

- Fenol:

KUSIC *et al.* (2006) estudaram a remoção de fenol presente em águas residuais, obtendo ao final do estudo uma remoção de 99,4% do composto após uma hora de tratamento para uma concentração inicial de H_2O_2 de 90 mM. A eficiência na decomposição do composto não foi afetada para valores de pH abaixo de 9.

O estudo realizado por POULOPOULOS *et al.* (2006) mostrou que, embora o fenol tenha sido eficientemente eliminado pelo processo H_2O_2/UV , baixas taxas de mineralização total foram observadas, indicando a resistência ao ataque de radicais hidroxilados ácidos orgânicos intermediários formados. Em 30 minutos de reação, 100 % do fenol foi oxidado, para uma concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 0,024 M.

- Efluentes de refinarias de petróleo:

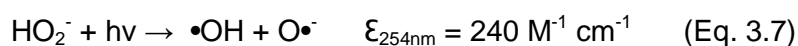
A degradação de compostos orgânicos encontrados em efluentes de refinarias, na presença de baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, foi estudada por Stepnowski *et al.* (2002).

- Pesticidas:

A eficiência do processo oxidativo na degradação de pesticidas (bromoxinil e trifluralina) foi avaliada por CHELME-AYALA *et al.* (2010). Para uma concentração inicial H_2O_2 de $8,8 \times 10^{-4}$ M, obteve-se remoções de 90% para os compostos. A degradação da trifluralina não foi influenciada pelo pH, enquanto o bromoxinil apresentou melhores resultados em pH igual a 9.

No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, os radicais hidroxila são gerados pela fotólise do H_2O_2 , sendo formados principalmente pela radiação UV na faixa de 200-280nm (VILHUNUN *et al.*, 2010). O mecanismo de formação do radical é apresentado pelas Equações 3.5 a 3.8.

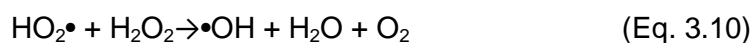
Reações de iniciação:

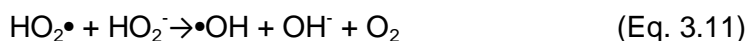


Na Equação 3.5, o peróxido de hidrogênio sofre fotólise promovendo a geração de dois radicais hidroxila. Adicionalmente, a forma ionizada do peróxido de hidrogênio (HO_2^-) também absorve no comprimento de onda de 245 nm, se decompondo para formar um radical $\cdot\text{OH}$ e um ânion radical $\text{O}^{\cdot-}$, que também pode produzir outro radical hidroxila com a H_2O . Em condições normais, ou seja, com pH na faixa de 5-10 e na temperatura ambiente, a oxidação direta pelo peróxido de hidrogênio é insignificante (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

As reações de propagação estão representadas nas Equações 3.9 a 3.11.

Reações de propagação:





A etapa de terminação inclui basicamente a recombinação radical – radical, como mostram as Equações 3.12 e 3.13.

Reações de terminação:



A combinação do peróxido de hidrogênio com radiação UV, segundo GOTTSCHALK *et al.* (2010), é o método mais direto para geração do radical hidroxila, no qual 100% do peróxido é transformado em radical HO•.

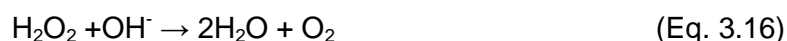
Uma limitação do processo H₂O₂/UV citada por diversos autores (TUHKANEN, 2004 *apud* SOUZA, 2011; MELO *et al.*, 2009; SUBTIL *et al.*, 2009; GOTTSCHALK *et al.*, 2010) é o reduzido valor de coeficiente de extinção molar - capacidade que um mol de substância tem de absorver luz a um dado comprimento de onda - do peróxido no comprimento de onda de 254 nm (19,6 M⁻¹s⁻¹), levando à necessidade de aplicação de altas concentrações de oxidante para aumentar sua exposição aos fótons incidentes e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila. Apesar das lâmpadas UV de baixa pressão serem as mais utilizadas nos processos de H₂O₂/UV por terem pico de emissão de 254 nm, as lâmpadas de média pressão são as mais indicadas (SUBTIL *et al.*, 2009; SOUZA, 2011), por atuarem em uma faixa de comprimento de onda, que cobre a máxima absorvância do peróxido, em 220 nm. MELO *et al.* (2009) citam o uso de lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio, as quais emitem na faixa entre 210 e 240 nm, como uma alternativa para aumentar a eficiência do processo, apesar de implicar, diretamente no aumento dos custos do processo.

A partir da análise de diversos estudos foi possível observar a significativa influência do pH e da concentração inicial do peróxido na degradação dos compostos. De acordo com ANDREOZZI *et al.* (1999), a fotólise do H₂O₂ aquoso depende do pH e aumenta à medida que condições mais alcalinas são utilizadas devido ao alto coeficiente de absorvância molar do ânion HO₂⁻ (Equação 3.7). No entanto, em soluções com pH alto existe a possibilidade de o radical hidroxila ser “sequestrado” por carbonatos e bicarbonatos, os quais são menos reativos que o radical HO•, reduzindo

assim a eficiência de oxidação. As reações de sequestro são mostradas nas Equações 3.14 e 3.15.



DEZOTTI (2008), relata que em pH alcalino também pode ocorrer a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (Equação 3.16), devendo-se, portanto, atentar para o pH do meio reacional.



Buscando evitar as interferências supra citadas, as reações de fotólise do H_2O_2 são preferencialmente realizadas em baixo pH, sendo relatados melhores resultados de degradação em soluções com pH em torno de 3.

Com relação à concentração inicial de peróxido, para cada sistema existe um valor ideal. De modo geral, embora a degradação aumente linearmente com a concentração de peróxido, seu excesso pode causar o efeito inverso, levando a uma menor eficiência do processo de oxidação. Isto ocorre porque o radical $\text{HO}\bullet$ formado reage de forma eficiente com o H_2O_2 (Equação 3.9), produzindo o radical menos reativo $\text{HO}_2\bullet$ e levando à diminuição da quantidade de radicais na solução. Além disso, a dosagem de H_2O_2 em excesso leva à alta concentração residual de H_2O_2 , necessitando de sua remoção ou limitando a reutilização ou opções para a descarte do efluente tratado.

A concentração inicial de contaminantes presentes no efluente a ser tratado é outro fator importante e que deve ser levado em conta. Segundo ANDREOZZI *et al.* (1999), em concentrações iniciais muito elevadas de contaminantes o processo não é recomendado, pois a radiação será preferencialmente absorvida pelos poluentes, em relação ao H_2O_2 para a formação de $\bullet\text{OH}$. Conseqüentemente, a eficiência do processo oxidativo será reduzida.

SOUZA (2010) relata que um aumento na taxa de mineralização foi observado por alguns autores, quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado gradativamente, ao invés de ser todo adicionado no início da reação. A captura do radical hidroxila pelo H_2O_2 , mesmo em condições ótimas, e a competição entre intermediários e poluente alvo pelo radical, podem ser a causa deste comportamento.

Abaixo são apresentadas algumas vantagens e desvantagens do processo H_2O_2/UV .

Vantagens:

- Solubilidade do H_2O_2 em água;
- Geração de dois radicais $HO\bullet$ por molécula de H_2O_2 fotolisada;
- Estabilidade térmica;
- Procedimentos operacionais simples;
- Inexistência de problemas de transferência de massa.

Desvantagens:

- Custo do processo;
- H_2O_2 funciona como um “sequestrador” de radicais hidroxilas;
- Taxa de oxidação química do poluente limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila.

Uma vez que nesse processo o único composto químico adicionado é o peróxido de hidrogênio, os efluentes tratados podem ser realimentados em diferentes pontos de demanda de água nas instalações industriais sem restrições adicionais, desde que os parâmetros da qualidade sejam atendidos. Segundo ANDREOZZI *et al.* (1999), é apropriado que, por não requererem equipamentos caros ou habilidades especiais de operação, tratamentos com H_2O_2/UV sejam utilizados “on-site” em pequenas instalações industriais cujos reduzidos volumes de efluentes não justifiquem a adoção de outros tipos de processos ou que sejam distantes dos centros de tratamento.

A utilização de H_2O_2/UV como pré-tratamento para a etapa biológica de um efluente de refinaria de petróleo foi estudada por STEPNOWSKIA *et al.* (2002). O processo apresentou alta eficiência de degradação para os contaminantes estudados - hidrocarbonetos de petróleo, diclorometano, dicloroetano e t-butilmetileter. A radiação da lâmpada UV, apesar de acelerar o processo de degradação, não foi essencial na degradação.

3.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

3.4.1 Considerações Iniciais

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais é considerado relativamente recente (HABERT *et al.*, 2006). Essas tecnologias tiveram grande progresso durante o século XX, sendo rapidamente espalhadas pelo mundo. Segundo LI *et al.* (2008), no século XXI, as tecnologias de membranas se expandirão ainda mais.

Os processos de separação com membranas têm se destacado como alternativas bastante promissoras aos processos clássicos de separação, uma vez que oferecem diversas vantagens. RAVANCHI *et al.* (2009) listam algumas dessas vantagens, algumas das quais são descritas a seguir :

- O processo de separação ocorre sem mudança de fase.
- Requerem a utilização de materiais relativamente simples e não nocivos.
- A recuperação de componente de um fluxo principal pode ser feita sem substanciais custos adicionais de energia.
- Em comparação com as técnicas convencionais de separação, os processos com membranas são simples e podem ser de fácil operação e baixo custo de manutenção.
- O desenvolvimento de novos materiais para a fabricação de membranas, como polimérica orgânica, híbrido orgânico-inorgânico e inorgânicos irá expandir o uso da tecnologia em novos campos de aplicações na indústria petroquímica.
- Os módulos podem ser adicionados e otimizados em um desenho do processo para alcançar a separação desejada.
- Seus sistemas têm um baixo custo de capital, tamanho compacto, configuração modular, e baixo consumo de energia específica, o que reduz o custo.
- É um processo limpo e requer filtração simples e barata.
- O processo é contínuo e as membranas não requerem a regeneração, ao contrário da adsorção ou dos processos de absorção, que requerem

um passo de regeneração que conduz à utilização de dois leitos sólidos ou uma unidade de regeneração solvente.

De acordo com KOO *et al.* (2011), atualmente, o tratamento utilizando membrana, em particular a OI, parece ser uma das tecnologias mais utilizadas em sistemas de tratamento de efluentes, devido à consistente qualidade do permeado e taxa de recuperação consideravelmente alta.

3.4.2 Fundamentos do Processo de Separação com Membranas

Os processos de separação com membranas (PSM) utilizam membranas semipermeáveis buscando a purificação, separação ou concentração de soluções diluídas. As membranas atuam como barreiras seletivas ao transporte separando a corrente de alimentação em duas novas correntes: concentrado e permeado, como pode ser observado na Figura 3.7.

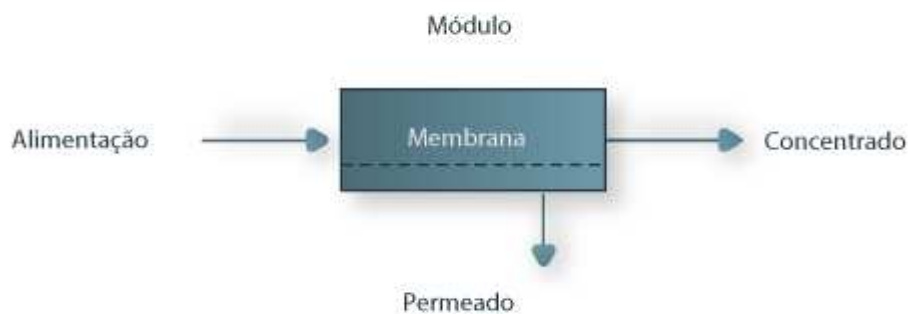


Figura3.7: Representação esquemática do processo de separação com membrana

Os PSM podem reter variados tamanhos de partículas utilizando diferentes tipos de membranas como, por exemplo, membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI).

O desempenho ou eficiência de uma membrana pode ser determinado em função de dois parâmetros: seletividade e fluxo permeado. A membrana é seletiva em relação a uma ou mais espécies, sendo que algumas espécies permeiam preferencialmente pela membrana em relação às outras.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (HABERT *et al.*, 2006).

A Tabela 3.11 apresenta os principais processos de separação por membranas, suas respectivas forças motrizes e alguns exemplos de aplicações.

Tabela 3.11: Principais processos de separação por membranas
Fonte: Adaptado de HABERT *et al.* (2006)

Processo	Força Motriz	Material Retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5-2 atm)	Material em suspensão, bactérias. MM > 500.000 (0,01 μ m)	- Esterilização bacteriana; - Clarificação de vinhos e cervejas; - Concentração de células; - Oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7 atm)	Colóides, macromoléculas. MM > 5.000	- Fracionamento e concentração de proteínas; - Recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25 atm)	Moléculas de peso molecular médio. 500 < MM < 2.000	- Purificação de enzimas; - Bioreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15-80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinização de águas; - Concentração de suco de frutas; - Desmineralização de águas.
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de MM > 500.000	- Hemodiálise; rim artificial; - Recuperação de NaOH.
Eletrodíálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	- Concentração de soluções salinas; - Purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	- Recuperação de hidrogênio; - Separação de CO ₂ e CH ₄ ; - Fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	- Desidratação de álcoois; - Eliminação de VOC da água.

Segundo HABERT *et al.* (2006), as membranas utilizadas nos processos de osmose inversa não apresentam poros nem escoamento convectivo e a separação ocorre por meio do mecanismo de sorção-difusão.

Diferentes materiais podem ser empregados na fabricação das membranas, segundo SILVA (2005) *apud* DIAS (2011), tais como: polímeros, cerâmicas, carbono, metais, óxidos metálicos, vidros, podendo estas serem ainda naturais ou sintéticas. As membranas poliméricas estão dentre as mais utilizadas, que, devido a sua versatilidade, apresentam uma ampla gama de aplicações. De acordo com SANTOYO (2003), diversos autores descreveram o uso de membranas de acetato de celulose e poliamida na osmose inversa para reduzir sais de sulfato e amônio.

3.4.2.1 Transporte de massa em membranas

A propriedade mais importante das membranas é a sua capacidade de controlar a taxa de permeação de espécies diferentes (BAKER, 2004). Os dois modelos utilizados para descrever o mecanismo de permeação estão ilustrados na Figura 3.8.

No modelo de escoamento convectivo, as espécies permeantes são transportadas na fase fluida através dos pequenos poros da membrana. A separação das espécies ocorre por diferença de tamanho das substâncias presentes na alimentação.

No modelo de sorção-difusão é necessário que ao menos uma das espécies presentes tenha afinidade química com a membrana. Numa primeira etapa, as espécies permeantes são solubilizadas no material que compõe a membrana e, em seguida, difundem-se através de sua espessura movidas por um gradiente de concentração até a etapa de dessorção para o lado do permeado. Os permeantes são separados, então, devido às diferenças nas solubilidades dos materiais na membrana e às diferenças nas taxas de difusão dos materiais através da membrana. A velocidade de permeação de cada espécie dependerá de sua afinidade com o material da membrana.

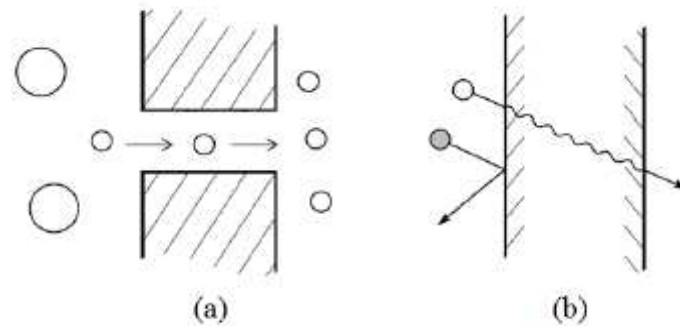


Figura 3.8: Modelos de transporte de massa em membranas. (a) Convectivo e (b) Sorção-difusão

Fonte: Adaptado de BAKER (2004)

De acordo com BAKER (2004), a diferença entre os mecanismos descritos acima encontra-se no tamanho relativo e permanência dos poros. Para as membranas em que o transporte é descrito pelo modelo de solução-difusão, os “poros” na membrana são pequenos espaços entre as cadeias de polímero causados pelo movimento térmico das moléculas do polímero que aparecem e desaparecem de acordo como movimento dos permeantes que atravessam a membrana. Por outro lado, para uma membrana em que o transporte é descrito pelo modelo convectivo, os poros são relativamente grandes e fixos, não mudam de posição ou volume no tempo devido ao movimento permeante, e estão ligados uns aos outros.

3.4.3 Osmose Inversa

3.4.3.1 Considerações Iniciais

Antes que a osmose inversa seja descrita, uma breve explicação do processo de osmose é apresentada.

Osmose é a passagem do solvente de uma solução mais diluída (hipotônica) para outra com maior concentração (hipertônica), através de uma membrana semipermeável que permite a passagem do solvente, mas não a do soluto, Figura 3.9 (a). Esse movimento ocorre devido à queda no potencial químico do solvente na solução, causada pela presença do soluto, provocando um gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana.

O processo de transferência de solvente é finalizado quando os dois meios atingem a mesma concentração de soluto (isotônico), Figura 3.9 (b). Neste caso não

há mais força motriz para o transporte de solvente no sentido solução diluída para solução concentrada. É estabelecido, então, o equilíbrio osmótico, sendo a diferença de pressão entre os dois lados da membrana definida como a diferença de pressão osmótica, $\Delta\pi$, entre as duas soluções.

Quando uma pressão maior que a pressão osmótica ($\Delta P > \Delta\pi$) for aplicada à solução concentrada, o potencial químico do solvente na solução mais concentrada será maior do que o potencial químico do solvente na solução mais diluída. O solvente passa a escoar da solução mais concentrada para o lado da solução mais diluída, caracterizando, então, a inversão no sentido do fluxo osmótico. Esse fenômeno é definido como Osmose Inversa (OI) e está representado na Figura 3.9 (c).

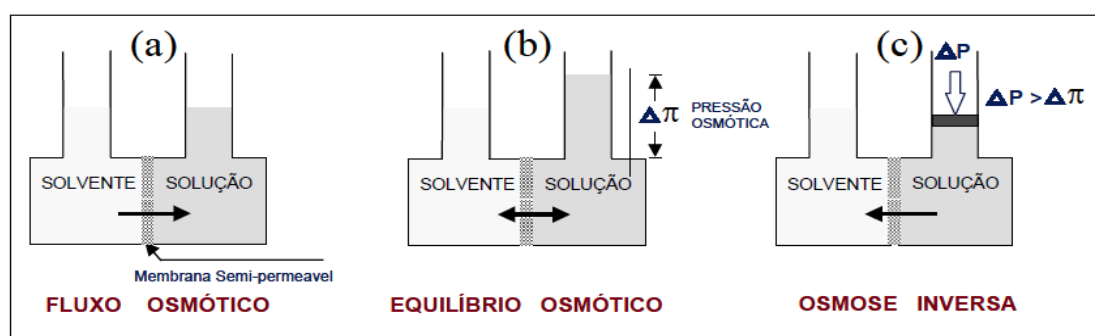


Figura 3.9: (a) Representação esquemática do fluxo osmótico, (b) Equilíbrio osmótico e (c) Osmose inversa.

Fonte: Adaptado de HABERT *et al.* (2006)

A osmose inversa é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. Conforme mencionado acima, o nome do processo se deve ao fato de o fluxo permeado ser no sentido inverso do fluxo osmótico normal.

As membranas de osmose inversa são mais fechadas – densas -, o que provoca maior resistência à permeação e requer pressões operacionais mais elevadas para vencer a pressão osmótica. Para o bom desempenho dessas membranas, segundo SILVA (2010), é desejável que apresentem as seguintes características:

- Resistência térmica: quando polímeros são submetidos a variações de temperatura sua mobilidade segmental é afetada e, como consequência, haverá uma maior passagem de substâncias indesejáveis acarretando em perda de seletividade;

- Resistência química: membranas de osmose inversa são suscetíveis a ataques químicos de substâncias oxidantes, como as originadas pelo cloro livre (Cl^-) que podem degradar as membranas, causar perda de seletividade e aumento da frequência de reposição;
- Resistência mecânica: como membranas de osmose inversa são submetidas a grandes diferenças de pressão a estabilidade mecânica é requerida para que não haja rupturas e/ou fissuras.

As membranas de OI podem ser utilizadas nos processos de dessalinização de água, produção de água ultrapura, tratamento de efluentes industriais e águas de processo, dentre outras aplicações. Segundo INTO *et al.* (2004), a maioria das plantas comerciais de OI são usadas para a dessalinização da água do mar e água salobra, enquanto o número de plantas para tratamento de águas residuais municipais e industriais para reutilização ainda é limitado.

As operações com membrana têm apresentado melhorias em seu desempenho, chegando a ser 10 vezes mais eficientes na dessalinização de água do que as operações térmicas, mostrando ser uma estratégia bem sucedida em regiões que sofrem com a de escassez de água doce (QUEVEDO *et al.*, 2011 e BERNARDO & DRIOLI, 2010).

Essa tecnologia tem se mostrado útil no tratamento de diversos efluentes, incluindo os de petróleo e petroquímica (SANTOYO *et al.*, 2003). De acordo com NORBERG *et al.* (2007) *apud* SOUZA (2010), as novas gerações de membranas de OI que operam com baixa pressão poderiam reduzir significativamente a pressão de operação e os custos, e ainda continuar produzindo um permeado de igual qualidade.

O tratamento com osmose inversa é bastante eficiente na remoção de sais dissolvidos, mas apresenta graves limitações quando se trata da remoção de produtos orgânicos presentes em efluentes químicos industriais. SANTOYO *et al.* (2003) relatam que relativamente pouco se sabe sobre o efeito da OI na remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular, embora alguns estudos tenham demonstrado que a rejeição pode ser muito baixa, dependendo do peso molecular, polaridade, estrutura da molécula e das propriedades físico-químicas do membrana. A eficiência dos sistemas de osmose inversa na remoção de compostos nitrogenados, segundo KOYUNCU *et al.* (2001), varia de 60-90%.

Ainda segundo SANTOYO *et al.* (2003), para serem tratados pelo processo de OI, os compostos orgânicos de baixo peso molecular, devem ser oxidados para produtos facilmente ionizáveis, como ácidos carboxílicos, por exemplo. O estudo em questão utilizou o processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como um pré-tratamento da OI, buscando reduzir a concentração de matéria orgânica do efluente, permitindo, assim, um resultado mais eficiente do processo de osmose inversa.

3.4.3.2 Fundamentos da Osmose Inversa

No processo de osmose inversa o transporte da água e moléculas ocorre por meio da difusão através da estrutura do material constituinte da membrana. Esse transporte segue o modelo conhecido como sorção-difusão onde, as espécies permeantes são solubilizadas no material que compõem a membrana e, em seguida, difundem-se através de sua espessura movidas por um gradiente de potencial químico até a etapa de desorção para o lado do permeado. O transporte do solvente na membrana de OI pode ser descrito pela Equação 17.

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde, J é o fluxo permeado, L_p é a permeabilidade hidráulica, ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e Δπ é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

Diferentes fenômenos podem afetar o fluxo de permeado, causando sua queda e, conseqüentemente, reduzindo o seu desempenho.

Outro parâmetro utilizado na avaliação da membrana é a seletividade, que pode ser expressa em termos da rejeição ao soluto, conforme Equação 18.

$$R (\%) = [1 - C_p/C_A] \cdot 100 \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde R é a rejeição do soluto e C_p e C_A correspondem às concentrações do soluto no permeado e na alimentação, respectivamente.

RAUTENBACH & ALBRECHT (1989) *apud* BAKER (2004) propuseram algumas diretrizes gerais para a seletividade da membrana, conforme a seguir:

- Íons multivalentes são melhor retidos do que os íons monovalentes. Em geral, a ordem de rejeição de íons por membranas de osmose inversa é:

- Para cátions: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$

- Para ânions: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{F}^-$

- Gases dissolvidos, tais como amônia, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, oxigênio, cloro e sulfureto de hidrogênio sempre permeiam bem.
- Rejeição de ácidos fracos e bases é altamente dependente do pH. Quando o ácido ou base estão na forma ionizada a rejeição será alta, mas na forma não ionizada a rejeição será baixa.
- Rejeição de solutos orgânicos neutros geralmente aumentam com o peso molecular (ou diâmetro) do soluto. Componentes com massas moleculares acima de 100 são bem rejeitados por todas as membranas de osmose reversa.
- Coeficientes de rejeição negativos, isto é, uma maior concentração de soluto no permeado do que na alimentação são ocasionalmente observados, por exemplo, para fenol e benzeno com membranas de acetato de celulose.

O grau de recuperação (GR) é definido como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expresso em termos de porcentagem (Equação 19). Este parâmetro é utilizado para definir a eficiência de operação de um sistema e está relacionado ao potencial de formação de incrustações.

$$\text{GR}(\%) = Q_P/Q_A \cdot 100 \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde Q_P é a vazão de permeado e Q_A é a vazão da alimentação.

Quanto maior for o grau de recuperação, maior será a concentração dos solutos rejeitados pela membrana na corrente do concentrado, aumentando o potencial para a formação de incrustações. Segundo COSTA (2009), as pequenas unidades de OI trabalham com uma recuperação de 30% ou ainda menor. As plantas de dessalinização mais modernas são projetadas para operar com recuperação de 50% e as unidades de tratamento de águas salobras trabalham com graus de recuperação de até 80%.

3.4.3.3 Fatores que afetam a eficiência da OI

Diferentes fatores podem contribuir para a redução da eficiência de operação do processo de osmose inversa, tais como: polarização de concentração, incrustações e bioincrustações.

3.4.3.3.1 Polarização de Concentração

A permeação seletiva de um ou mais componentes pela membrana leva a um aumento da concentração dos solutos rejeitados próximo à interface entre a membrana e a solução, decorrente do fluxo convectivo do soluto em direção à superfície da membrana. Esse acúmulo de soluto provoca o aumento da pressão osmótica próximo à superfície da membrana, reduzindo a força motriz responsável pela separação e, conseqüentemente, o fluxo de permeado. Esse fenômeno é chamado de polarização de concentração e está representado na Figura 3.10, onde JC é fluxo convectivo em direção à membrana, JC_p é o fluxo do soluto através da membrana, $D \frac{dC}{dx}$ é fluxo difusivo da membrana para o seio da solução e C_b e C_m correspondem às concentrações no seio da alimentação e na superfície da membrana, respectivamente.

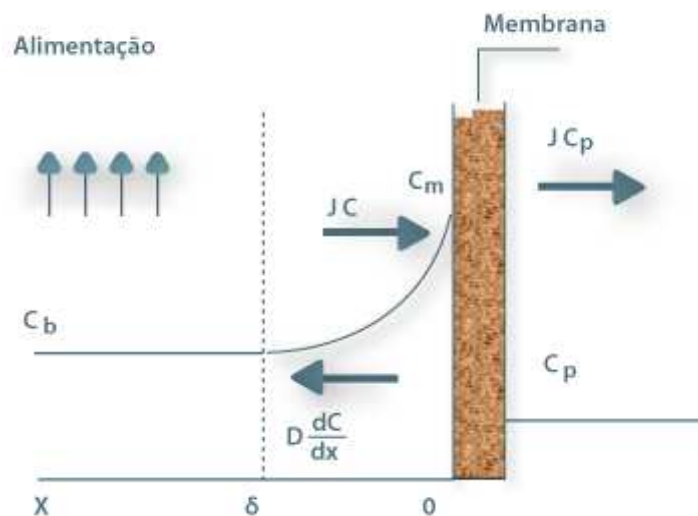


Figura 3.10: Fenômeno de polarização de concentração.

Fonte: Adaptado de MULDER (1991)

É um fenômeno de natureza reversível, porém, caso tenha forte intensidade, pode provocar outros efeitos irreversíveis como incrustações e bioincrustações. Os principais problemas decorrentes da polarização de concentração são:

- Queda do fluxo de permeado devido ao aumento da pressão osmótica na superfície da membrana;
- Perda de seletividade devido à passagem de soluto através da membrana;
- Precipitação de soluto ou formação de gel na superfície da membrana se a concentração do soluto exceder o limite de solubilidade;
- Riscos de alteração na composição inicial da membrana, devido à alta concentração de soluto na interface da membrana;
- Mudança da característica de separação da membrana ocasionada pela deposição de soluto na sua superfície;
- Favorecimento de incrustações por deposição.

A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todo processo de separação com membrana e, segundo BAKER (2004), o aumento do fluxo e seletividade da membrana aumenta exponencialmente a polarização de concentração.

3.4.3.3.2 Incrustações

As incrustações, também conhecidas como “fouling”, são as principais causas da queda do fluxo de permeado e perda da qualidade do produto em processos de osmose inversa. Para MALAEB & AYOUB (2011), a incrustação é causada por entupimento dos poros ou adsorção de solutos sobre a superfície da membrana.

Esses fenômenos indesejáveis são responsáveis pelo aumento do custo de operação do sistema, que devido à necessidade de operar com pressões mais elevadas, tornam os intervalos entre as limpezas químicas menores e reduzem significativamente o tempo de vida da membrana. Segundo MARTIN *et al.* (2011), mais de 50% do custo total de operação de uma planta de OI é devido à incrustação. Sua causa e prevenção dependem das características químicas, físicas e biológicas da alimentação, do tipo de membrana e das condições hidrodinâmicas do sistema.

A Figura 3.11 mostra o comportamento do fluxo de permeado com o tempo em função dos fenômenos de polarização de concentração e incrustação.

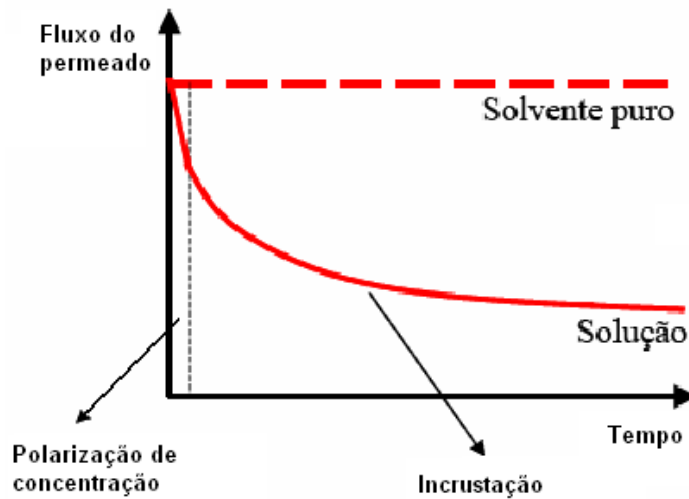


Figura 3.11: Queda no fluxo permeado causada pela polarização de concentração e pela formação de incrustações
 Fonte: Adaptado de BORGES (2009)

É possível observar que, a polarização de concentração provoca uma queda brusca no fluxo de permeado, sendo estabilizada em minutos. Diferentemente, o fenômeno de incrustação causa uma queda contínua do fluxo de permeado, podendo a estabilização do fluxo de permeado demorar horas ou até dias. Outra diferença importante citada por RIBEIRO (2012) é que a polarização de concentração é um processo totalmente reversível, necessitando apenas da lavagem da membrana, enquanto os danos causados pelas incrustações são total ou parcialmente irreversíveis.

A utilização de um pré-tratamento da água de alimentação é necessária para minimizar as incrustações, evitar a obstrução da membrana e prolongar sua vida útil, assim como a realização de limpeza regular para lidar com qualquer incrustação que ainda possa ocorrer (BAKER, 2004; MALAEB & AYOUB, 2011). Vários estudos mostraram que a lisura de superfície e hidroflicidade de membranas reduzem a sua vulnerabilidade à contaminação (MALAEB & AYOUB, 2011).

As incrustações das membranas podem ser divididas em quatro categorias principais: incrustação por deposição, pela precipitação de sais inorgânicos, incrustação de matéria orgânica e incrustação biológica ou bioincrustação; podendo mais de uma ocorrer no mesmo sistema.

Os três primeiros tipos de incrustações podem ser, em grande parte, reduzidos apenas com o uso de um pré-tratamento, porém, o mesmo não ocorre para a bioincrustação, devido a deposição de células microbianas. As células sobreviventes

ao pré-tratamento, mesmo que em quantidades muito pequenas, aderem-se à superfície da membrana e se multiplicam devido à presença de substâncias biodegradáveis dissolvidas na fase aquosa.

As incrustações por deposição são formadas pela presença de materiais particulados, tais como colóides, moléculas orgânicas, produtos de corrosão, hidróxido de ferro, algas e partículas finas que se acumulam na superfície da membrana. Estes materiais podem causar entupimentos, sendo irreversíveis em alguns casos.

As incrustações por precipitação ocorrem quando a concentração de sais presentes na alimentação atinge o limite de solubilidade fazendo com que os mesmos precipitem. A polarização de concentração intensifica esse efeito próximo à superfície da membrana. Segundo BAKER (2004), os sais mais comuns de precipitar, em ordem de importância são: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, complexos de sílica, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e fosfato de cálcio.

Além dos sais, a sílica, também pode precipitar na superfície da membrana. A sílica e os silicatos são difíceis de serem removidos. BYRNE (2002) *apud* COSTA (2009) cita que soluções de bifluoreto de amônio, embora considerados muito perigosos, podem ser eficientes na limpeza, quando a incrustação não for severa.

As bioincrustações, também denominadas de *biofouling*, são causadas por micro-organismos presentes no efluente, que se acumulam e desenvolvem na superfície da membrana e canais de escoamento, promovendo a formação de um biofilme. Este fenômeno, de acordo com MARTIN *et al.* (2011), tem ocorrido extensivamente em membranas de osmose inversa, mesmo após significativo pré-tratamento da corrente de alimentação e da adição de desinfetantes.

O biofilme formado na membrana aumenta a resistência ao transporte, pois atua como uma segunda membrana, participando do processo de separação. No biofilme, a transferência de massa por difusão prevalece sobre a convecção, levando ao aumento da polarização de concentração e, conseqüentemente, a problemas com incrustações (FLEMMING, 1997 *apud* COSTA, 2009). Outro problema que pode ocorrer é a biodegradação da membrana, pois os micro-organismos podem produzir subprodutos ácidos que se concentram na superfície da membrana e podem causar sua degradação. Segundo HABERT *et al.* (2006), as bioincrustações são as principais razões para o declínio do fluxo permeado em processos de separação com membranas.

De acordo com COSTA (2009), diversos efeitos prejudiciais aos sistemas de osmose inversa podem ocorrer devido à presença de bioincrustação:

- Aumento da resistência da membrana devido à presença do biofilme, o que causa o decréscimo da produção de permeado, aumento do consumo de energia e aumento da diferença de pressão;
- Formação de uma camada gel entre a membrana e a fase aquosa;
- Queda do fluxo devido à formação de um filme de baixa permeabilidade na superfície da membrana;
- Aumento da perda de carga nos módulos de permeação e aumento da pressão de alimentação;
- Biodegradação da membrana, pois os microrganismos podem produzir subprodutos ácidos que irão se concentrar na superfície da membrana e causar degradação;
- Queda da rejeição: pela redução dos efeitos convectivos, o biofilme aumenta o acúmulo de íons dissolvidos na superfície da membrana, aumentando, com isso, a polarização de concentração. Conseqüentemente, há o aumento da passagem de sais através da membrana, reduzindo a qualidade do permeado;

A prevenção e o controle da formação de bioincrustações podem ser feitos através da redução da concentração dos micro-organismos presentes na corrente de alimentação e/ou redução da concentração dos seus nutrientes, por meio do pré-tratamento, ou ainda através de um programa de limpeza das membranas (COSTA, 2009). A remoção do biofilme não é um procedimento fácil, pois os exopolímeros têm função de fixar e proteger os micro-organismos contra a ação hidrodinâmica e aos ataques de biocidas. Por esse motivo, o uso de um pré-tratamento e limpezas químicas mais frequentes são de suma importância e se tornam indispensáveis para prevenir a formação e crescimento de biofilmes.

3.4.3.4 Pré-tratamentos e limpezas

A formação de incrustações é inevitável na grande maioria dos processos com membranas, mas pode ser minimizada pela seleção de adequados pré-tratamentos, um correto dimensionamento da planta e a escolha da membrana e das melhores

condições de operação. A identificação detalhada do problema é necessária para permitir a medida mais eficiente a ser tomada, e com isso pode-se adotar o pré-tratamento mais adequado.

Os processos de filtração, microfiltração ou ultrafiltração são bastante empregados como pré-tratamento antes da etapa de osmose inversa, reduzindo a concentração de materiais orgânicos e bactérias presentes na solução a ser permeada, limitando a ocorrência de incrustações e proporcionando um melhor desempenho do processo e aumentando o tempo de vida útil das membranas.

Algumas estratégias de pré-tratamento usadas para melhorar a eficiência dos processos com membrana são apresentadas na Tabela 3.12 (WAGNER, 2001 *apud* OLIVEIRA, 2007):

Tabela 3.12: Estratégias de pré-tratamento para melhorar a eficiência dos processos com membranas.

Estratégia	Ações
Aumentar a solubilidade	Controle de pH, temperatura e adição de complexantes
Retardar a precipitação	Uso de anti-incrustantes
Remover íons de baixa solubilidade	Abrandadores
Remoção de sólidos suspensos	Filtros, centrífugas, decantadores, precipitação, sedimentação, floculação
Remoção de solventes orgânicos	Destilação
Controle de micro-organismos	Pausterização, esterilização e tratamento químico
Remoção de sólidos orgânicos dissolvidos	Nanofiltração e ultrafiltração (remoção de ácidos húmicos ou fases orgânicas emulsionadas)

O resultado da limpeza pode ser influenciado por diversos parâmetros, dentre eles: tipo de agente de limpeza, vazão, turbulência, pH, temperatura, tempo de contato com o agente de limpeza. Segundo OLIVEIRA (2007), o procedimento de limpeza

adotado é considerado eficiente quando o fluxo do permeado é recuperado, ou seja, quando este atinge um valor próximo ao seu valor no início do processo de separação.

AMJAD *et al.*(1992) *apud* BETTIOL (2004) sugerem que o procedimento de limpeza seja realizado quando o fluxo permeado normalizado diminua em 15%, a passagem de sais normalizada aumente em 50%, ou a pressão diferencial entre o fluxo de alimentação e o concentrado aumente em 15%.

BETTIOL (2004) cita em seu estudo que os produtos químicos mais utilizados para limpeza são ácidos, bases, detergentes, enzimas, agentes complexantes e desinfetantes, e sugere a utilização desses produtos para a limpeza de alguns casos de incrustação, conforme abaixo:

- Compostos orgânicos, como lubrificantes e graxas: solventes orgânicos, como o isopropanol;
- Sais solúveis, como carbonatos: ácidos (cítrico e clorídrico), agentes complexantes (EDTA);
- Sílica: limpeza em dois estágios devido a sua difícil remoção. Um estágio com solução ácida de limpeza e o outro com solução alcalina contendo agente complexante.
- Bioincrustação: a maneira mais efetiva de controle é o pré-tratamento da água de alimentação, contudo, quando ocorre o desenvolvimento biológico é indicado o uso de detergente ou um complexante em pH alcalino e posterior desinfecção do sistema com formaldeído, peróxido de hidrogênio ou ácido peracético.

O método mais eficaz e barato para remoção dos micro-organismos é a cloração, porém como a maioria das membranas poliméricas tem baixa resistência ao cloro, seu excesso precisa ser removido, por meio de absorção em carvão ativado ou pela adição do bissulfito de sódio (MEYER, 2003 *apud* OLIVEIRA, 2007).

BETTIOL (2004) cita alguns desinfetantes, alternativos ao cloro, que têm sido investigados para o uso em sistemas de OI, dentre eles estão: dióxido de cloro, ozônio e luz ultravioleta, iodo, peróxido de hidrogênio, ácido peracético e cloraminas.

O pré-tratamento é um passo vital para o sistema de OI em escala industrial (KOO *et al.*, 2011). Estudos da aplicação de diferentes pré-tratamentos para melhorar

a eficiência do processo de osmose inversa têm sido realizados por diferentes autores. Os resultados obtidos nos trabalhos citados a seguir, na Tabela 3.13, corroboram com a influência do uso de um pré-tratamento para a OI mencionada acima.

Tabela 3.13: Estudos sobre a aplicação de pré-tratamentos para o processo de OI

Referência	Pré-tratamento para o processo de OI	Resultado
OLIVEIRA (2007)	Microfiltração	O processo com pré-tratamento obteve redução de até 70% na queda do fluxo permeado para a solução de bentonita e levedura como incrustantes
DIAS (2011)	MBBR acoplado a filtro lento de areia	A queda do fluxo foi menos pronunciada quando utilizou-se o efluente pré-tratado. O resultado indica que o filtro de areia diminuiu a quantidade de partículas e micro-organismos.
RIBEIRO (2012)	O ₃ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O processo O ₃ /UV apresentou uma queda de fluxo de 71%, enquanto o processo O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, que obteve melhores resultados de remoção de COT apresentou uma menor queda de fluxo, chegando a apenas 21%.
SILVA (2010)	Microfiltração e Microfiltração / Adsorção em Carvão Ativado	A inserção de uma etapa de adsorção após a microfiltração reduziu o declínio do fluxo de permeado, possibilitando operar em valores mais elevados de fluxo.
ALCÁZAR <i>et al.</i> (2010)	Filtração com CAG,Ultrafiltração, Nanofiltração e Filtração com CAG/Nanofiltração	O filtrado do CAG provocou o entupimento da membrana utilizada no teste de SDI, não sendo adequado como pré-tratamento para a OI. Um SDI ₁₅ <5 foi obtido pela UF,

		atendendo às necessidades para alimentação da OI. No entanto, como o SDI_{15} foi >3 , problemas de incrustação podem ocorrer. A NF atingiu o menor valor de SDI dentre os processos estudados ($SDI_{15} < 1$) assegurando uma melhor qualidade para alimentação da OI.
SADEDDIN <i>et al.</i> (2011)	Eletro-coagulação	O pré-tratamento melhorou a qualidade da alimentação para a OI, apresentando $SDI_{15} < 3$, valor que é bastante apropriado para as unidades de OI. A eficiência de remoção de turbidez foi de 98% e a de SST de 99%.

3.4.3.5 Parâmetros de acompanhamento das Incrustações

Análises específicas podem ser usadas para indicar o potencial de incrustação da corrente de alimentação, dentre elas estão a turbidez, os sólidos em suspensão e o índice de densidade de sedimentos (SDI).

A turbidez mede a presença de partículas na alimentação do processo. Existem pelo menos três limitações do uso deste método como um indicador do potencial de incrustação (PAUL & ABANY, 1990):

- Turbidez não indica o número de partículas. As partículas maiores podem refletir a luz na mesma quantidade que centenas ou milhares de partículas submicrométricas, dependendo de tamanhos e formas.
- Turbidez não indica o tamanho das partículas.
- Excelentes valores de turbidez da água de alimentação não impedem a ocorrência de incrustação. Muitas instalações têm apresentado problemas de incrustação, mesmo com valores de turbidez inferiores ao limite usual estabelecido pelos fabricantes de membranas de 1 NTU.

O Índice de Densidade de Sedimentos é um parâmetro que permite medir o potencial incrustante do efluente na membrana, sendo utilizado para avaliar a qualidade do pré-tratamento da água de alimentação. Segundo MOSSET *et al.* (2008), é um dos parâmetros mais importantes para a concepção e funcionamento do processo de membrana de OI.

O procedimento analítico usado na determinação do SDI é padronizado pela norma ASTM D4189-95 de 2007. O método consiste em filtrar o efluente em uma membrana de microfiltração de 0,45 µm de poro sob uma pressão constante de 30 psi e determinar o tempo necessário para que seja coletado um volume padrão (usualmente 500 ml), após um determinado tempo de filtração. A medida do potencial incrustante é obtida por meio da comparação dos tempos de filtração, no início e após um intervalo usual de 15 minutos.

O valor do SDI pode variar entre zero, indicando que o efluente é limpo, e 6,66 (para o SDI₁₅), que representa uma filtração infinita, caracterizando um efluente com elevado potencial incrustante. De acordo com OLIVEIRA (2007) e ALCÁZAR *et al.* (2010), em geral, considera-se a alimentação em condições satisfatórias quando o índice de sedimentos está abaixo de 5. As faixas de SDI são apresentadas na Tabela 3.14.

Tabela 3.14: Faixa de valores de SDI₁₅ para membranas de OI
Fonte: Adaptado de RIBEIRO (2012)

Faixa de SDI	Potencial de Incrustação
SDI < 1	Vários anos sem incrustações
SDI < 3	Vários meses entre limpezas
SDI 3 – 5	Incrustações são um possível problema, necessária limpeza frequente
SDI > 5	Inaceitável, pré-tratamento adicional requerido

Mesmo com as suas limitações, no entanto, a turbidez e especialmente o SDI são valiosos indicadores do potencial de incrustações para os processos de osmose inversa.

Capítulo 4 - Materiais e Métodos

O Capítulo 4 apresenta a descrição das unidades experimentais, os procedimentos utilizados nos ensaios, assim como a metodologia empregada nas análises.

4.1 O Efluente Industrial

O esquema simplificado da estação de tratamento de despejos industriais da Refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada em Betim, Minas Gerais, de onde foram coletadas as amostras, é apresentado na

Figura 4.1.

O efluente proveniente da saída do tratamento biológico com Biodisco, após passar por uma clarificação avançada e filtração em areia para remoção de sólidos suspensos, segue para o processo de eletrodialise reversa para dessalinização. As amostras do efluente para este estudo foram coletadas na saída do filtro de areia.

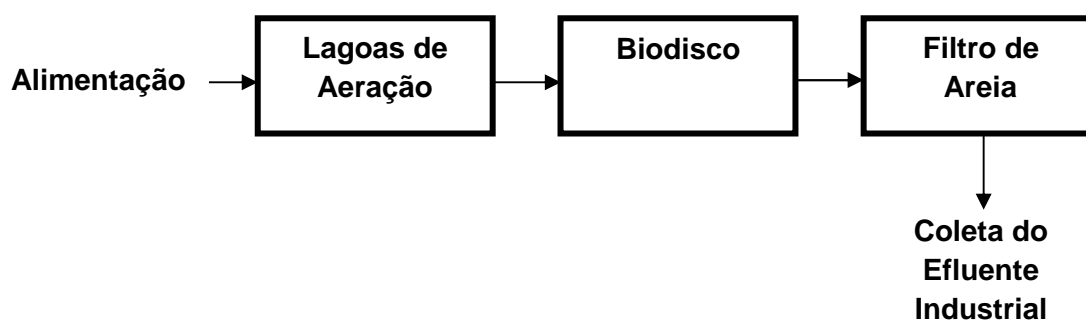


Figura 4.1:Esquema simplificado do processo de tratamento de efluentes da REGAP

O efluente em estudo contém matéria orgânica que não foi degradada na etapa biológica, sendo prejudicial às membranas dos processos de dessalinização, devido à formação de incrustações na membrana. Assim, a proposta do trabalho é oxidar a matéria orgânica residual por meio do processo oxidativo avançado antes da etapa de osmose inversa.

A Figura 4.2 representa a proposta de tratamento estudada para o efluente secundário, após a passagem pela unidade de filtro de areia da REGAP.

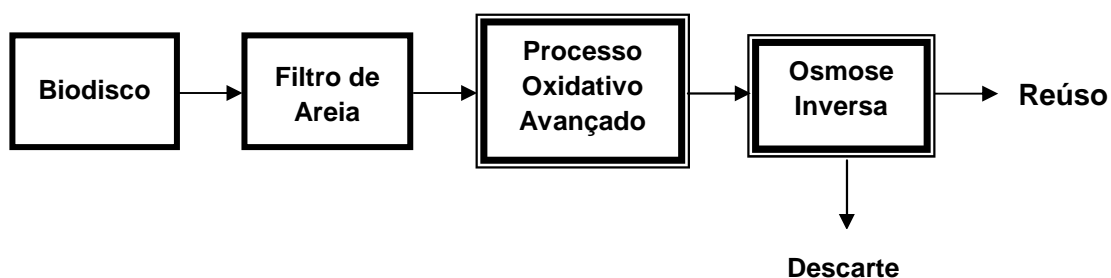


Figura 4.2: Esquema simplificado do processo de tratamento de efluentes da REGAP

4.1.1 Coleta e conservação das amostras

As amostras de efluente foram coletadas em bombonas de polietileno de 20 litros cada e transportadas até o Laboratório de Controle de Poluição de Águas, onde foram prontamente caracterizadas e preservadas sob refrigeração em câmara fria a 4°C, até a realização dos experimentos. O transporte das amostras de efluente, desde sua coleta após os filtros de areia até o laboratório, levou cerca de 48 horas. Durante os estudos foram recebidas diferentes remessas contendo de 60 a 80 litros de efluente.

4.1.2 Caracterização do efluente

As amostras de efluente foram identificadas e caracterizadas tão logo chegaram ao laboratório (LABPOL), assegurando a redução de possíveis erros de análise. Os parâmetros utilizados na caracterização foram:

- Carbono orgânico total (COT)
- Demanda química de oxigênio (DQO)
- Absorbância em comprimento de onda de 254nm (ABS₂₅₄)
- Nitrogênio Amoniacal (NH₄⁺)
- Cloreto (Cl⁻)
- Condutividade
- Turbidez

- pH
- Cor
- Sólidos suspensos totais (SST)

4.2 Materiais e Reagentes

O Peróxido de Hidrogênio (30% p/v) foi adquirido da VETEC. A água ultrapura foi produzida no próprio laboratório por meio de um sistema de ultrapurificação de água, da marca Millipore Corporation, modelo Mili-Q Synthesis A10, que utiliza membranas de ultrafiltração.

As membranas de microfiltração de Nitrato de celulose com diâmetro de poros de 0,45 µm foram da SARTORIUS STEDIM BIOTECH e as membranas de poliamida utilizadas na osmose inversa da Dow Chemical Company.

4.3 Reação fotoquímica - H₂O₂/UV

A etapa de oxidação avançada do efluente secundário teve como objetivo a degradação da matéria orgânica presente no efluente, possibilitando a posterior aplicação do processo de osmose inversa.

O processo de preparo iniciou-se com a retirada de dois ou quatro litros da amostra de efluente da câmara fria, que após atingir a temperatura ambiente (24°C), foi transferida para o reator. Em seguida, o peróxido de hidrogênio foi adicionado ao efluente e a válvula de gás nitrogênio aberta. Em prosseguimento, o tubo de quartzo e a lâmpada UV são fixados ao reator, protegido previamente por uma cobertura de alumínio e a água de circulação na camisa de refrigeração é ligada.

O tempo de reação começa a ser contado imediatamente após o acionamento da radiação e alíquotas passam a ser retiradas em intervalos de tempo determinados para a execução de análises. Uma vez finalizada a reação, a lâmpada, o gás nitrogênio e a água de refrigeração são desligados e, em seguida, o reator é esvaziado. O reator é lavado com detergente e água ultrapura antes da execução do próximo experimento.

A mesma instalação experimental e as etapas de preparo descritas anteriormente foram utilizadas para os experimentos nos quais somente peróxido de hidrogênio ou radiação UV foi empregado no efluente.

4.3.1 Descrição do Reator

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico (Figura 4.3) tubular de vidro encamisado de 60 cm de altura e volume útil de 4 litros. Um tubo de quartzo verticalmente posicionado em seu interior possibilitou a utilização da lâmpada UV-C. O difusor de gás nitrogênio (inerte), localizado na base do reator, promoveu a homogeneização do sistema. Durante os experimentos, um sistema de camisa de refrigeração garantiu que se mantivesse a temperatura ambiente. O reator contou também com uma saída para retirada das amostras. O esquema representativo do reator é apresentado na Figura 4.4.



Figura 4.3: Reator fotoquímico

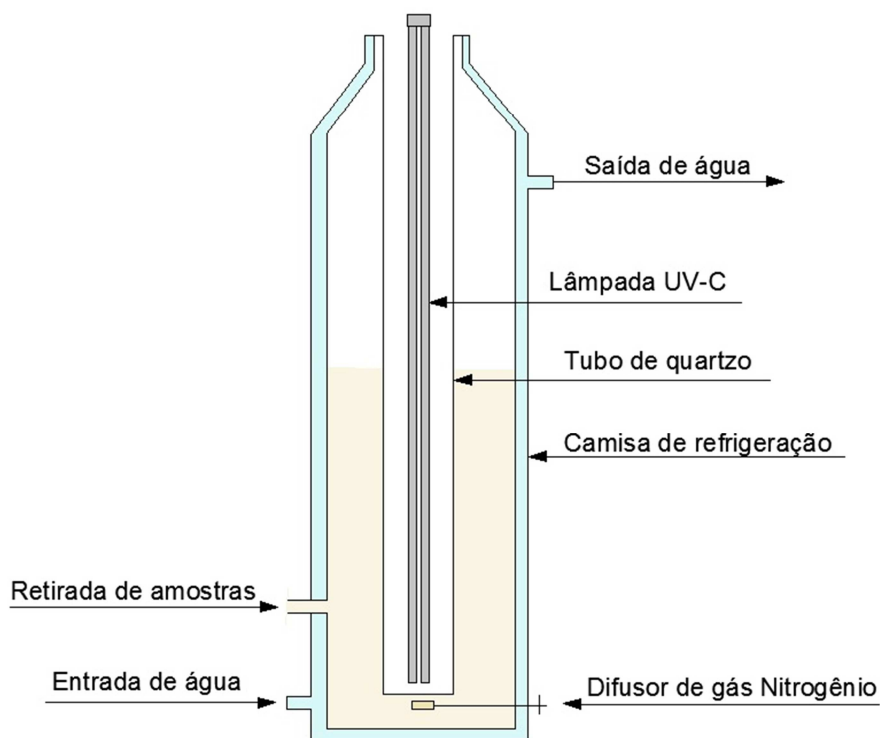


Figura 4.4: Esquema representativo do reator fotoquímico

4.3.2 Condições experimentais

Para que a influência de cada componente pudesse ser avaliada, os ensaios de oxidação foram realizados com o processo combinado H_2O_2/UV e os processos separados, H_2O_2 e fotólise. Os experimentos tiveram a duração de 60 minutos, com retirada de amostras a cada 10 minutos para que fosse feito o acompanhamento da remoção de matéria orgânica em função do tempo.

O volume de H_2O_2 utilizado nas reações foi relacionado com a quantidade de matéria orgânica presente no efluente secundário. A cada nova remessa de efluente recebida, o volume necessário de H_2O_2 era calculado com base na concentração de carbono orgânico total presente no efluente.

Um frasco de peróxido de hidrogênio concentrado comercial foi padronizado e, a partir da concentração de H_2O_2 concentrado e do COT presente no efluente (considerando a massa molar do carbono igual a 12,01 g/gmol), calculou-se o volume de H_2O_2 necessário para oxidar 2,0 litros de efluente nas proporções molares de carbono: peróxido ($C:H_2O_2$) de 1:1, 1:2 e 1:4. Os experimentos foram realizados em

batelada simples, onde todo reagente foi adicionado no início da reação. A cinética de degradação de COT foi acompanhada em todos os experimentos.

De modo a se avaliar o efeito da luz UV sobre a remoção de matéria orgânica foram utilizadas lâmpadas UV-C germicidas de três potências distintas: 15 W, 55 W e 95 W. As lâmpadas UV-C eram de vapor de mercúrio de baixa pressão da marca Philips.

Tabela 4.1: Condições experimentais utilizadas nos ensaios

Processo	Relação molar (C:H ₂ O ₂)	Lâmpada UV-C(W)	Tempo de reação (min)
H ₂ O ₂	1:1, 1:2 e 1:4	-	60
UV	-	15, 55 e 95	60
H ₂ O ₂ /UV	1:1, 1:2 e 1:4	15, 55 e 95	60

Os parâmetros utilizados na análise dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação foram:

- Carbono orgânico total (COT)
- Absorbância em comprimento de onda de 254nm (ABS₂₅₄)
- Nitrogênio Amoniacal (NH₄⁺)
- Condutividade
- pH
- Cor

4.3.3 Cálculo da dose de UV no processo H₂O₂/UV

A dosagem de radiação UV utilizada durante as reações de oxidação foi calculada para as potências UV-C estudadas, de acordo com a Equação 20.

$$\text{UV dose} = P \text{ (W)} \times t \text{ (h)} / \text{Vol (L)} \quad (\text{Eq. 20})$$

A dose de UV depende da intensidade da radiação UV e do tempo de exposição à luz, sendo expressa em Wh/L.

A partir da dose de UV, o E_{EO} pode ser calculado usando-se a Equação 21.

$$E_{EO} = \text{UV dose} / \log (C_i/C_f) \quad (\text{Eq. 21})$$

Onde C_i é a concentração inicial de COT e C_f a concentração final de COT.

E_{EO} é definido como a quantidade de Wh de energia elétrica necessária para reduzir a concentração de um dado poluente por uma ordem de grandeza (90%) em 1 litro de água contaminada. O E_{EO} é usado para comparar a eficiência do tratamento com POA para um composto/efluente particular. Quanto menor for o E_{EO} , mais eficiente é o tratamento sendo menos energia necessária.

4.4 Osmose Inversa

Visando a redução da concentração de sais, o efluente tratado na etapa oxidativa foi direcionado para a etapa de osmose inversa, a fim de obter água para reúso em torres de resfriamento ou geração de vapor em caldeiras de baixa, média e alta pressão.

O experimento foi realizado em um sistema de osmose inversa em escala de bancada, conforme Figura 4.5, onde foram analisadas amostras do efluente proveniente do pré-tratamento com POA, assim como do efluente biotratado.

Antes de iniciar-se o experimento na unidade de OI, o efluente tratado passou por um ensaio para a determinação do SDI (“Silt Density Index”) que avalia o potencial de incrustação do efluente na membrana de osmose inversa. A descrição da unidade de SDI, assim como do ensaio e condições experimentais estão definidas no item 4.4.4.

A amostra de efluente foi armazenada no tanque de alimentação e transferida para o sistema por meio de uma bomba de diafragma de alta pressão. O efluente pressurizado foi alimentado à célula de permeação pela parte superior, sendo o permeado recolhido pela parte inferior, podendo ser recirculado para o sistema ou armazenado para análise. O concentrado escoou em sentido normal à membrana e foi recirculado para o tanque de alimentação.

4.4.1 Descrição do Sistema de OI

A unidade de osmose inversa disponível no laboratório era composta por um tanque de alimentação de polipropileno com capacidade de 10 litros, uma bomba diafragma de alta pressão (até 70 bar, segundo o fabricante) da Hydra-cell, uma célula de permeação de aço AISI 316, onde deposita-se a membrana de osmose inversa.

O sistema conta ainda com um acumulador pneumático, inversor de frequência, utilizado para o controle da vazão de operação do sistema; medidor de pressão, termômetro, rotâmetro para medida da vazão de concentração e uma pipeta de vidro para a medição da vazão de permeado.

A unidade de osmose inversa em escala de bancada e sua representação esquemática são apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6.



Figura 4.5: Sistema de Osmose Inversa.

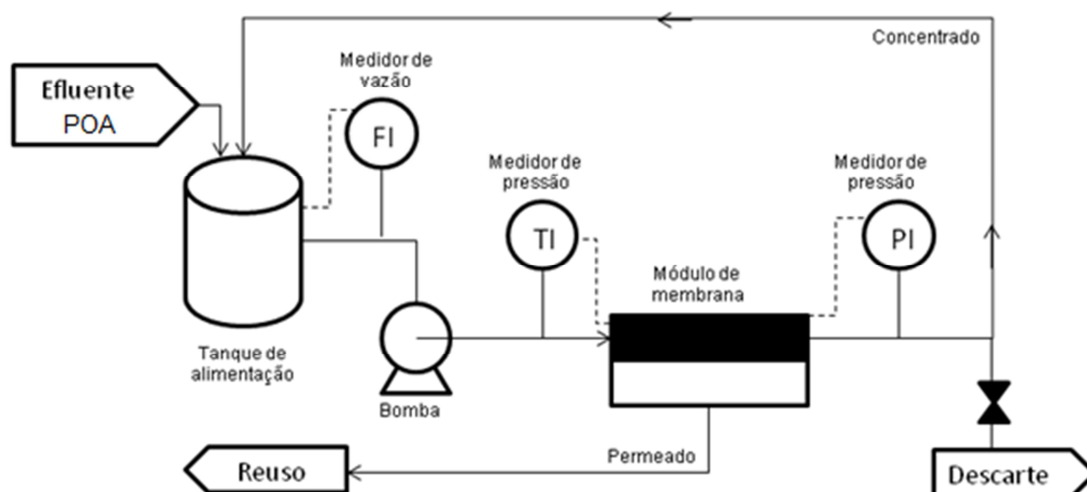


Figura 4.6: Esquema representativo da unidade de osmose inversa.
 Fonte: Adaptado de MORAES (2012)

4.4.2 Características da Membrana

Para os testes de permeação no sistema de osmose inversa foram utilizadas membranas planas da marca FILMTEC BW30-2540, fabricadas pela Dow Chemical Company. As membranas apresentam as características e limites de operação apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Especificações da membrana utilizada na osmose inversa

Parâmetro	Valor
Tipo de membrana	Poliamida
Pressão máxima de operação	41 bar
Temperatura máxima de operação	45 °C
Vazão máxima de alimentação	1,4 m ³ /h
SDI máximo da alimentação	5
pH de operação	2-11
Tolerância ao cloro livre	< 0,1 ppm
Rejeição salina	99,5 %

4.4.3 Condições experimentais

Para os ensaios de osmose inversa foram utilizados 4 litros de efluente e pressões de operação de 30 e 10 bar. As pressões escolhidas foram baseadas em estudos realizados anteriormente no LabPol (DIAS, 2011; RIBEIRO, 2012), que utilizaram a mesma membrana em seus experimentos, e na pressão utilizada na planta piloto da REGAP, respectivamente. O fluxo de permeado foi medido em intervalos regulares de tempo durante todos os ensaios.

A membrana passou por uma etapa de compactação com água ultra pura (Mili-Q) antes de cada teste no sistema de OI. A compactação teve duração de 2 horas e era realizada na mesma pressão de operação, ou seja, 30 bar ou 10 bar, garantindo-se assim a estabilização do fluxo permeado. Após a compactação, a água era drenada do sistema e o efluente tratado pela etapa de oxidação vertido no tanque de alimentação.

4.4.3.1 Teste de Permeação – Grau de Recuperação

O teste de permeação permitiu a avaliação do grau de recuperação no qual se obtinha um permeado com condições que possibilitassem o reúso em caldeiras e torre de resfriamento.

O volume alimentado e a pressão de operação utilizados estão descritos no item 4.4.3. Foram coletadas amostras para graus de recuperação de 0, 5, 10, 15, 20 e 25%. O permeado era coletado separadamente em uma proveta de 1 litro, enquanto o concentrado era recirculado para o tanque de alimentação.

O grau de recuperação (GR) é definido pela razão entre o volume de efluente permeado e o volume alimentado, conforme Equação 22. Onde V_p é o volume de permeado coletado e V_a o volume total de efluente alimentado ao sistema.

$$GR[\%] = \frac{V_p}{V_a} \times 100 \quad (\text{Eq. 22})$$

As seguintes análises foram realizadas para as amostras da alimentação, concentrado e permeado:

- pH
- COT
- Condutividade

- Amônia

A partir dos resultados de permeação verificou-se em que grau de recuperação obteve-se permeado com qualidade suficiente para o reúso do efluente.

4.4.3.2 Teste de Permeação – Longa Duração

O teste de permeação de longa duração foi realizado para verificar-se a eficiência do processo oxidativo avançado como pré-tratamento para a osmose inversa. Para evidenciar a eficiência do pré-tratamento realizado na etapa de oxidação avançada, o mesmo teste foi realizado para o efluente secundário (sem tratamento com POA). Análise de microscopia de epifluorescência foi realizada para constatar a possível formação de biofilme na membrana.

O teste de permeação teve duração de 150 horas de modo a avaliar a tendência de formação de bioincrustações na membrana de osmose. O volume alimentado e a pressão de operação utilizados estão descritos no item 4.4.3. Durante o teste, foi feito o acompanhamento da queda do fluxo de permeado em intervalos regulares de tempo e determinada a variação percentual final (fluxo inicial/fluxo após 150 horas de operação) de modo a verificar a formação de incrustação.

Para manter a temperatura do sistema dentro do limite indicado pelo fornecedor da membrana (abaixo de 40°C), utilizou-se uma serpentina no tanque de alimentação.

4.4.3.3 Microscopia de Epifluorescência

A análise de microscopia de epifluorescência do biofilme formado na membrana de osmose inversa foi realizada para que a presença de bactérias vivas e mortas pudesse ser avaliada qualitativamente. Para a análise foi utilizado o kit BacLight L 7012 LIVE/DEAD da Molecular Probe Inc.

A membrana de osmose inversa foi cortada em quadrados de aproximadamente 1 cm que, em sequência, foram dispostos em lâminas. Adicionou-se os reagentes SYTO 9 e iodeto de propídeo em quantidades iguais, como informado no protocolo experimental do kit. As amostras foram mantidas em ambiente com ausência de luz e levadas para análise em microscópio da marca Zeiss Axioplan 2, equipado com sistema de fluorescência, permitindo a visualização das células viáveis e não viáveis presentes na membrana de osmose inversa nos filtros de fluoresceína (excitação no comprimento de onda de 450 – 490 nm) e rodamina (excitação no

comprimento de onda de 546 - 558 nm), respectivamente. As análises foram realizadas no Setor de Microscopia Eletrônica – IMPPG/UFRJ.

Após a adição dos corantes, as células bacterianas vivas apresentam coloração verde enquanto que as células bacterianas mortas apresentam coloração vermelha.

4.4.4 Índice de Densidade de Sedimentos – SDI

A análise do índice de densidade de sedimentos (SDI) foi realizada com o objetivo de se avaliar a tendência de incrustação na membrana do sistema de osmose inversa, por partículas suspensas no efluente. Para evidenciar a eficiência do pré-tratamento realizado na etapa de oxidação avançada, o mesmo teste foi realizado para o efluente secundário (sem tratamento com POA). Para avaliar a influência da composição da membrana nos resultados de SDI, foram utilizados dois tipos de membranas: Nitrato de Celulose e Ester de Celulose.

A unidade e a metodologia utilizadas foram baseadas na norma ASTM D4189-07 - Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water, e que regulamenta a determinação do SDI para águas de poço, águas filtradas ou amostras de efluentes clarificados. Para a realização da análise utilizou-se um sistema de filtração pressurizada composto por: bomba diafragma de marca FLOJET, capaz de imprimir vazões de 13,2 a 18,9 L/min e pressão máxima de 3,2 bar (segundo dados do fornecedor), regulador de vazão, célula de permeação contendo membrana de microfiltração de 0,45 µm, acumulador de pressão para suavizar oscilações na pressão, manômetro e válvula reguladora de pressão. O sistema de SDI utilizado nos ensaios e sua representação esquemática, adaptada da ASTM D4189-07, são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8.



Figura 4.7: Sistema de Índice de Densidade de Sedimentos

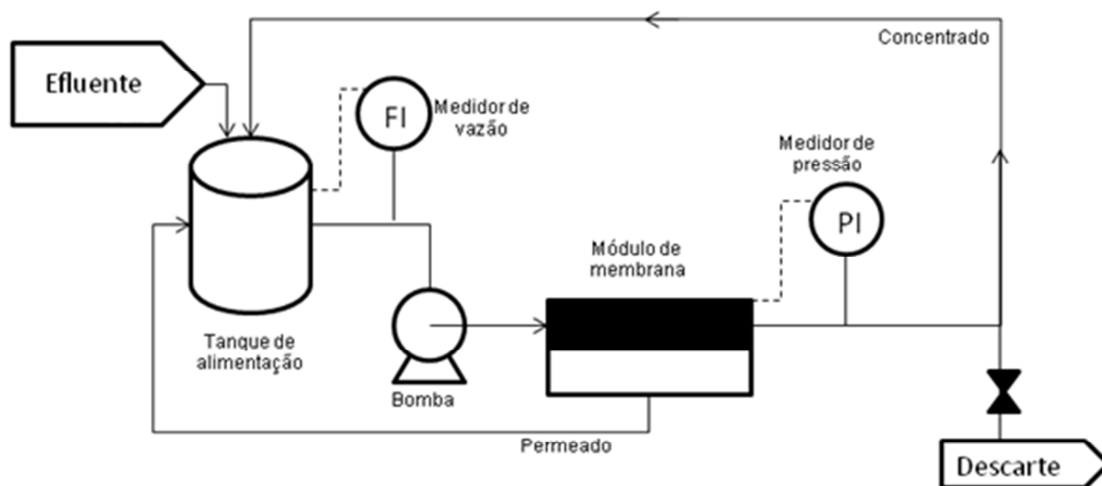


Figura 4.8: Esquema representativo do sistema de SDI.

Fonte: Adaptado de MOARES (2012)

O procedimento da análise de SDI consiste na determinação do tempo necessário para filtrar um volume fixo de líquido através de uma membrana. Empregando-se a mesma membrana, após um intervalo de tempo estipulado (geralmente 5, 10 ou 15 minutos), o tempo necessário para filtrar o mesmo volume é novamente medido. A razão entre esses tempos de filtração indica a presença de incrustações na membrana, geradas a partir da deposição de sedimentos ou matéria orgânica em sua superfície.

Um procedimento de limpeza do sistema foi realizado com água ultrapura para que possíveis partículas incrustadas fossem removidas. Posteriormente, a membrana de 0,45 µm foi inserida na célula de permeação e água ultrapura bombeada por 1 minuto, garantindo a compactação da membrana. Após esta etapa inicial, foram adicionados 500 ml de amostra ao tanque de armazenamento acoplado na parte de trás da unidade. Em seguida, a bomba era acionada a uma determinada vazão e a pressão regulada em 2,1 bar por meio da válvula reguladora. Após o sistema atingir a pressão estabelecida, a coleta de um volume fixo de efluente (geralmente 100 ml) era iniciada. Após 15 minutos de tempo total transcorrido era feita novamente a medição do tempo necessário para a coleta do mesmo volume de permeado determinado anteriormente. A corrente de concentrado, assim como o permeado, era recirculada para o tanque de alimentação durante todo o experimento. O SDI é calculado através da Equação 23:

$$SDI = 100 \cdot \frac{(1 - \frac{t_i}{t_f})}{t_t} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde t_i é o tempo inicial necessário para coletar o volume determinado de permeado e t_f é o tempo necessário para coletar o mesmo volume após um intervalo t_t minutos.

4.5 Métodos, controles utilizados nos ensaios

Nos itens a seguir são descritas as metodologias analíticas e alguns equipamentos utilizados para a determinação dos diversos parâmetros durante o estudo.

4.5.1 Absorbância em 254 nm

A absorbância no comprimento de onda de 254 nm é um parâmetro que indica a presença de duplas e triplas ligações, característica de compostos aromáticos. A redução de ABS_{254} sugere a ruptura destas ligações e, conseqüentemente a degradação do composto.

As medidas de absorbância ABS_{254} foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-Mini 1240. A cubeta de quartzo tem um caminho ótico de 1cm.

4.5.2 Nitrogênio amoniacal (NH₄⁺)

A determinação da concentração de nitrogênio amoniacal no efluente secundário e tratado foi realizada com a adição de um volume de 0,1mL do reagente de Nessler (iodeto de mercúrio e potássio) a 5mL da amostra de efluente em um tubo de ensaio Hach que, após homogeneização, foi deixado em repouso para reagir por 10 minutos. Em seguida, as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro, onde eram feitas leituras da absorvância no comprimento de onda de 425 nm. A reação entre o reagente de Nessler e a amônia promove alteração de cor na amostra para amarelo, sendo fortemente absorvida no comprimento de onda de 425 nm.

As análises foram realizadas em duplicata e água ultrapura foi utilizada no branco. A concentração de amônia é expressa em mg/L.

A análise da amônia foi realizada em espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR/2000, de acordo com o método 4500C (APHA, 1992).

4.5.3 Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de carbono orgânico total (COT) é um parâmetro extremamente importante e corresponde aos carbonos ligados de maneira covalente a qualquer molécula orgânica. A técnica consiste na quantificação do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI), sendo o valor de COT da amostra obtido por diferença, conforme Equação 24:

$$COT = CT - CI \quad (\text{Eq. 24})$$

Para a determinação do CT o equipamento promove a combustão catalítica da amostra em altas temperaturas (680 °C), oxidando totalmente a matéria orgânica a CO₂ e quantificando o gás formado em um detector infravermelho não dispersivo. O CI é referente aos carbonatos e bicarbonatos solubilizados na amostra e sua determinação ocorre a partir da acidificação da amostra com ácido fosfórico 25%. O carbono presente nos carbonatos e bicarbonatos é então convertido em CO₂, que, após agitação ou utilização de ar sintético como gás de arraste, é quantificado pelo detector infravermelho (RIBEIRO, 2012).

As análises foram realizadas em um analisador de COT da marca Shimadzu, modelo TOC-V, com limite de detecção de COT na faixa de 0 – 1000 mg/L, segundo dados do fabricante. A concentração de carbono total é expressa em mg de C/L. Este procedimento segue o método 5310 B (APHA, 2005).

A determinação da concentração de COT foi feita ao longo de todos os ensaios, tanto na etapa de oxidação avançada quanto nos testes de osmose inversa, sendo o principal parâmetro utilizado para avaliação da eficiência dos processos.

4.5.4 Cloreto (Cl⁻)

O íon cloreto (Cl⁻) é muito reativo e interfere na condutividade da solução. É um agente que, além de ser corrosivo, pode prejudicar a potabilidade da água. A determinação de cloretos em solução foi realizada por meio do Método de Mohr, onde os íons cloreto foram titulados com solução padronizada de AgNO₃ na presença do indicador cromato de potássio (K₂CrO₄). A padronização da solução foi feita a partir da titulação do nitrato de prata (AgNO₃) com solução-padrão de cloreto de sódio (padrão primário), usando-se como indicador uma solução de cromato de potássio.

A concentração de Cl⁻ é expressa em mg de Cl⁻/L. Esta análise baseia-se no método 4500-Cl- B (APHA, 2005).

4.5.5 Condutividade

A medição da condutividade foi feita para todos os experimentos no efluente secundário.

As análises de condutividade foram realizadas em um condutivímetro digital da marca Digmed, modelo DM-32, com faixa de detecção de 0,01 µS/cm a 2 S/cm. O condutivímetro era previamente calibrado com solução de NaCl de condutividade de 42 µS/cm.

A condutividade é expressa em µS/cm e esta análise segue o método 2510 (APHA, 2005).

4.5.6 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

É um dos parâmetros mais importantes na caracterização de efluentes domésticos e industriais, indicando o grau de contaminação química dos mesmos. A demanda química de oxigênio corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar completamente, por meios químicos, os compostos presentes em CO_2 e H_2O . O procedimento de determinação da DQO consiste na adição de uma solução digestora, composta de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), sulfato de mercúrio (HgSO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) e de uma solução catalítica, composta de sulfato de prata (AgSO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). A amostra é oxidada durante duas horas em placas digestoras à temperatura de 150°C , e é deixada esfriar em ambiente protegido da luz até atingir a temperatura ambiente, após o que é feita a leitura colorimétrica da solução. Amostras com valores muito altos de DQO foram previamente diluídas de forma a apresentar valores entre 50-100 mg/L. O valor de DQO era obtido por meio da conversão dos valores de absorbância em valores de concentração utilizando-se curvas de calibração obtidas a partir de soluções padrão de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$).

As análises foram realizadas por meio de um termo-digestor da Policontrol e um espectrofotômetro visível da HACH, modelo DR/2000 para leitura da absorbância. A DQO é expressa em mg de O_2 /L. Este procedimento segue o método 5220 C (APHA, 2005).

A determinação da DQO foi feita apenas no efluente secundário da REGAP para fins de comparação com as medições industriais.

4.5.7 Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos suspensos totais (SST) correspondem aos resíduos que são retidos após a filtração da amostra e englobam sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF). O procedimento para análise dos SST tem início com a lavagem da membrana de borossilicato (diâmetro de poro de $0,45\mu\text{m}$) com água ultra pura, que, posteriormente, é depositada em um cadinho de porcelana que é levado para secagem em uma mufla à 550°C por 1 hora. Após esfriar em dessecador, o cadinho é pesado em balança analítica, da marca Ohaus, modelo AS 200, onde obtém-se o peso P1.

Dando continuidade ao procedimento, um volume determinado da amostra de efluente é filtrado na membrana previamente lavada. Após a filtração, o cadinho e a membrana são levados à estufa, marca Fabbe-Primar, modelo 219, por um período de 12 horas na temperatura de 105 °C. Após resfriamento, o cadinho e a membrana são novamente pesados, obtendo-se o peso P2. A diferença entre P1 e P2 dividida pelo volume de amostra filtrada fornece a quantidade de sólidos suspensos totais (SST), que é expressa em mg/L.

Em seguida, o cadinho com a membrana é levado novamente à mufla aquecida à 550 °C por 1 hora. A pesagem do cadinho e da membrana, após resfriamento, fornecem o peso P3. A concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) é então obtida a partir da diferença entre P3 e P2 dividido pelo volume de amostra filtrado. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) é expressa em mg/L e esta metodologia está de acordo com os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 2005).

4.5.8 Turbidez

A turbidez de uma solução é medida a partir da opacidade de uma amostra provocada essencialmente por material orgânico e inorgânico em estado coloidal, materiais particulados, micro-organismos e algas.

A turbidez foi determinada em um turbidímetro da marca PoliControl, modelo AP-2000, calibrado previamente com soluções padrão de formazina. O equipamento faz a leitura da intensidade de luz desviada pelas partículas em um ângulo de 90 °C em relação à intensidade de luz incidente. Quanto maior a intensidade de luz desviada, maior a turbidez da amostra.

A turbidez é expressa em unidades nefelométrica de turbidez (UNT) e a análise segue o método 2130 (APHA, 2005).

A medição da turbidez foi realizada apenas nas amostras de efluente bruto, antes do tratamento, que já apresentava valores baixos, não havendo necessidade de repeti-las após o tratamento.

4.5.9 pH

O pH interfere em todas as reações químicas e bioquímicas, e a vida aquática é significativamente influenciada por esse parâmetro. Valores baixos de pH tornam a água corrosiva, enquanto que valores altos facilitam a formação de incrustações nas tubulações (DEZOTTI, 2008).

A determinação do pH das amostras foi pelo método potenciométrico por meio de um medidor de pH da marca Quimis, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

4.5.10 Cor

A cor foi determinada em espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR/2000, onde a absorbância das amostras foi medida no comprimento de onda de 465 nm. A cor é expressa em unidades de PtCo e a análise segue o método 2120 B (APHA, 2005).

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

Este Capítulo apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento do estudo para adequação ao reúso de amostras de efluente secundário da REGAP utilizando processo oxidativo avançado H₂O₂/UV seguido de processo de osmose inversa. Parâmetros chaves para a adequação da água ao reúso foram monitorados seguindo as normas existentes.

5.1 Caracterização do Efluente

As amostras de efluente secundário provenientes da REGAP recebidas ao longo de todo o estudo foram caracterizadas assim que chegaram ao laboratório (LABPOL). A faixa dos principais parâmetros de caracterização utilizados neste estudo, assim como os limites recomendados para o reúso em torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Caracterização do efluente secundário da REGAP estudado e limites recomendados para reúso.

Fonte: *Adaptado de CROOK (1996) *apud* DIAS (2011)

Parâmetro	Efluente	Limites recomendados *			
		Torre de Resfriamento	Caldeira de baixa pressão (<10 bar)	Caldeira de média pressão (> 50 bar)	Caldeira de alta pressão (> 50 bar)
Amônia (mg/L)	1 – 17,6	20	1	1	1
ABS ₂₅₄	0,26 – 0,39	-	-	-	-
Cloreto (mg/L)	220 – 356	500	-	-	-
Condutividade (µS/cm)	1289 - 1953	12.000	4.000	600 – 1.000	60
Cor (PtCo)	16 - 17	-	-	-	-
COT (mg/L)	12,3 – 30,3	-	-	-	-

DQO (mg/L)	65 – 81	75	5	5	1
pH	6,25 – 7,61	6,9 – 9,0	7,0 - 10	8,2 - 10	8,2 – 9,0
Turbidez (UNT)	0,02	50	-	-	-
Sólidos					
Suspensos	7 - 57	100	10	5	0,5
Totais (mg/L)					

Essa diferença de valores nos parâmetros ocorre devido ao efluente ser real, ou seja, dependente das condições do processo de refino. Os parâmetros amônia e sólidos suspensos apresentaram grande variação ao longo das remessas.

A turbidez já se encontrava dentro dos limites recomendados para reúso, não sendo necessário acompanhar sua redução ao longo dos experimentos. O pH do efluente mostrou-se ligeiramente ácido e a condutividade, sólidos e DQO estavam acima dos limites recomendados para reúso em caldeiras.

5.2 Oxidação com peróxido de hidrogênio - H₂O₂

Ensaio de oxidação do efluente secundário utilizando apenas o peróxido de hidrogênio nas relações molares C:H₂O₂ de 1:1, 1:2 e 1:4 foram realizados para que fosse possível avaliar a influência deste oxidante no processo oxidativo. Os ensaios foram realizados em um reator tubular, conforme descrito no item 4.3 e tiveram duração de 60 minutos. O volume de efluente utilizado foi de 2 L e gás nitrogênio (vazão de 1 L/min) foi borbulhado para homogeneização do sistema.

Os resultados de concentração de COT e ABS₂₅₄ ao longo da reação para as três condições estudadas são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

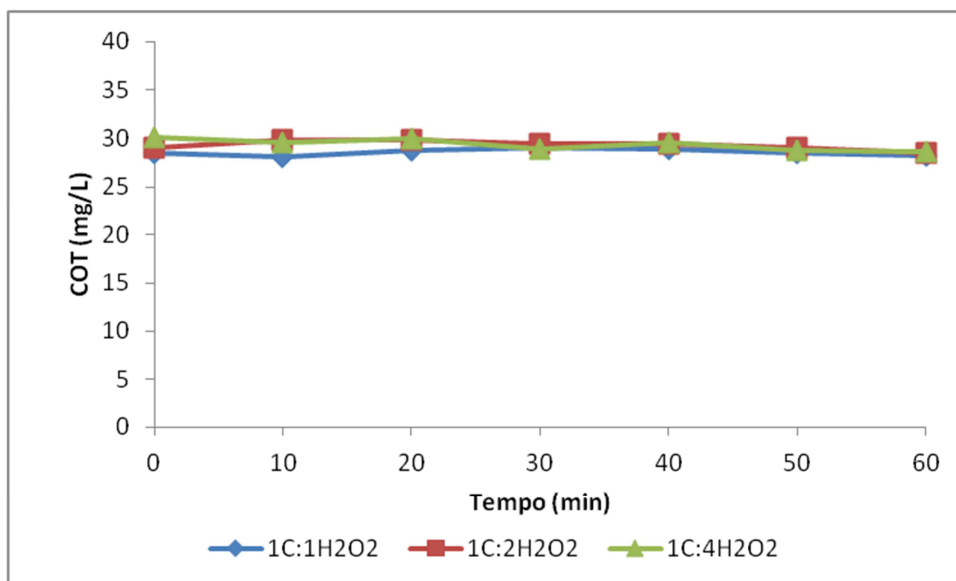


Figura 5.1: Concentração de COT do efluente em função do tempo de reação com H_2O_2 .

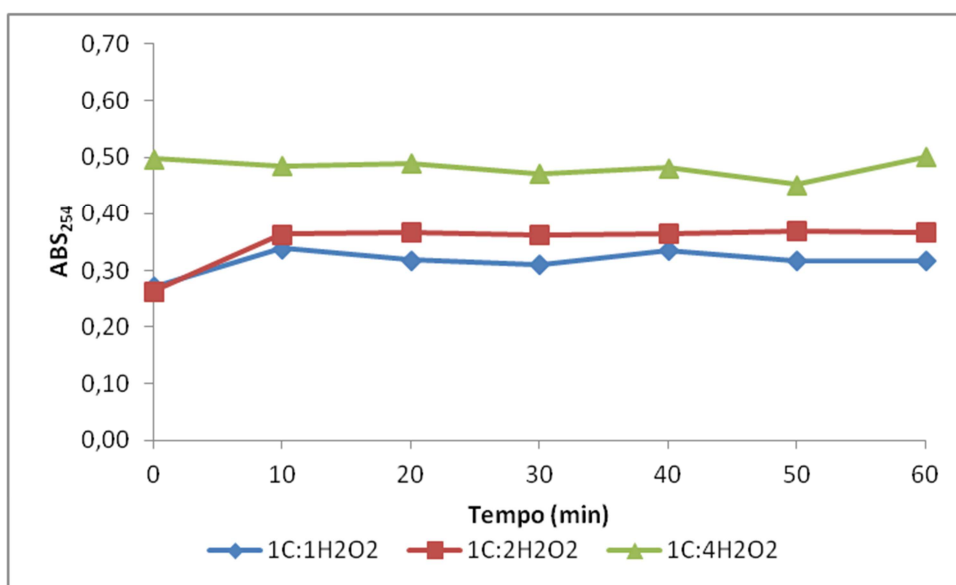


Figura 5.2: ABS₂₅₄ do efluente em função do tempo de reação com H_2O_2 .

A remoção de COT ao final da reação foi de 1,0, 1,7 e 4,5% para as condições de 1C:1 H_2O_2 , 1C:2 H_2O_2 , 1C:4 H_2O_2 , respectivamente. Como esperado, o processo utilizando somente peróxido de hidrogênio não apresentou boa eficiência de remoção de COT e redução da ABS₂₅₄. Os resultados obtidos sugerem que o poder oxidante do H_2O_2 não é suficiente para degradar os compostos orgânicos presentes no efluente estudado.

Esses resultados estão de acordo com a literatura, por exemplo, POULOPOULOS *et al.* (2006) estudaram a degradação de fenol em solução aquosa pela oxidação direta com H_2O_2 (0,024 M) onde, após 2 horas de reação, menos de 10% do composto havia sido degradado.

5.3 Fotólise - UV

Ensaio de fotólise do efluente secundário utilizando lâmpadas UV-C germicidas nas potências de 15, 55 e 95 W foram realizados visando avaliar a influência da intensidade de luz UV na degradação do efluente. O volume de efluente utilizado foi de 2 L e gás nitrogênio (vazão de 1 L/min) borbulhado para homogeneização do sistema. A Figura 5.3 apresenta os resultados obtidos após os 60 minutos de irradiação.

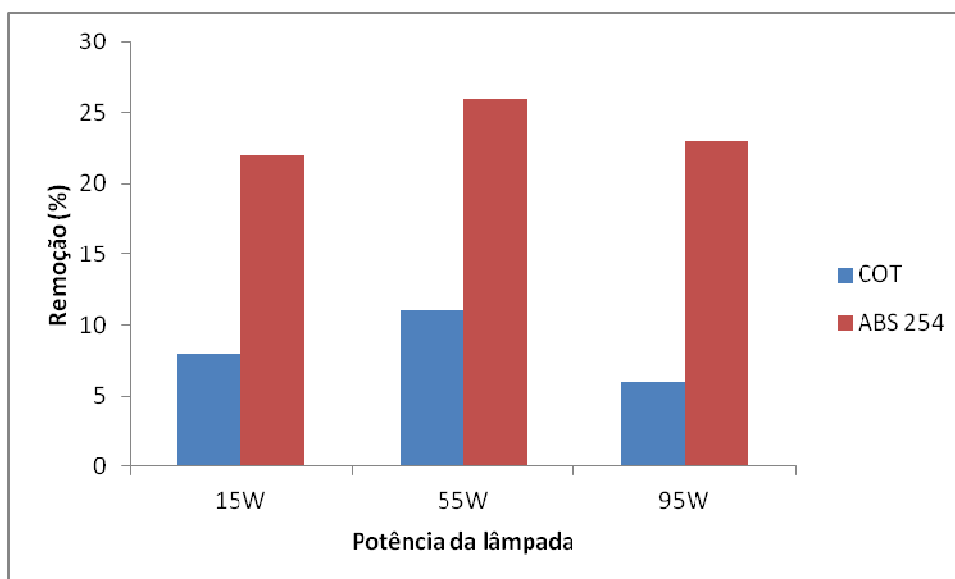


Figura 5.3: Resultados de COT e ABS₂₅₄ da fotólise ao longo dos 60 minutos de reação.

A fotólise apresentou baixa remoção de COT para as três potências de lâmpada avaliadas. O processo não obteve um resultado significativo na remoção de COT, mas foi mais expressivo na redução da ABS₂₅₄. A fotólise direta supostamente decompôs alguns compostos orgânicos resultando na diminuição da ABS₂₅₄, mas não da concentração de COT. De acordo com ANDREOZZI *et al.* (1999), raramente reações fotoquímicas de substratos orgânicos contribuem para a redução de carbono orgânico total.

POULOPOULOS *et al.* (2006) estudaram a degradação de fenol em solução aquosa pela fotólise atingindo, após 2 horas de reação, um resultado abaixo de 10% de remoção com lâmpada de 18W de potência. WANG *et al.* (2009) avaliaram a decomposição de ácidos haloacéticos através da fotólise com lâmpada de 15 W de potência, obtendo resultados imperceptíveis após o tempo de reação de 30 minutos. Segundo VILHUNEN *et al.* (2010), a fotólise de matrizes aquosas contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos se mostrou ineficiente na remoção de COT e redução de ABS_{254} , atingindo valores abaixo de 5%.

5.4 Processo Oxidativo Avançado - H_2O_2/UV

O processo de oxidação com peróxido de hidrogênio acoplado à radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) foi avaliado visando a geração de radicais hidroxila, o que possibilita uma maior remoção da matéria orgânica presente no efluente. Foram utilizadas relações molares, $C:H_2O_2$, de 1:1, 1:2 e 1:4 e lâmpadas UV-C com potências de 15, 55 e 95 W. As reações foram realizadas em um reator tubular, conforme descrito no item 4.3. Os ensaios tiveram duração de 60 minutos com volume de efluente de 2 L e gás nitrogênio (vazão de 1 L/min) para homogeneização do sistema.

Por se tratar de um efluente real e estando sujeito às variações do processo industrial, foi necessário o monitoramento de COT dos efluentes antes de cada ensaio. Os ensaios foram realizados sem ajuste no pH do efluente para que não houvesse a necessidade de remover qualquer produto residual antes de iniciar os experimentos com membranas, as quais poderiam ser prejudicadas pela presença dos químicos residuais.

A Figura 5.3 mostra a diferença na aparência do efluente secundário recebido da REGAP e do efluente após tratamento com POA, sendo visível a remoção de cor e turbidez após o processo oxidativo.



Figura 5.4: Comparação visual entre os efluentes com e sem tratamento. (a) Efluente secundário da REGAP e (b) Efluente após pré-tratamento com POA na condição 1C:4H₂O₂ / 95W.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para as diferentes condições do processo H₂O₂/UV estudadas:

5.4.1 Ensaios de H₂O₂/UV para a lâmpada de 15 W

Os resultados de concentração de COT e ABS₂₅₄ ao longo da oxidação com lâmpada de 15 W para as proporções molares de 1C:1H₂O₂, 1C:2H₂O₂ e 1C:4H₂O₂ são apresentados nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7.

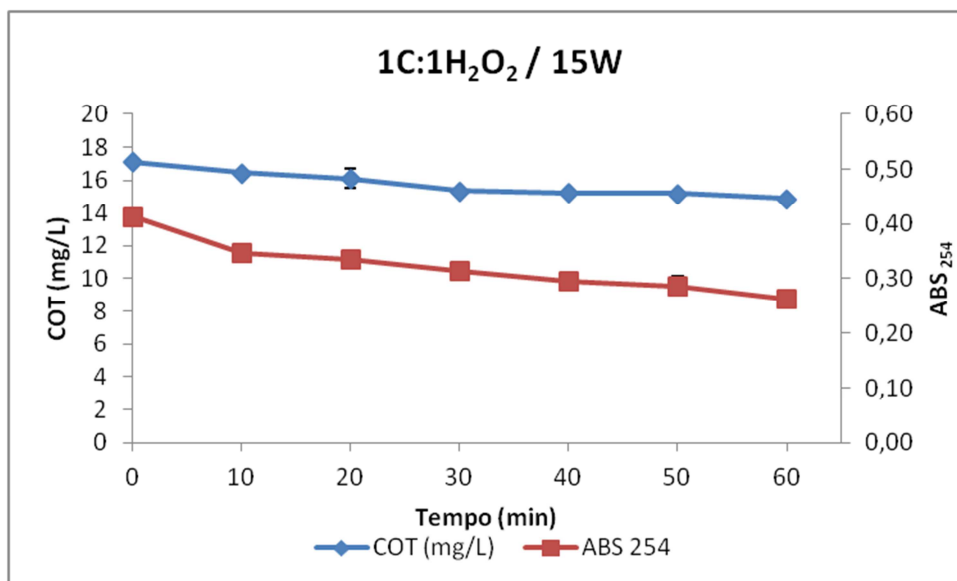


Figura 5.5: Concentração de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 15 W e proporção molar de 1C:1H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.

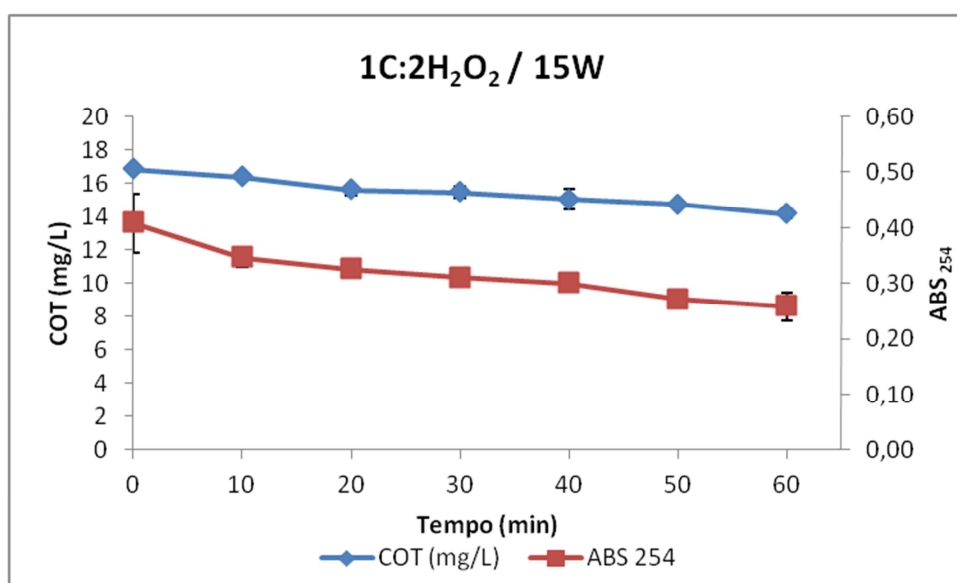


Figura 5.6: Concentração de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 15 W e proporção molar de 1C:2H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.

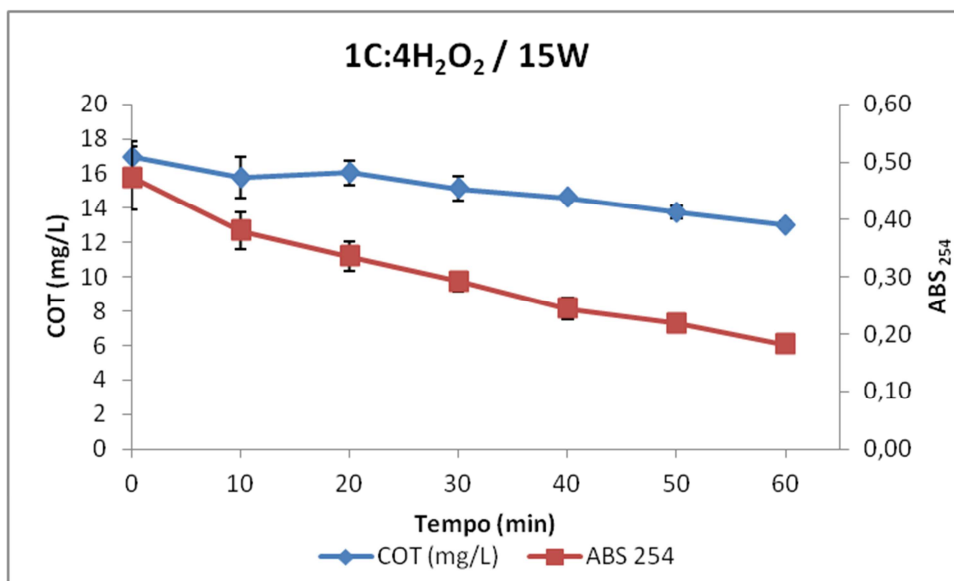


Figura 5.7: Concentração de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 15 W e proporção molar de 1C:4H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.

A Tabela 5.2 mostra os valores de remoção de COT e ABS₂₅₄ alcançados para os processos utilizando potência de 15 W ao final dos 60 minutos de reação.

Tabela 5.2: Remoções de COT e ABS₂₅₄ obtidas nas reações com lâmpada de 15 W.

Remoção (%)	Proporção molar C:H ₂ O ₂		
	1C:1H ₂ O ₂	1C:2H ₂ O ₂	1C:4H ₂ O ₂
COT	13,0 ± 0,6	15,9 ± 1,2	23,0 ± 5,4
ABS ₂₅₄	36,3 ± 1,4	35,8 ± 14,4	61,2 ± 5,2

Os ensaios oxidativos com lâmpada de potência de 15 W apresentaram baixas remoções de COT e ABS₂₅₄, contudo os resultados foram melhores que os obtidos para a oxidação apenas com H₂O₂. Isto indica que a adição de luz ultravioleta aumentou a formação de radicais hidroxila, levando ao aumento da degradação do efluente.

Embora, não tenha sido observada uma alta remoção de COT, a redução da ABS₂₅₄ indica que está havendo uma transformação das substâncias químicas presentes no efluente, provavelmente das substâncias que possuem duplas ou triplas ligações (RATPUKDI *et al.*, 2010).

A eficiência de remoção também aumentou com a concentração de H_2O_2 , indicando que mais radicais hidroxila estão disponíveis para atacar os anéis aromáticos e aumentar a taxa de reação.

Os valores iniciais do pH do efluente variaram entre as remessas recebidas, mas mantiveram-se sempre em torno de 7,0. De acordo com ANDREOZZI *et al.* (1999) e SUBTIL *et al.* (2009), durante o processo foto-oxidativo, o pH da reação sofre uma diminuição devido à formação de CO_2 ou à presença de espécies ácidas remanescentes. Contudo, apesar de manter-se relativamente constante, observou-se um ligeiro aumento no valor do pH ao longo das reações ($0,35 \pm 0,3$). Este comportamento sugere que a degradação dos compostos não esteja formando espécies ácidas, como era de se esperar.

A condutividade inicial do efluente também apresentou variação entre as remessas, ficando entre 1031,6 e 1807,41 $\mu S/cm$, mas manteve-se constante ao longo das reações. A concentração de nitrogênio amoniacal foi acompanhada durante os ensaios. Os resultados mostraram um aumento da concentração de NH_4^+ (cerca de 2,8 mg/L), indicando que os compostos nitrogenados estariam sendo degradados, liberando amônia para a solução. Esse aumento de amônia ao longo da reação pode ser um dos responsáveis pelo aumento do pH observado.

5.4.2 Ensaios de H_2O_2/UV para a lâmpada de 55 W

Os resultados de remoção de COT e ABS_{254} obtidos durante a oxidação com lâmpada de 55 W para as proporções molares de 1C:1 H_2O_2 , 1C:2 H_2O_2 e 1C:4 H_2O_2 são apresentados nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10.

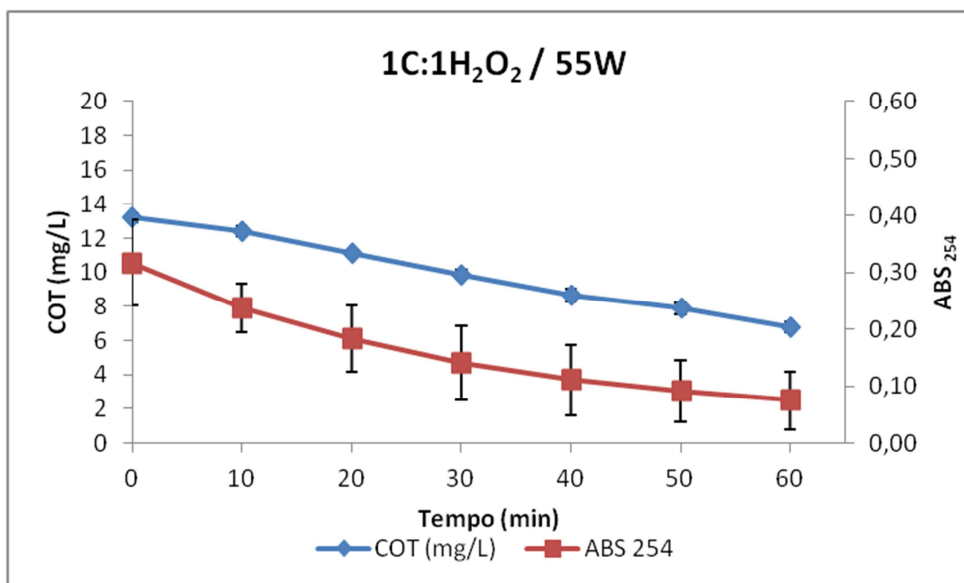


Figura 5.8: Concentração de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 55 W e proporção molar de 1C:1H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.

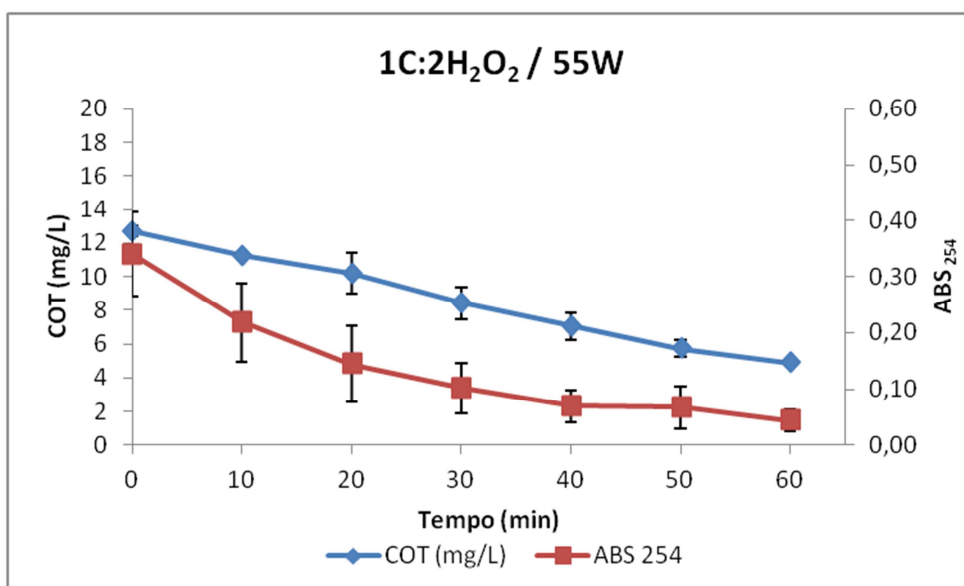


Figura 5.9: Concentração de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 55 W e proporção molar de 1C:2H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.

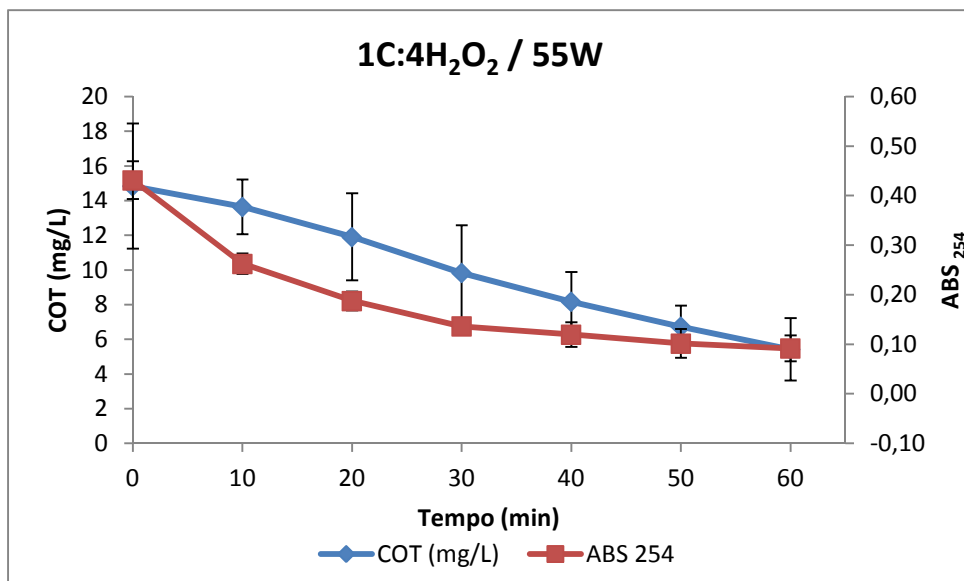


Figura 5.10: Concentração de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 55 W e proporção molar de 1C:4H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de irradiação.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de remoção de COT e ABS₂₅₄ alcançados para os ensaios utilizando potência de 55 W ao final dos 60 minutos de reação.

Tabela 5.3: Remoções de COT e ABS₂₅₄ obtidas nas reações com lâmpada de 55 W, após 60 minutos de irradiação.

Remoção (%)	Proporção molar C:H ₂ O ₂		
	1C:1H ₂ O ₂	1C:2H ₂ O ₂	1C:4H ₂ O ₂
COT	48,4 ± 3,3	61,6 ± 0,4	63,9 ± 3,4
ABS ₂₅₄	77,6 ± 10,8	87,4 ± 3,0	79,0 ± 4,2

Os ensaios com lâmpada de 55 W apresentaram boa eficiência de remoção de COT e ABS₂₅₄. Remoções acima de 60% podem ser observadas para as duas maiores concentrações de peróxido de hidrogênio, indicando a eficiência do processo H₂O₂/UV na degradação dos compostos presentes no efluente. De acordo com CHEN *et al.* (2011), a eficiência do processo H₂O₂/UV na degradação dos compostos orgânicos depende da complexidade de suas estruturas moleculares.

Os valores iniciais de COT para a condição de 1C:4H₂O₂ variaram, aproximadamente, em 5 mg/L devido ao uso de diferentes remessas de efluente. Observa-se ainda uma maior variação dos resultados para a relação 1C:4H₂O₂e 55W. Esta variação está representada pela barra de erros e não influenciou

significativamente a remoção de COT (todos os experimentos foram realizados em triplicata). As altas remoções de ABS₂₅₄ indicam que o processo está modificando os compostos presentes no efluente, quebrando ligações duplas e triplas e gerando subprodutos menos complexos.

Os valores iniciais do pH do efluente mantiveram-se em torno de 7,0 em todos os ensaios. A condutividade inicial do efluente também apresentou variação entre as remessas, ficando entre 1075,1 e 1738,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores de pH e condutividade se mantiveram constantes ao longo do tempo. A concentração de nitrogênio amoniacal, também neste caso, apresentou um aumento após os 60 minutos de reação (cerca de 1,7 mg/L).

5.4.3 Ensaios de H₂O₂/UV para a lâmpada de 95 W

Os resultados de remoção de COT e ABS₂₅₄ obtidos durante a oxidação com lâmpada de 95 W para as proporções molares de 1C:1H₂O₂, 1C:2H₂O₂ e 1C:4H₂O₂ são apresentados nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13.

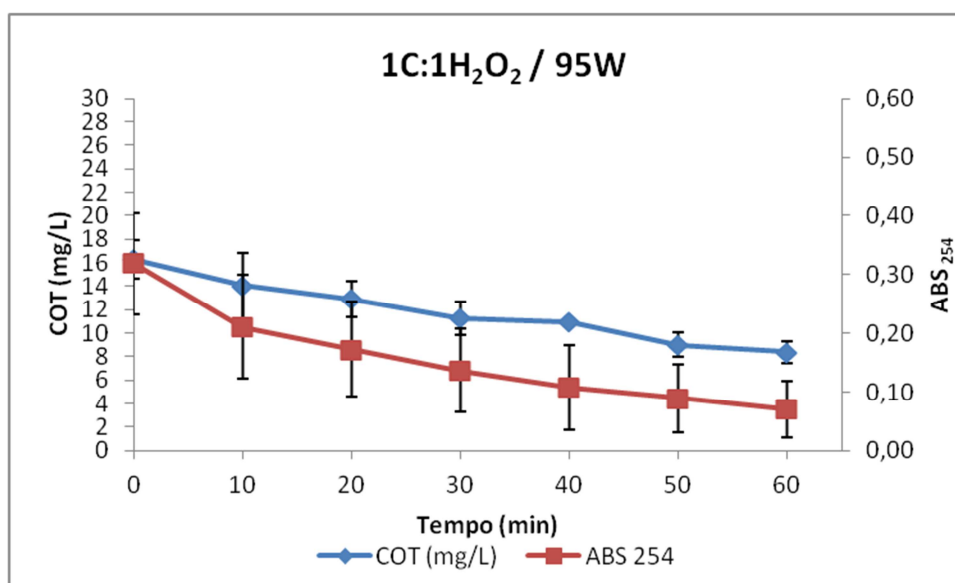


Figura 5.11: Concentrações de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 95 W e proporção molar de 1C:4H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de reação.

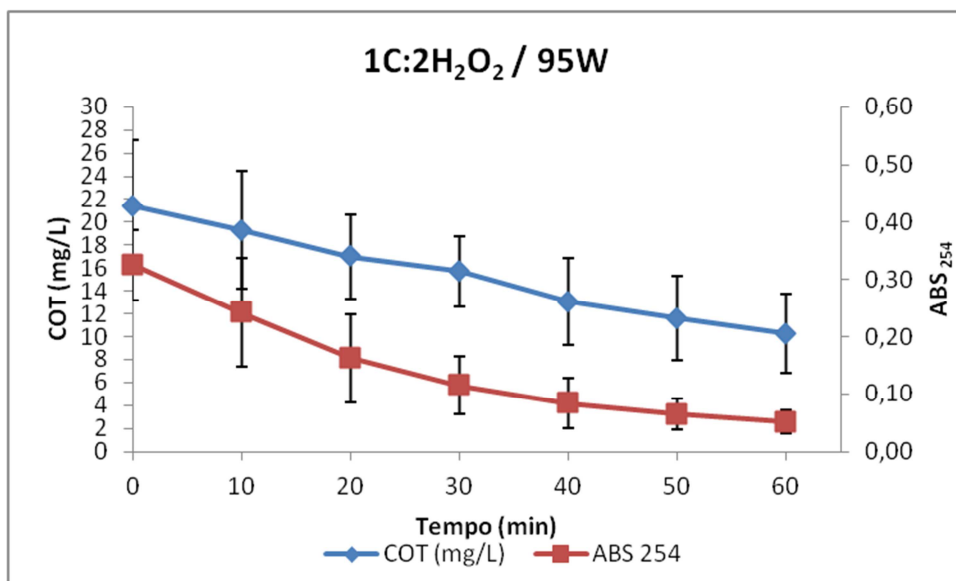


Figura 5.12: Concentrações de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 95 W e proporção molar de 1C:4H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de reação.

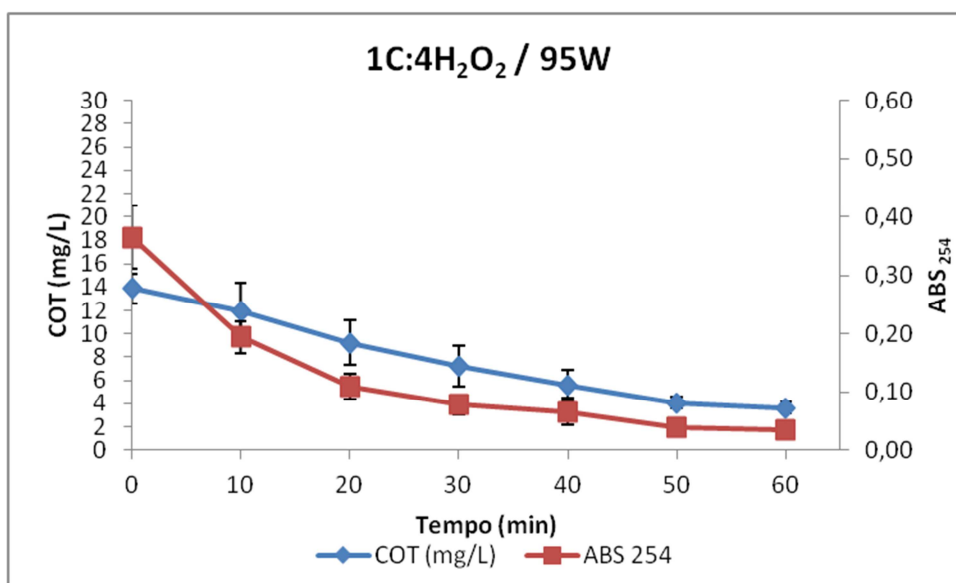


Figura 5.13: Concentrações de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 95 W e proporção molar de 1C:4H₂O₂ ao longo dos 60 minutos de reação.

Os valores iniciais do pH do efluente mantiveram-se em torno de 7,0 em todos os ensaios. A condutividade inicial do efluente também apresentou variação entre as remessas, ficando entre 997,9 e 1723,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores de pH e condutividade se mantiveram constantes ao longo do tempo. A concentração de nitrogênio amoniacal apresentou redução após os 60 minutos de reação de cerca de 5,0 mg/L para a

condição 1C:2H₂O₂, mantendo-se constante para as demais condições (análises de nitrogênio amoniacal não foram feitas em duplicata).

A Tabela 5.4 sintetiza os valores de remoção de COT e ABS₂₅₄ alcançados para os processos utilizando potência de 95 W ao final dos 60 minutos de reação.

Tabela 5.4: Remoções de COT e ABS₂₅₄ obtidas nas reações com lâmpada de 95 W após 60 minutos de irradiação.

Remoção (%)	Proporção molar C:H ₂ O ₂		
	1C:1H ₂ O ₂	1C:2H ₂ O ₂	1C:4H ₂ O ₂
COT	48,6 ± 0,8	52,6 ± 3,4	74,2 ± 1,2
ABS ₂₅₄	79,0 ± 9,4	84,5 ± 3,3	90,9 ± 0,8

Os ensaios com lâmpada de 95 W apresentaram altas remoções de COT e ABS₂₅₄, chegando a 74 e 90%, respectivamente, para a condição de 1C:4H₂O₂. Os valores iniciais de COT apresentaram variações de, aproximadamente, 2mg/L para os ensaios com 1C:1H₂O₂ e 1C:4H₂O₂, e de 8mg/L para a condição 1C:2H₂O₂. Essas variações, decorrentes do uso de diferentes remessas de efluentes estão representadas pelas barras de erros e não influenciaram significativamente as remoções de COT.

Todos os ensaios oxidativos foram realizados sem alteração do pH inicial do efluente secundário, estando este sempre em torno da neutralidade. De acordo com ANDREOZZI *et al.* (1999), uma maior eficiência de degradação pode ocorrer na faixa de pH de 3 a 5, para a maior parte dos poluentes. Logo, é possível, que uma maior remoção de COT possa ser alcançada caso o pH inicial do efluente seja corrigido para essa faixa. Neste estudo, o pH não foi alterado, pois a adição de reagentes químicos levariam à necessidade de novo ajuste para pH neutro para evitar danos à membrana de osmose inversa e mesmo evitar o aumento da condutividade, já que o objetivo deste trabalho é obter água para reúso.

5.4.4 Avaliação da influência da potência da lâmpada na oxidação do efluente

A influência da intensidade da luz UV na oxidação do efluente foi avaliada a partir da comparação dos resultados obtidos para três diferentes potências de

lâmpadas UV-C, mantendo-se as relações molares de C:H₂O₂ constantes. As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam os resultados obtidos para as remoções de COT e ABS₂₅₄.

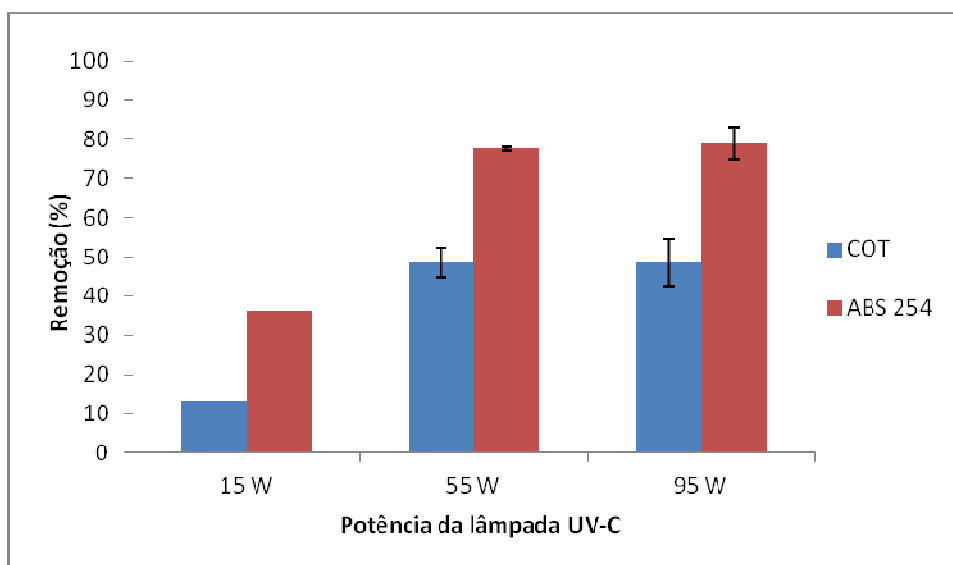


Figura 5.14: Resultado dos ensaios de H₂O₂/UV para a proporção molar 1C:1H₂O₂ ao final de 60 minutos de reação.

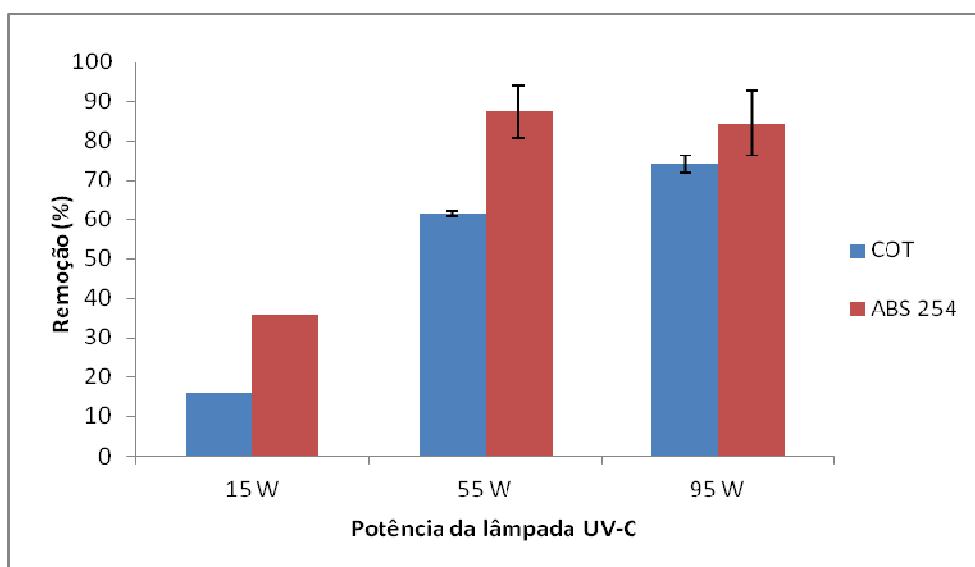


Figura 5.15: Resultado dos ensaios de H₂O₂/UV para a proporção molar 1C:2H₂O₂ ao final de 60 minutos de reação.

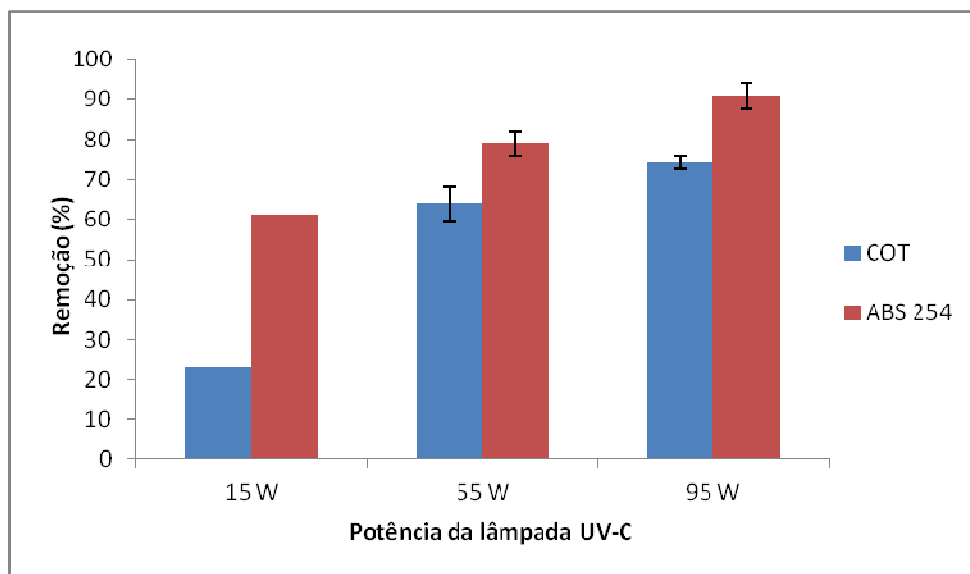


Figura 5.16: Resultado dos ensaios de H_2O_2/UV para a proporção molar 1C:4 H_2O_2 ao final de 60 minutos de reação.

Os resultados obtidos confirmam a influência da potência da lâmpada na produção de radicais hidroxila para degradação dos compostos presentes no efluente estudado. O aumento da potência UV-C impactou positivamente a remoção de matéria orgânica para as três proporções de C: H_2O_2 , o que pode ser observado pela remoção de COT após os 60 minutos de reação. Esse comportamento pode ser explicado pela maior geração de radicais $\bullet OH$, que são altamente reativos.

O aumento da potência de 55 W para 95 W na condição 1C:1 H_2O_2 não apresentou melhora na eficiência da remoção de COT e ABS₂₅₄. Esse resultado pode indicar a ocorrência de excesso de fótons no sistema, uma vez que baixa concentração de peróxido de hidrogênio foi empregada.

5.4.5 Avaliação da influência da proporção molar C: H_2O_2 na oxidação do efluente

A influência da concentração inicial de H_2O_2 na oxidação do efluente foi avaliada a partir da comparação dos resultados obtidos para três diferentes proporções molares C: H_2O_2 , mantendo-se a potência da lâmpada constante. As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam os resultados obtidos para as remoções de COT e ABS₂₅₄, onde proporções de 1C:1 H_2O_2 , 1C:2 H_2O_2 e 1C:4 H_2O_2 foram utilizadas.

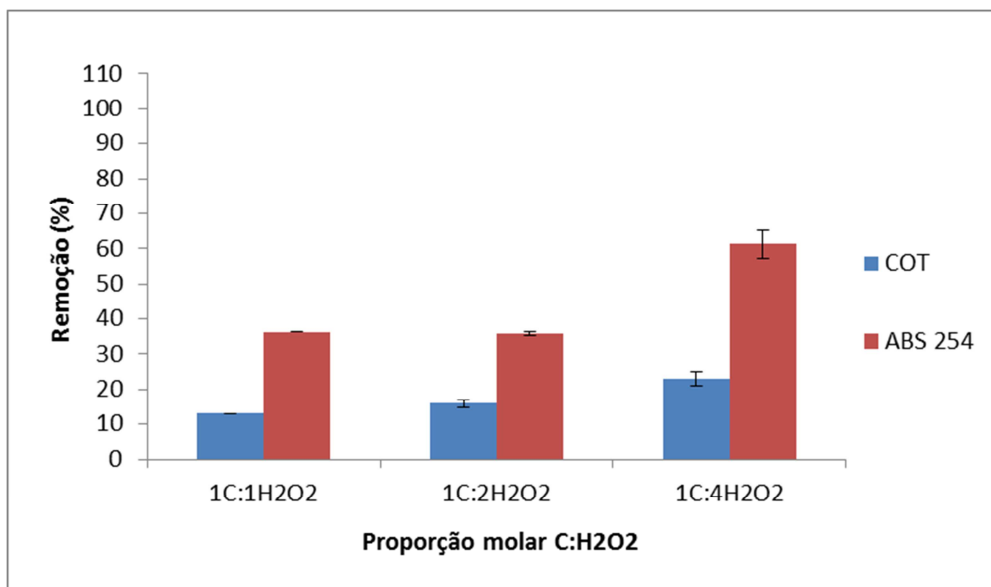


Figura 5.17: - Resultado dos ensaios de H₂O₂/UV para a lâmpada de 15 W ao final de 60 minutos de reação.

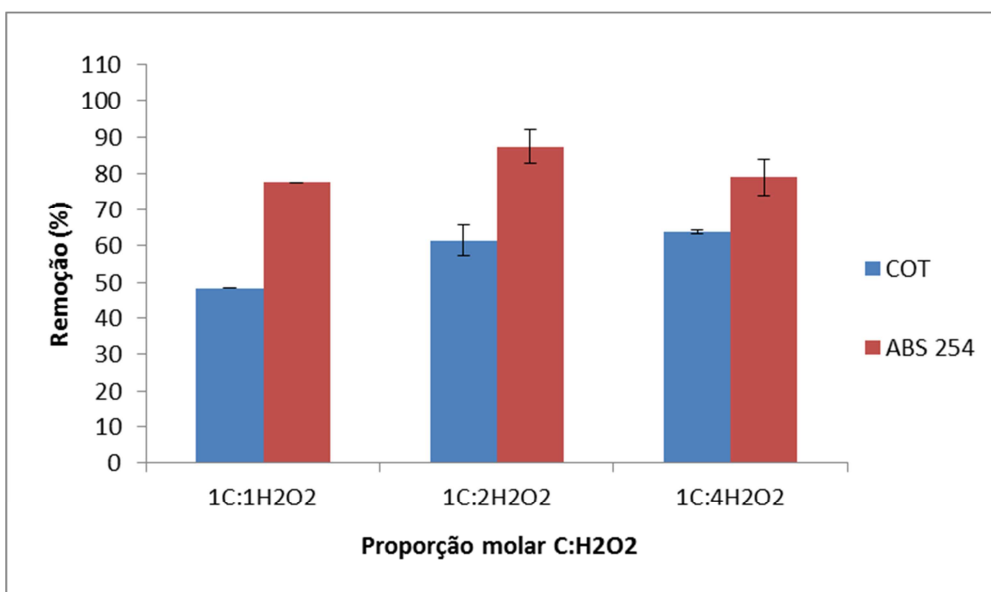


Figura 5.18: Resultado dos ensaios de H₂O₂/UV para a lâmpada de 55 W ao final de 60 minutos de reação.

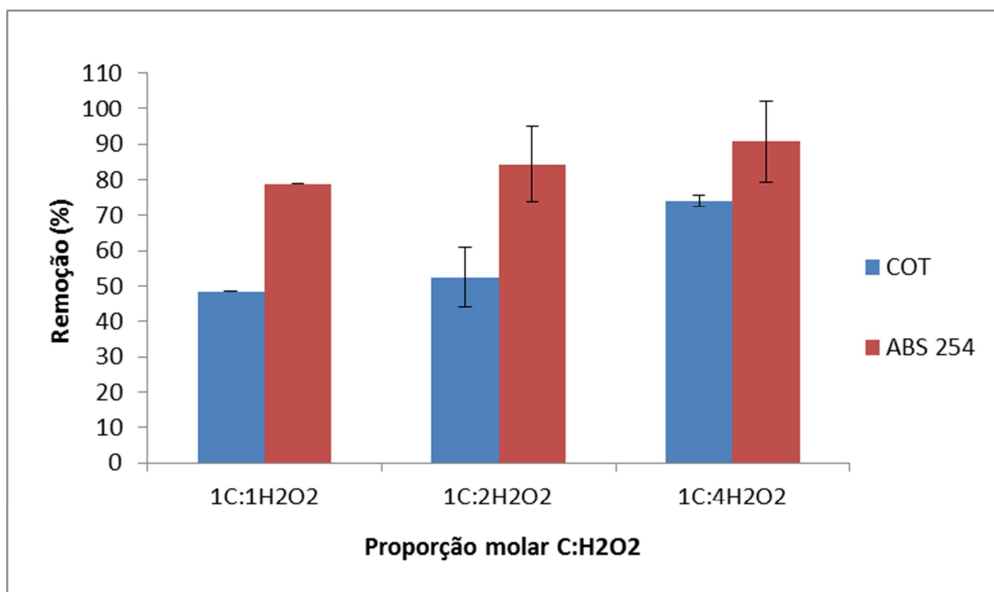


Figura 5.19: Resultado dos ensaios de H₂O₂/UV para a lâmpada de 95 W ao final de 60 minutos de reação.

O aumento da concentração de H₂O₂ no sistema resultou em um considerável aumento na remoção de matéria orgânica. Este aumento de remoção de COT se deve ao aumento da formação de radicais •OH que promove a degradação das substâncias orgânicas de forma não seletiva.

A pequena diferença na eficiência de remoção do COT entre as relações molares de 1C:2H₂O₂ e 1C:4H₂O₂ (62 e 64%, respectivamente) com lâmpada de 55 W sugere a possibilidade de excesso de peróxido no sistema, onde neste caso o radical hidroxila gerado passa a reagir também com o H₂O₂ e não com a matéria orgânica. O mesmo comportamento pode ser observado entre as relações molares de 1C:1H₂O₂ e 1C:2H₂O₂ com lâmpada de 95 W, onde remoções de 49 e 52%, respectivamente, foram obtidas ao final dos 60 minutos de reação.

O aumento da concentração de peróxido, para uma mesma potência de lâmpada, não promoveu uma melhora significativa na redução de ABS₂₅₄, com exceção da relação molar de 1C:2H₂O₂ para 1C:4H₂O₂ com lâmpada de 15 W. Assim como sugerido acima, pode estar ocorrendo um excesso de peróxido no sistema, o qual estaria reagindo com o radical •OH, reduzindo a quantidade de radicais disponíveis e, conseqüentemente, a taxa de mineralização. Outra possibilidade é que os compostos já podem ser sendo transformados, no caso de duplas e triplas ligações, uma vez que a ABS₂₅₄ avalia somente a transformação das moléculas orgânicas presentes e não a sua mineralização.

5.4.6 Influência do volume de efluente no processo oxidativo avançado

A influência do volume de efluente nas reações de oxidação foi avaliada na remoção de COT e redução de ABS_{254} . Os ensaios foram realizados para dois volumes diferentes na condição de 1C:4H₂O₂ com lâmpada de 95 W, com amostras sendo retiradas de 0 a 60 minutos de reação. Os volumes escolhidos foram:

- 2 litros - volume utilizado ao longo do estudo, baseado na literatura e em estudos anteriores realizados no Labpol;
- 4 litros - volume útil do reator, estando a lâmpada totalmente submersa no efluente.

Os resultados da remoção de COT e redução de ABS_{254} são apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21.

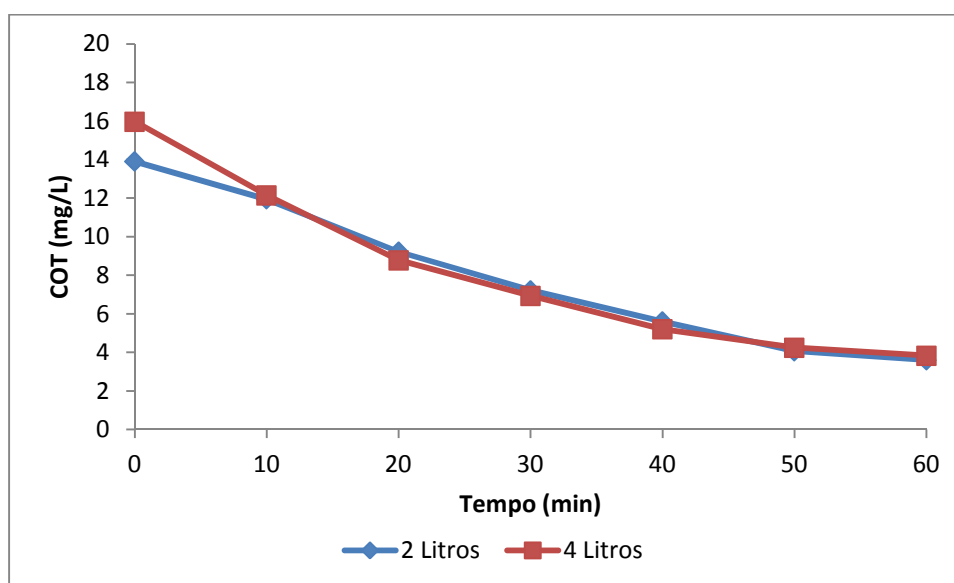


Figura 5.20: Concentração de COT na condição de 1C:4H₂O₂ / 95W ao longo dos 60 minutos de reação.

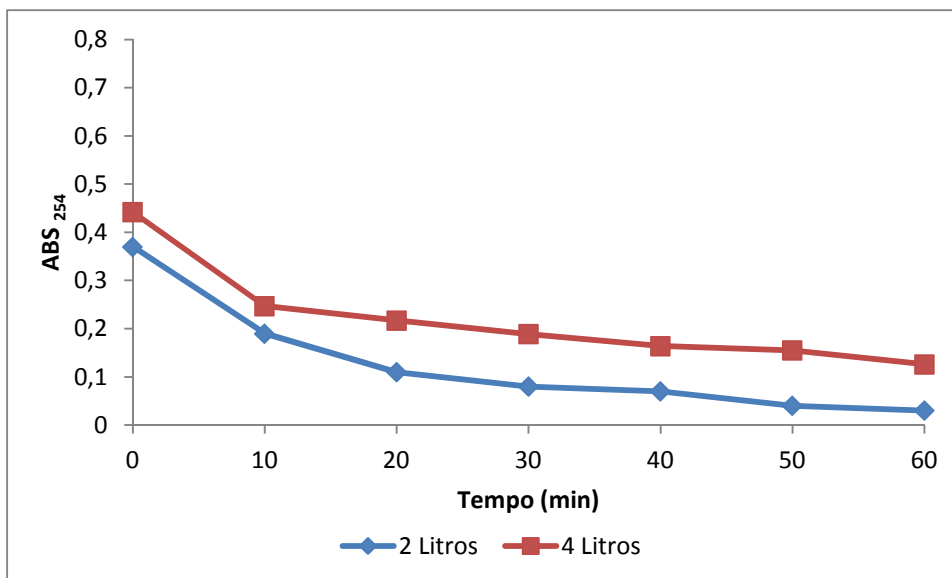


Figura 5.21: ABS₂₅₄ para a condição de 1C:4H₂O₂ / 95W ao longo dos 60 minutos de reação.

Os resultados evidenciam que não há diferença considerável na remoção de COT e que os redução de ABS₂₅₄ apresentaram pequena diferença para ensaios com volumes de 2 e 4 litros na condição avaliada. Com base nos resultados, verifica-se que parte da irradiação emitida pela lâmpada foi perdida quando utilizou-se 2 litros de efluente, sendo aproveitada apenas a irradiação proveniente da secção submersa da lâmpada. Estes resultados são importantes para o escalonamento do processo.

5.4.7 Cálculo da dose de UV no processo H₂O₂/UV

O consumo de energia elétrica representa uma fração substancial dos custos de um processo de foto-degradação de um efluente. Geralmente, o consumo de energia elétrica de POAs, depende dos inúmeros fatores experimentais, como: tipo de poluente a ser tratado, configuração do reator e tipo de fonte de luz usada.

A Tabela 5.5 sumariza as doses de UV e E_{EO} utilizadas em cada uma das condições oxidativas estudadas para um volume de 4 litros de efluente, com 60 minutos de irradiação.

O custo da aquisição de energia elétrica na REGAP é de 132,45 R\$/MWh, (PETROBRAS, 2012). A contribuição da energia elétrica no custo do tratamento para as condições oxidativas avaliadas é apresentada na Tabela 5.5. Não foram considerados os custos referentes a reposição da lâmpada UV, manutenção ou mão-de-obra. Adicionalmente, deverão ser somados os custos do oxidante (H₂O₂).

Tabela 5.5: Doses de UV e E_{EO} nas condições oxidativas estudadas.

Condição oxidativa	Dose de UV (Wh/L)	E_{EO} (Wh/L)	Custo energético (R\$/m ³)
1C:1H ₂ O ₂ /15W	3,75	62,7	8,30
1C:2H ₂ O ₂ /15W	3,75	51,3	6,79
1C:4H ₂ O ₂ /15W	3,75	30,2	4,00
1C:1H ₂ O ₂ /55W	13,75	47,7	6,32
1C:2H ₂ O ₂ /55W	13,75	33,2	4,40
1C:4H ₂ O ₂ /55W	13,75	31,4	4,16
1C:1H ₂ O ₂ /95W	23,75	82,5	10,93
1C:2H ₂ O ₂ /95W	23,75	74,8	9,91
1C:4H ₂ O ₂ /95W	23,75	40,5	5,36

Estimar o custo associado ao tratamento oxidativo é de necessário para avaliar a viabilidade da implementação do processo. Por representar uma fração substancial dos custos, o consumo de energia elétrica requerida para o processo H₂O₂/UV referente a utilização das lâmpadas UV foi estimado. Segundo SEYED-DORRAJI *et al.* (2009), os valores de E_{EO} permitem uma rápida determinação do custo relativo ao emprego de energia elétrica e indicam a potência total requerida.

Observa-se que o reator operando com 4 L de efluente consome metade da energia consumida pelo reator que opera com 2 L, e conseqüentemente, gera menor custo de energia. Estes resultados eram esperados, uma vez que se têm um melhor aproveitamento da irradiação da lâmpada.

5.4.8 Escolha da melhor condição para aplicação da Osmose Inversa

Após a realização de todos os ensaios com H₂O₂/UV, as melhores condições de operação foram selecionadas com base na remoção de COT. A Tabela 5.6 mostra os resultados obtidos ao final dos ensaios com H₂O₂/UV para as nove condições analisadas.

Tabela 5.6: Remoções e valores finais de COT e ABS₂₅₄ após 60 minutos de reação

Relação C:H ₂ O ₂	Potência da lâmpada UV-C (W)	Valor após 60 minutos de reação		Eficiência de Remoção (%)	
		COT (mg/L)	ABS ₂₅₄	COT	ABS ₂₅₄
		1:1	15	14,9± 0,1	0,26±0,01
1:2	15	14,2±0,3	0,26±0,02	15,9 ± 1,2	35,8 ± 14,4
1:4	15	13,0±0,2	0,18±0,01	23,0 ± 5,4	61,2 ± 5,2
1:1	55	6,8±0,3	0,08±0,05	48,4 ± 3,3	77,6 ± 10,8
1:2	55	4,9± 0,2	0,04±0,02	61,6 ± 0,4	87,4 ± 3,0
1:4	55	5,4±1,8	0,07±0,03	63,9 ± 3,4	79,0 ± 4,2
1:1	95	8,4±1,0	0,07±0,05	48,6 ± 0,8	79,0 ± 9,4
1:2	95	10,27± 3,5	0,05±0,02	52,6 ± 3,4	84,5 ± 3,3
1:4	95	3,6±0,5	0,03± 0,01	74,2 ± 1,2	90,9 ± 0,8

A partir da análise dos resultados expostos na Tabela 5.6 conclui-se que a maior remoção de matéria orgânica é obtida para a proporção molar de 1C:4H₂O₂ com lâmpada de 95 W. Contudo, boas remoções de COT também são obtidas para as proporções molares de 1C:2H₂O₂ e 1C:4H₂O₂ com lâmpada de 55 W, onde valores acima de 60% de remoção de COT são alcançados.

As condições selecionadas como pré-tratamento para a etapa de osmose inversa são: 1C:4H₂O₂/95W, que apresentou as melhores remoções de COT e ABS₂₅₄ e 1C:2H₂O₂/55W que apresentou bom resultado de remoção com menor gasto energético e de reagente.

5.5 Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)

Os ensaios de Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) foram realizados para os efluentes tratados pelas duas melhores condições escolhidas na etapa de oxidação avançada e para o efluente secundário. Os ensaios buscam avaliar a redução do potencial incrustante do efluente, possibilitando sua utilização da etapa de osmose

inversa. O SDI realizado foi o padrão de 15 minutos (SDI_{15}) e os ensaios foram feitos em duplicatas.

O efluente secundário apresentou resultados de SDI_{15} acima de 6, para membrana de nitrato de celulose, caracterizando a necessidade de um pré-tratamento antes da etapa de osmose inversa. Ensaio realizado com efluente após tratamento oxidativo, nas condições de 1C:2H₂O₂/55W e 1C:4H₂O₂/95W, apresentaram valores mais baixos de SDI - em torno de 3 - estando dentro da faixa aceitável para operação em osmose inversa.

RIBEIRO (2012) e DIAS (2011) trataram efluentes de refinaria utilizando processos distintos - POA e MBBR seguido de filtro lento de areia, respectivamente - obtendo SDI_{15} em torno de 5. Esses resultados mostram que os valores de SDI obtidos para os efluentes pré-tratados neste estudo estão de acordo com os resultados de outros trabalhos e ainda apresentam melhor desempenho, indicando menor potencial de incrustação. A faixa de valores de SDI_{15} para a utilização de águas em membranas de OI é apresentada na Tabela 3.14.

A Figura 5.22 apresenta uma comparação visual entre uma membrana nova e as membranas utilizadas nos ensaios de SDI com efluente secundário e pós-tratamento oxidativo, corroborando com os resultados expostos acima.



Figura 5.22: Comparação visual entre as membranas de Nitrato de Celulose após o ensaio de SDI. (a) membrana nova, (b) efluente secundário, (c) efluente após POA

De acordo com MOSSET *et al.* (2008) *apud* RIBEIRO (2012), a coloração marrom da membrana pode ser proveniente de incrustações de origem orgânica na superfície da membrana polimérica. A matéria orgânica é uma mistura heterogênea que interage com a superfície e poros da membrana (AMY & CHO, 1999), podendo levar à interferência nos resultados de SDI. Segundo ZULARISAM *et al.* (2006), a

fração hidrofóbica da matéria orgânica é a maior responsável pela formação de incrustação.

5.5.1 Comparação entre membranas de composição diferentes

Com o objetivo de avaliar a influência da membrana nos resultados de SDI foi realizado um teste comparativo entre duas membranas de diferentes composições. As membranas utilizadas eram de Nitrato de Celulose e Éster de Celulose (75-80% nitrato + acetato). Os resultados estão sumarizados na Tabela 5.7.

A membrana de Nitrato de Celulose foi escolhida com base em estudos prévios realizados por DIAS (2011) e RIBEIRO (2012), que foram baseados na norma ASTM D4189 – 95 (reaprovada em 2002). Esta norma não especifica o tipo de membrana a ser utilizada no ensaio de SDI. A membrana de Éster de Celulose (75-80% nitrato + acetato) foi baseada na norma ASTM D4189 – 2007. Esta versão da norma especifica que a membrana a ser utilizado no ensaio de SDI deve ser de Éster de Celulose (50-75% nitrato + acetato). Os ensaios para determinar o SDI foram feitos em triplicata.

Os resultados de SDI mostraram menores valores usando-se a membrana de éster de celulose, atingindo valores em torno de 2,0 para o efluente oxidado. Com base nos resultados obtidos, vemos que o teste de SDI é influenciado pela composição da membrana.

Tabela 5.7: Resultados de SDI para diferentes tipos de membrana

Membrana	Condição	SDI
Nitrato de Celulose ⁽¹⁾	Efluente Secundário	6,06
	1C:2H ₂ O ₂ /55W	3,24 ± 0,8
	1C:4H ₂ O ₂ /95W	2,83 ± 1,1
Ester de Celulose ⁽²⁾ (75-80% nitrato + acetato)	Efluente Secundário	4,3
	1C:2H ₂ O ₂ /55W	1,82 ± 0,3
	1C:4H ₂ O ₂ /95W	2,03 ± 0,4

(1) Membrana usada em outros estudos (DIAS, 2011; RIBEIRO, 2012)

- (2) Membrana mais parecida com a recomendada pela ASTM D4189 – 2007 (50-75% nitrato + acetato)

Polímeros hidrofílicos como a celulose e seus derivados são mais interessantes para usos em membranas devido à baixa tendência à adsorção de solutos (ENGEL, 2011). As membranas hidrofóbicas, segundo ZULARISAM *et al.* (2006), tem maior efeito incrustante do que as membranas hidrofílicas de tamanho semelhante, sugerindo que o mecanismo de incrustação é regulado por meio de adsorção.

Ainda segundo ENGEL (2011), apesar das excelentes propriedades, os ésteres de celulose são bastante sensíveis à degradação térmica, química e biológica, de modo que ajustes de pH (mantido entre 4 e 6,5) e uso de temperatura ambiente devem ser empregados para evitar tal degradação.

ALHADIDI *et al.* (2012) testaram oito diferentes tipos de membrana (três destes indicados pela ASTM) no ensaio de SDI para avaliar a eficiência da UF como pré-tratamento para a OI. Diferentes valores de SDI foram obtidos para os diversos tipos de membranas, indicando que o SDI padrão, apesar de prático, não é o indicador de incrustação ideal. QUEVEDO *et al.* (2011) também observaram a influência do tipo de membrana nos valores de SDI, não permitindo que os resultados fossem comparados.

Apesar de todas as considerações sobre os materiais das membranas, bem como das condições de operação, deve-se considerar que é fundamental um teste padrão para a determinação do SDI, neste caso o recomendada pela norma ASTM D4189 – 2007.

5.6 Osmose Inversa

O sistema de osmose inversa foi utilizado visando à redução da condutividade por meio da remoção de sais dissolvidos e a remoção de matéria orgânica residual, a fim de enquadrar o efluente à qualidade de água exigida para reúso em torres de resfriamento e caldeiras. A seguir serão apresentados os resultados de osmose inversa para o efluente proveniente do processo H_2O_2/UV .

5.6.1 Teste de Permeação

O teste de permeação foi realizado com a finalidade de se obter um permeado com características adequadas ao reúso em torres de resfriamento e caldeiras, onde a pressão de operação do sistema e o grau de recuperação foram avaliados para um volume de 4 litros de efluente. A pressão de operação foi escolhida com base em informações do fabricante do equipamento e posteriormente um novo valor foi testado com base na pressão utilizada na planta piloto da REGAP. As pressões de operação escolhidas foram 30 e 10 bar, respectivamente. O grau de recuperação máximo testado para a qualidade do permeado foi de 25%. Industrialmente, a recuperação em torno de 70% é atingida aumentando-se o número de estágios.

Ao longo dos ensaios foram analisadas as características da alimentação, do permeado e do concentrado para os diferentes graus de recuperação, onde os seguintes parâmetros foram acompanhados: condutividade, COT, pH, nitrogênio amoniacal e fluxo de permeado.

5.6.1.1 Pressão de operação – 10 bar

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam os resultados de COT e condutividade da corrente de permeado obtidos ao longo dos ensaios com pressão de 10 bar, para os efluentes pré-tratados pelo processo H_2O_2/UV nas condições de 1C:2 H_2O_2 /55W e 1C:4 H_2O_2 /95W.

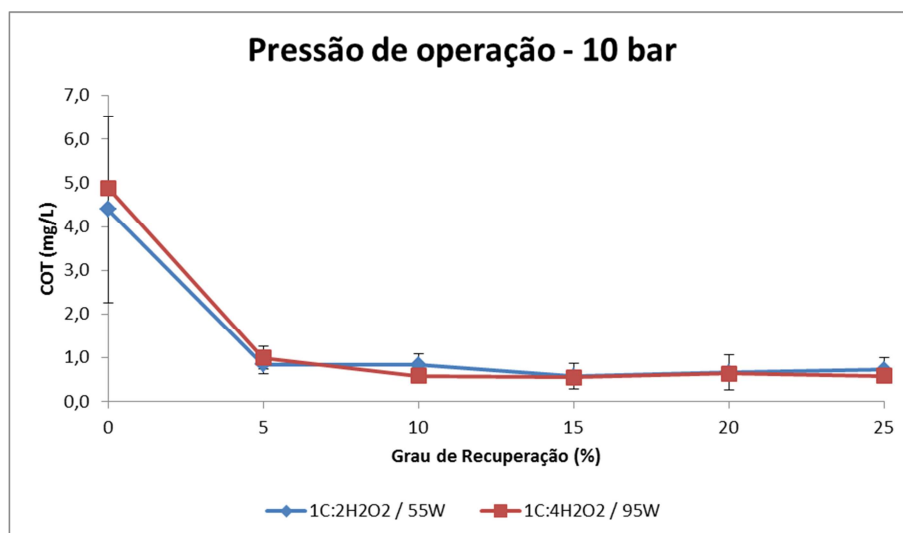


Figura 5.23: Concentrações de COT do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 10 bar.

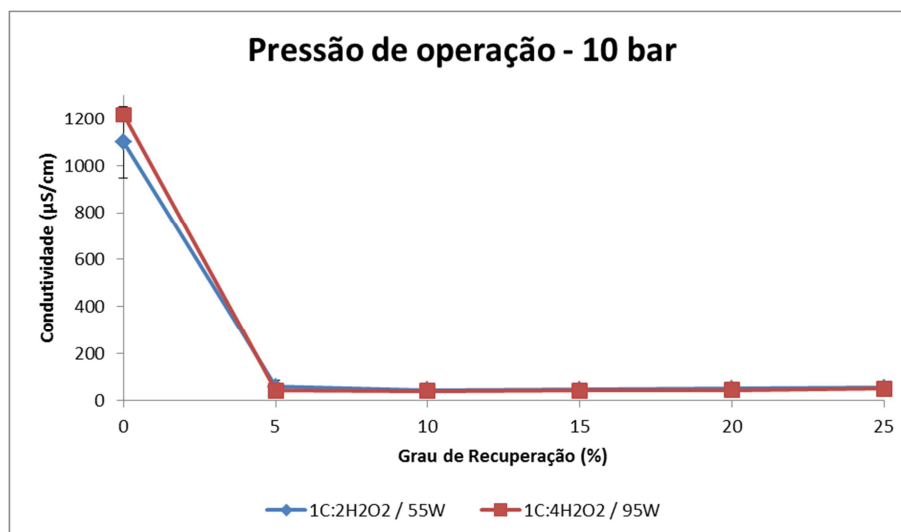


Figura 5.24: Condutividade do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 10 bar.

Os gráficos das Figuras 5.23 e 5.24 mostram que o processo de osmose inversa foi eficiente na redução de COT e condutividade, não havendo diferença significativa entre os efluentes pré-tratados avaliados. Os permeados obtidos após o tratamento, para um grau de recuperação de 25%, apresentaram-se dentro dos limites recomendados para água de alimentação em torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão, possibilitando seu reúso. Os fluxos de permeado mantiveram-se relativamente constantes ao longo do experimento, ficando em torno de 19,0 L/h.m², para a condição 1C:2H₂O₂/55W, e 17,0 L/h.m², para a condição 1C:4H₂O₂/95W. A Tabela 5.8 sumariza os resultados obtidos para o grau de recuperação de 25%.

Tabela 5.8: Resultados dos ensaios de OI operando com pressão de 10 bar.

Parâmetro	Permeado da OI pré-tratado com POA	
	1C:2H ₂ O ₂ / 55 W	1C:4H ₂ O ₂ / 95 W
Condutividade (µS/cm)	54,8 ± 13,6	51,5 ± 1,0
pH	7,7 ± 0,3	7,5 ± 0,4
COT (mg/L)	0,73 ± 0,28	0,58 ± 0,11
Amônia (mg/L)	0,57 ± 0,32	0,41 ± 0,09

As correntes de concentrado atendem aos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 430/2011, podendo ser descartadas nos corpos hídricos. Os valores de condutividade, COT e nitrogênio amoniacal para as correntes de concentrado variaram de 1619 – 1722 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 5,9 – 6,3 mg/L e 1,76 – 2,35 mg/L, respectivamente.

5.6.1.2 Pressão de operação – 30 bar

As Figuras 5.25 e 5.26 apresentamos resultados de COT e condutividade da corrente de permeado obtidos ao longo dos ensaios com pressão de 30 bar, para os efluentes pré-tratados pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ nas condições de 1C:2 H_2O_2 /55W e 1C:4 H_2O_2 /95W.

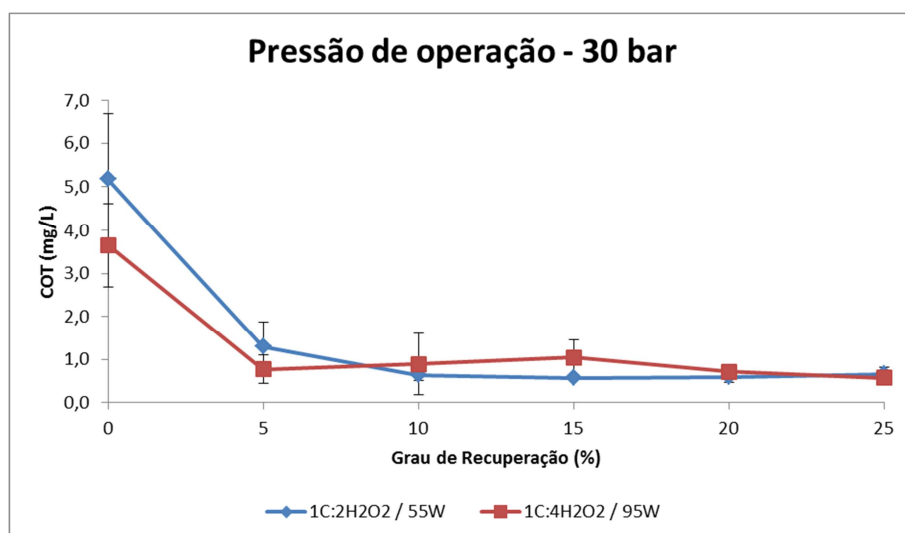


Figura 5.25: Concentração de COT do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 30 bar.

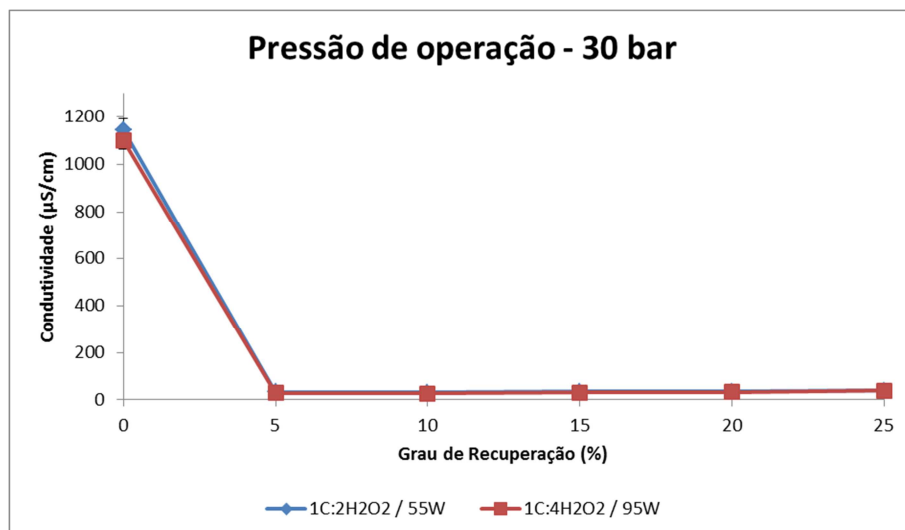


Figura 5.26: Condutividade do permeado em função do grau de recuperação para pressão de 30 bar.

Os gráficos das Figuras 5.25 e 5.26 mostram que o processo de osmose inversa foi eficiente na redução de COT e condutividade, não havendo diferença significativa entre os efluentes pré-tratados avaliados. Os permeados obtidos após o tratamento, para um grau de recuperação de 25%, apresentaram características adequadas aos limites recomendados para água de alimentação em torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão, possibilitando seu reúso. Os fluxos de permeado, novamente, mantiveram-se relativamente constantes ao longo do experimento, ficando em torno de $86,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, para a condição $1\text{C}:2\text{H}_2\text{O}_2/55\text{W}$, e $62,6 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, para a condição $1\text{C}:4\text{H}_2\text{O}_2/95\text{W}$. Os resultados obtidos para o grau de recuperação de 25% são apresentados na Tabela 5.9.

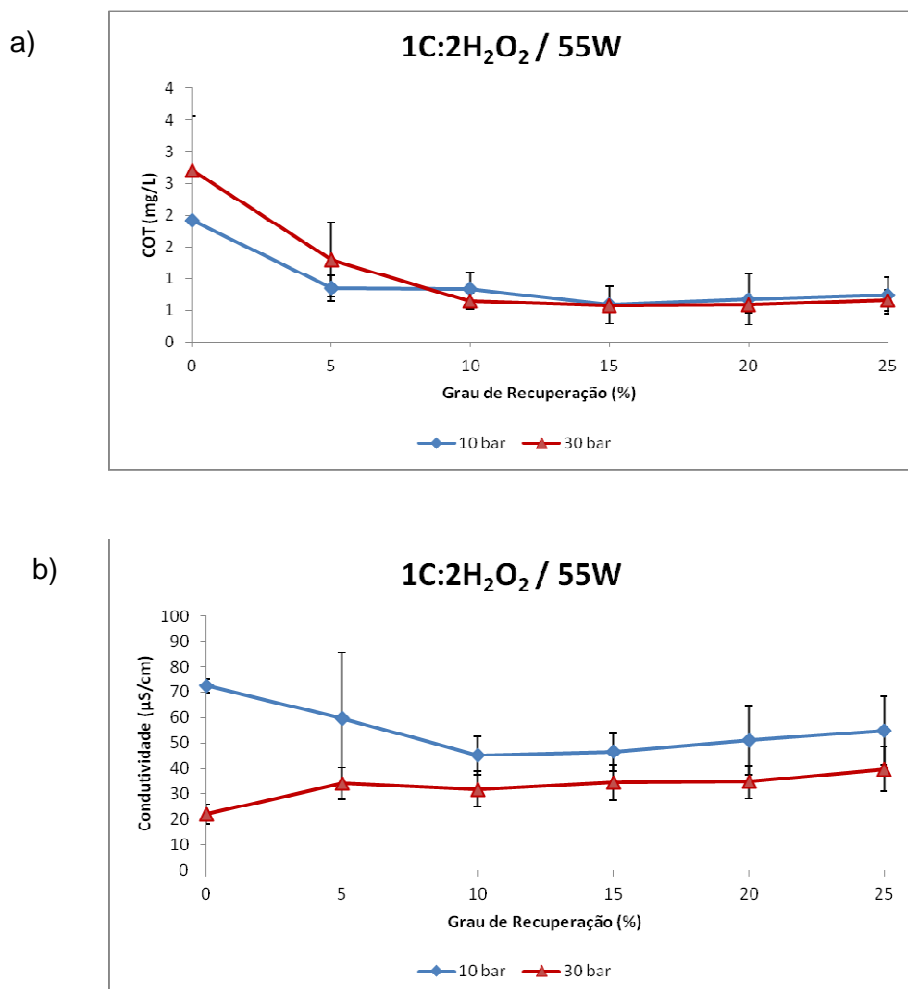
Tabela 5.9: Resultados dos ensaios de OI operando com pressão de 30 bar.

Parâmetro	Permeado da OI pré-tratado com POA	
	1C:2H ₂ O ₂ / 55 W	1C:4H ₂ O ₂ / 95 W
Condutividade (µS/cm)	39,7 ± 8,8	38,46 ± 5,5
pH	7,5 ± 0,5	7,3 ± 0,3
COT (mg/L)	0,66 ± 0,2	0,57 ± 0,12
Amônia (mg/L)	0,90 ± 0,04	0,40 ± 0,13

As correntes de concentrado atendem aos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 430/2011, podendo ser descartadas nos corpos hídricos. Os valores de condutividade, COT e nitrogênio amoniacal para as correntes de concentrado variaram de 1536 - 1588 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 5,9- 7,1mg/L e 2,7 – 4,4 mg/L, respectivamente.

5.6.2 Escolha da melhor condição de operação para a etapa de OI

A Figura 5.27 apresenta os resultados de COT e condutividade das correntes de permeado obtidos ao longo dos ensaios com pressões de 10 e 30 bar, para os efluentes tratados pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ nas condições de 1C:2 $\text{H}_2\text{O}_2/55\text{W}$ e 1C:4 $\text{H}_2\text{O}_2/95\text{W}$.



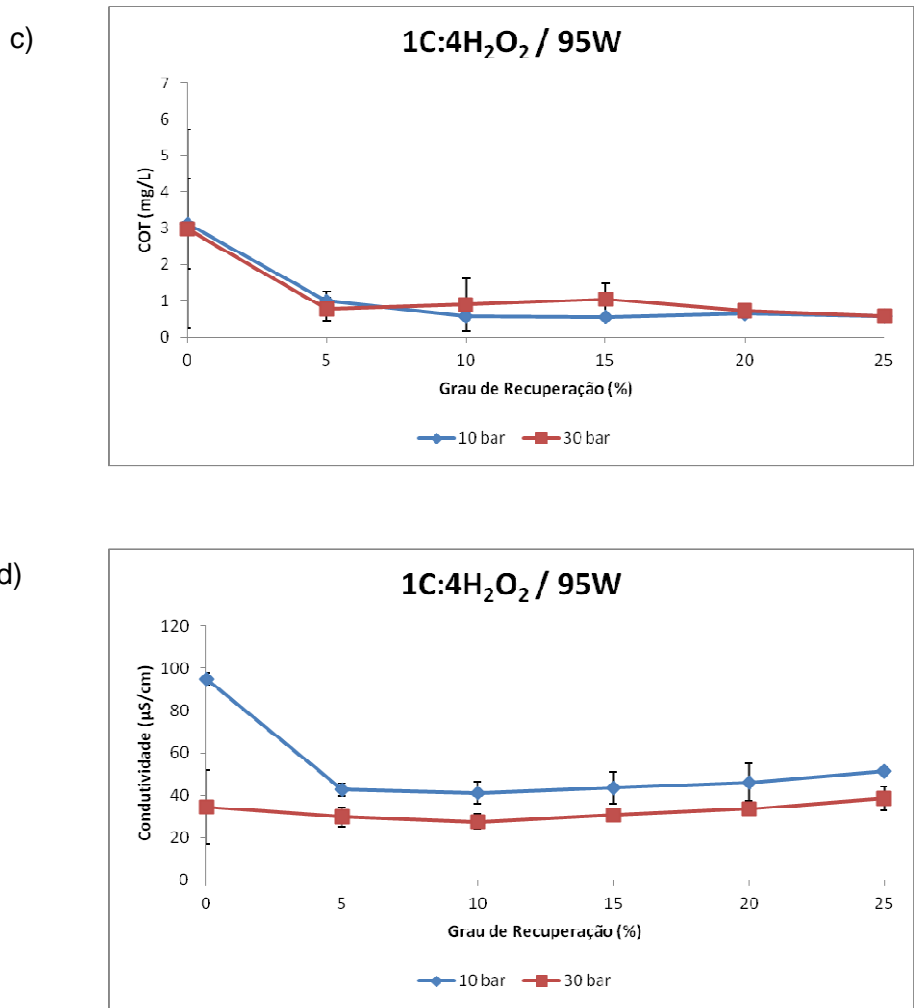


Figura 5.27: Comparação dos resultados de COT e condutividade com a variação da pressão de operação do sistema de OI.

Como era de se esperar, as características do permeado ao final do ensaio não foram significativamente afetadas pelo aumento da pressão do sistema, contudo, o tempo requerido aumentou bruscamente quando a pressão foi reduzida de 30 para 10 bar. Isso pode ser explicado pela equação $J = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$, onde a redução da força motriz aplicada ao sistema (ΔP), mantendo-se a pressão osmótica constante, promove a queda do fluxo permeado e, conseqüentemente, no aumento do tempo necessário para permean um mesmo volume.

De acordo com HABERT *et al.* (2006), pressões reduzidas fornecem fluxos permeados menores, quando comparados com condições mais severas de pressão. Contudo, melhores resultados são obtidos, pois, em condições menos polarizadas, a incrustação é menor e o fluxo permeado se estabiliza mais rapidamente e em valores superiores.

Com base no exposto, apesar do maior tempo de operação requerido, a pressão de 10 bar foi escolhida para dar prosseguimento ao trabalho, por ser mais utilizada em aplicações reais.

A Tabela 5.10 sumariza os resultados obtidos para os efluentes após tratamentos com H₂O₂/UV e para os permeados após processo de osmose inversa operando sob pressão de 10 bar. Os limites recomendados para reúso em torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão também são apresentados, onde pode-se observar que o processo de osmose inversa forneceu permeado apto para o reúso.

Tabela 5.10: Limites requeridos para o reúso em torre de resfriamento e caldeira de alta pressão e resultados do efluente gerado após POA e do permeado após acoplamento POA-OI.

Fonte: * Adaptado de CROOK (1996) *apud* DIAS (2011)

Parâmetro	Efluente após POA		Efluente após OI		Limites recomendados*	
	1C:2H ₂ O ₂ / 55 W	1C:4H ₂ O ₂ / 95 W	1C:2H ₂ O ₂ / 55 W	1C:4H ₂ O ₂ / 95 W	Torre de resfriamento	Caldeira de alta pressão (>50bar)
Condutividade (µS/cm)	1208±194	1409±446	54,8 ± 31,6	51,5 ± 1,0	12.000	60
pH	7,5 ± 0,1	7,7 ± 0,1	7,7 ± 0,3	7,2 ± 0,4	6,9 – 9,0	8,2 – 9,0
Turbidez (UNT)	-	-	-	-	50	-
DQO (mg/L)	-	-	-	-	75	1
COT (mg/L)	4,9 ± 0,2	3,6 ± 0,5	0,73 ± 0,3	0,58 ± 0,1	-	-
Amônia (mg/L)	2,1	1,3	0,57 ± 0,3	0,41 ± 0,1	20	1
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	-	-	-	-	100	0,5

5.6.3 Teste de permeação de longa duração

Após constatar a eficiência do processo de OI na redução de COT, condutividade e amônia, possibilitando o reúso do efluente tratado até mesmo em condições mais exigentes como caldeiras de alta pressão, avaliou-se a eficiência do POA como pré-tratamento para a osmose inversa. Foram realizados testes de permeação de longa duração (150 horas) sob pressão de 10 bar, para as condições de 1C:2H₂O₂/55W e 1C:4H₂O₂/95W e para o efluente secundário, onde a tendência a formação de incrustações foi avaliada por meio do acompanhamento do fluxo de permeado, os quais estão representados na Figura 5.28.

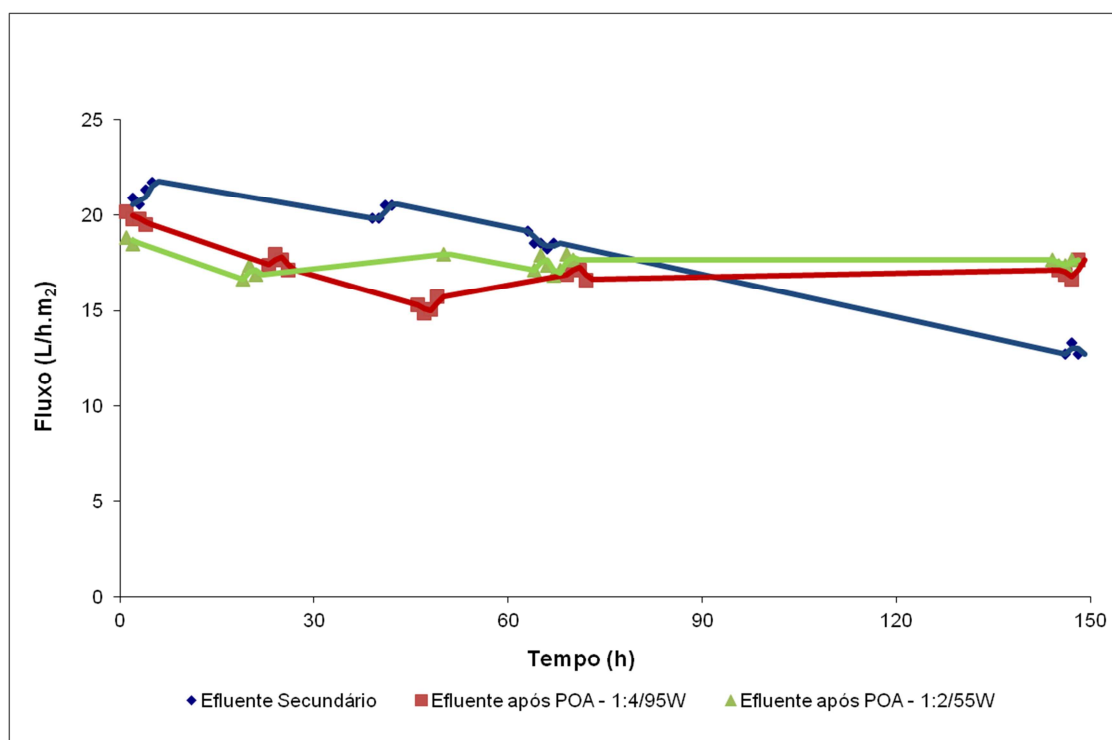


Figura 5.28: Avaliação da queda do fluxo de permeado durante teste de permeação de longa duração.

Pode-se observar uma maior queda no fluxo de permeado para o efluente secundário, chegando a 38%, conforme apresentado na Tabela 5.11. O declínio do fluxo permeado com o tempo, devido ao aumento da resistência hidráulica, tem como principal causa a incrustação formada na membrana.

Segundo ZULARISAM *et al.* (2006), estudos anteriores realizados por diversos pesquisadores mostraram que substâncias húmicas (aromáticas) causam entupimento irreversível nas membranas. Este cenário pode ser devido à alta aromaticidade destas

sustâncias, ao comportamento de adsorção, seu caráter hidrofóbico e maior peso molecular que levam à incrustação.

O declínio na produtividade pode também ser interpretado como uma necessidade de fornecimento de energia adicional ao sistema de filtração de modo a manter o desempenho do sistema constante (ZULARISAM *et al.*, 2006). Isso acarretaria em um custo operacional mais elevado, tornando o processo menos favorável.

Tabela 5.11: Valores de fluxo de permeado após o teste de permeação de 150 h.

Processo	Fluxo Inicial (L/ h. m ²)	Fluxo Final (L/ h. m ²)	Queda do fluxo (%)
Efluente secundário	21	13	38
1C:2H ₂ O ₂ /55W	19	17,5	8
1C:4H ₂ O ₂ /95W	20	17	15

Uma comparação visual entre uma membrana nova e as membranas após o processo de OI de longa duração é apresentada na Figura 5.29. Pode-se observar um acúmulo de partículas na superfície das membranas após permeação do efluente.

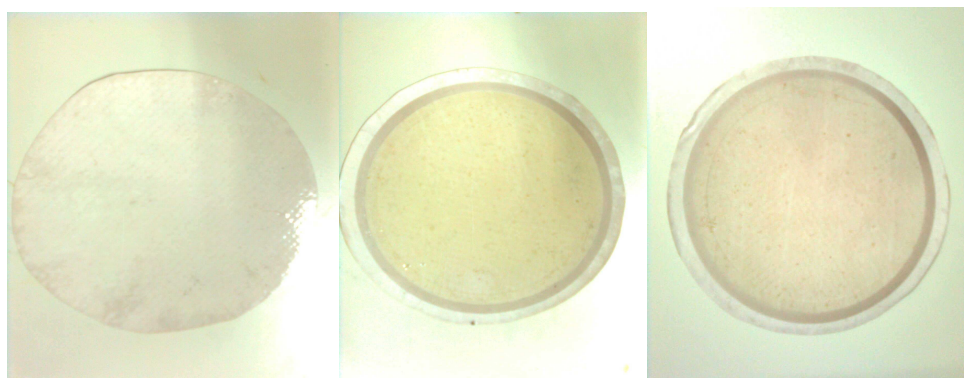


Figura 5.29: Membranas de OI após ensaios de longa duração. (a) membrana nova, (b) efluente secundário, (c) efluente após POA

5.6.4 Microscopia de Epifluorescência

Após os ensaios de osmose inversa, foram realizadas análises de microscopia de epifluorescência nas membranas de modo a verificar a presença de células,

causadoras de biofilme. Na presença de corante fluorescente, as células vivas apresentam coloração verde, enquanto as células mortas ficam vermelhas.

A Figura 5.30 apresenta os resultados obtidos para o efluente secundário e para os efluentes após pré-tratamento com POA.

Conforme esperado, a membrana na qual filtrou-se o efluente pré-tratado pelo POA apresentou menor quantidade de células coradas. Provavelmente, a concentração de micro-organismos no efluente pré-tratado pelo processo H_2O_2/UV estava próxima de zero, uma vez que no processo H_2O_2/UV há a inativação dos micro-organismos. A menor formação de biofilme, provavelmente, está associada a menor concentração de matéria orgânica, verificada pelas medições de COT.

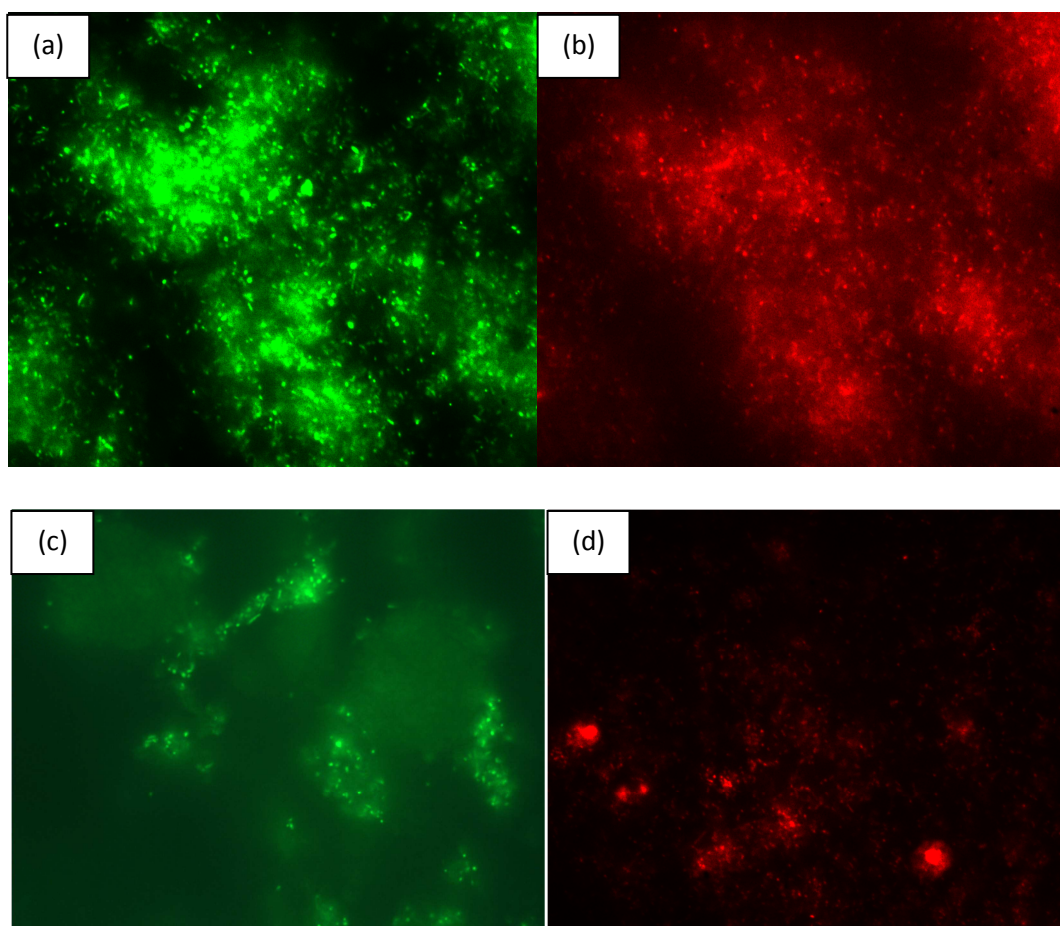


Figura 5.30: Análise de Microscopia de Epifluorescência das membranas após OI: (a) e (b) Efluente secundário; (c) e (d) Efluente pré-tratado com POA.

Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões

Este capítulo apresenta as principais conclusões em função dos objetivos propostos e resultados obtidos, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

O processo H_2O_2/UV apresentou excelentes resultados na remoção de matéria orgânica e redução de ABS_{254} em amostras de efluente secundário provenientes da REGAP, apesar da grande variabilidade das amostras recebidas. Maiores reduções de ABS_{254} em relação à remoção de COT indicam que os compostos estão sendo oxidados a compostos mais simples e que a mineralização do efluente ocorre mais lentamente. Os processos utilizando H_2O_2 e radiação UV, separadamente, foram pouco eficientes, com baixas remoções de COT e de ABS_{254} para todos os casos avaliados. Os resultados obtidos indicam que a oxidação via radical hidroxila ($\bullet OH$), proveniente da reação do peróxido de hidrogênio com a radiação UV, é muito mais efetiva do que a oxidação pelo peróxido de hidrogênio ou pela fotólise.

Foi observado um leve aumento no valor do pH ao longo dos ensaios, possivelmente devido à presença da amônia liberada na solução pela quebra dos compostos nitrogenados.

Os melhores resultados de remoção de matéria orgânica foram obtidos para a proporção molar $1C:4H_2O_2$ com lâmpada UV de 95W (acima de 70%), atingindo reduções de ABS_{254} superiores a 90%. A condição $1C:2H_2O_2$ com lâmpada UV-C de 55W também apresentou bons resultados (acima de 60% e 87%, para COT e ABS_{254}). Os efluentes tratados nestas duas condições foram escolhidos para avaliação na etapa de osmose inversa.

O efluente secundário apresentou valor de índice de densidade de sedimentos acima de 5, caracterizando um alto potencial de incrustação e a necessidade de um pré-tratamento. Os efluentes tratados pelo POA apresentaram valores dentro da faixa aceitável para o uso em membranas de osmose inversa.

Os permeados da osmose inversa apresentaram ótimos resultados de remoção de condutividade, nitrogênio amoniacal e COT, se adequando aos critérios de reúso em torres de resfriamento e caldeiras. Os concentrados se enquadram nos padrões exigidos pela legislação, estando apto ao descarte.

A queda do fluxo observada ao longo dos ensaios de osmose inversa indicaram a formação de incrustações, sendo mais intensa para o efluente secundário. Os resultados da microscopia de epifluorescência realizada nas membranas corroboram com a informação supramencionada confirmando a presença de biofilme.

A utilização do processo oxidativo avançado, H_2O_2/UV , como pré-tratamento para o processo de osmose inversa se mostrou bastante eficiente, reduzindo a formação de incrustações e possibilitando o reúso na refinaria. Por apresentar excelentes resultados, utilizando menor quantidade de reagente e menor potência de lâmpada, a condição 1C:2 H_2O_2 /55W se torna uma boa opção de pré-tratamento para a osmose inversa a ser avaliada em escala piloto.

6.2 Sugestões

- Quantificação dos radicais hidroxila gerados pelo sistema;
- Quantificação da intensidade de fluxo de fótons emitida pelas lâmpadas UV-C;
- Identificação e caracterização dos micro-organismos presentes no biofilme formado na membrana de osmose inversa;
- Realização de testes de osmose inversa com grau de recuperação maior;
- Avaliar outras metodologias para identificar o potencial de incrustação do efluente nas membranas de osmose inversa;
- Realizar análise econômica do processo oxidativo H_2O_2/UV .

Capítulo 7 - Referências Bibliográficas

ALCÁZAR, C.B., VELA, M.C.V., ZAFRILLA, J.M.G., GARCÍA, J.L., 2010, "Study of different pretreatments for reverse osmosis reclamation of a petrochemical secondary effluent", *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, pp. 883–889.

ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A. J. B., SCHURER, R. *et al.*, "Using SDI, SDI+ and MFI to Evaluate Fouling in a UR/RO Desalination Pilot Plant", *Desalination*, n. 285, pp. 153-162, 2012. ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R., 2007, "The design of waterusing systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition". *Chemical Engineering Journal*, v. 128, n. 1, p. 33-46.

AMORIM, R. S., 2005, *Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo: caso REPLAN*. Dissertação de M.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil.

AMY, G. & CHO, J., 1999, "Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling." *Water Science and Technology*, v. 40, pp. 131-139.

ANA (Agência Nacional de Águas), *Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil - Informe 2011*, Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/>. Acesso em: Junho, 2012.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V, INSOLA, A., MAROTTA, R., 1999, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, v. 53, pp. 51–59.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), *Anuário Estatístico 2011*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: Março, 2012.

APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D. C., USA.

APHA, AWWA, WPCF, 1992, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D. C., USA

Apresentação Petrobrás - Refinaria Gabriel Passos. Disponível em: http://www.institutobrasil.com/site_antigo/web/saneamento/download/23_setembro/apresenta_regap.pdf, Acesso em: Dezembro, 2011.

AZBAR N., YONAR T., KESTIOGLU K., 2004, "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere*, v. 55, pp. 35–43.

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

BARBOSA, F. L., 2007, *Regulamentação do reúso de água em refinarias – análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BERNARDO, P., & DRIOLI, E., "Membrane Technology: Latest Applications in the Refinery and Petrochemical Field". In: Enrico & G. Lidietta (Eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, chapter 4.08, pp. 211-239, Oxford: Elsevier., 2010.

BETTIOL, V.R., 2004, *Estudo da influência do ClO₂ sobre membranas de poliamida para osmose inversa*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BORGES, C., 2009, "Processos de Separação com Membranas para a Redução dos Impactos Energético e Ambiental dos Processos Industriais", Colóquio anual de engenharia química, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BRASIL. (Código de Águas). *Decreto Federal nº. 24.643, de 10 de julho de 1934*. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d24643.htm. Acesso em: Setembro, 2011.

BRASIL. (PNRH) *Política Nacional de Recursos Hídricos. Lei nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997*. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm. Acesso em: Setembro, 2011.

BRITTO, J.M., RANGEL, M.C., 2008, "Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais", *Quim. Nova*, v. 31, n. 1, pp. 114-122.

COMPERJ, 2012. Disponível em: <http://www.comperj.com.br>. Acesso em: Março, 2012.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm> , Acesso em: Junho, 2012

CONCEIÇÃO, D.M., ANGELIS, D.A., BIDOIA, E.D., ANGELIS, D. DE F.,2005, “Fungos Filamentosos Isolados do Rio Atibaia, SP e Refinaria de Petróleo Biodegradadores de Compostos Fenólicos”, *Arq. Inst. Biol*, v. 72, n.1, pp.99-106.

COSTA, A.C.M., 2009, *Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DALL'AGNOL, R., ZAGONEL G.F., ADÃO D.C., ZAMORA P.P., VECHIATTO W.W.D., SUCHEK E.M., COSTA B.J., “Remediação de efluentes do processo de produção de biodiesel utilizando processos oxidativos avançados”, In: Congresso Internacional de BioEnergia, 6. Disponível em: http://www.tecpar.br/cerbio/Arquivo/arquivos/ID_242_Giuliano_Ramon.pdfAcesso em: Março, 2012.

DANIEL, L.A. et al., 2001, *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*, 1 ed. São Carlos, Rede Cooperativa de Pesquisas – PROSAB.

DEZOTTI, M., 2008, *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.

DIAS, I. N., 2011, *MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reúso*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DIYA'UDDEEN, B.H., DAUD, W.M.A.W., AZIZ, A.R.A., 2011, “Treatment Technologies for petroleum refinery effluents: A review”, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 89, pp. 95-105.

ENGEL, A.B., 2011, *Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de electrospinning*, Trabalho de diplomação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

FARIA D. C., 2004, *Reúso das correntes de efluentes aquosos em refinarias de petróleo*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

FERNANDES, V.M.C, *Padrões para reúso de água residuárias em ambientes urbanos*. Disponível em: <http://www.upf.br/coaju/download/padroesreúsoaguall.pdf>. Acesso em: Junho, 2012

FILHO, P.M.B., 2012, *Reúso de água e potenciais riscos à saúde humana.*, IETEC - Instituto de Educação Tecnológica, Disponível em: http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/154. Acesso em: Junho, 2012

FILHO, P.M.B., *Reúso de água e potenciais riscos à saúde humana*, Disponível em: www.ietec.com.br/site/techoje/categoria/abrirPDF/154. Acesso em: Outubro, 2011.

FILHO, P.M.B, 2012, “Reúso de água e potenciais riscos à saúde humana”. Disponível em: http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/154. Acesso em: Junho, 2012.

FURLAN, L.T., 2003, “Redução do consumo de água e da vazão de efluentes através do gerenciamento das fontes e reutilização de águas – a experiência da Refinaria de Paulínia”, IV Workshop de Adequação Ambiental em Manufatura, USP, São Carlos. Disponível em: http://www.numa.org.br/download/IV%20Workshop%20AMA/aps%20IV%20workshop%20AMA/Luis%20Tadeu%20Furlan%20_PETROBRAS.pdf. Acesso em: Agosto, 2012.

FURTADO M., fev. 2012, “Reúso de água – Esgoto recuperado abastece a industria nas metrópoles”, *Revista QUIMICA E DERIVADOS*, edição n. 518, ISSM 0481-4118

GIORDANO, G., “Tratamento e Controle de efluentes industriais”. Apostila da ABES. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, UERJ, Mato Grosso, 2004.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A., 2010, *Ozonation of Water and Waste Water – A Practical Guide to Understand Ozone and its Applications*, 2 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Disponível em: <http://books.google.com.br/books>, Acesso em: Março, 2012.

GRANZIERA M. L.M, 2000, “A cobrança pelo uso da água”, *Direito da Água, R. CEJ*, n. 12 (Set/Dez), pp. 71-74, Brasília.

HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*, 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda..

HASAN, D.B., AZIZ, A.R., DAUD, W.M.A.W., 2012, “Oxidative mineralization of petroleum refinery effluents using Fenton-like process”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 2, pp. 298–307.

INEMA (Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos), 2011, “Reúso Indireto e Direto”. Disponível em: http://intranet.meioambiente.ba.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=10924:texto-teste&catid=134:dicas-e-curiosidades&Itemid=288. Acesso em: Agosto, 2012

INEMA (Instituto do meio Ambiente e Recursos hídricos), Disponível em: <http://www.inema.ba.gov.br/wp-content/uploads/2012/02/Boletim-Informativo-sobre-Radia%C3%A7%C3%A3o-Ultravioleta1.pdf>. Acesso em: Março, 2012.

INTO, M., JÖNSSON, A.S., LENGÉN, G., 2004, “Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 242, pp. 21–25.

JAMIL, T.S., GHALY, M.Y., EL-SEESY, I.E., SOUAYA, E.R., NASR, R.A., 2011, “A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, pp. 353–358.

KOO, C.H., MOHAMMAD, A.W., SUJA, F., 2011, “Recycling of oleochemical wastewater for boiler feed water using reverse osmosis membranes — A case study”, *Desalination*, v. 271, pp. 178–186.

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A.L., 2006 “Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies”, *Chemical Engineering Journal*, v. 123, pp. 127–137.

LI, K., HOKANSON, D.R., CRITTENDEN, J.C., TRUSSELL, R.R., MINAKATA, D., 2008, “Evaluating UV/H₂O₂ processes for methyl tert-butyl ether and tertiary butyl alcohol removal: Effect of pretreatment options and light sources”, *Water Research*, v. 42, pp. 5045 – 5053.

LIMA, R.S., SCHAEFFER, R., 2011, “The energy efficiency of crude oil refining in Brazil: A Brazilian refinery plant case”, *Energy*, v. 36, pp. 3101-3112.

LIRA, D.C.B., NASCIMENTO, L., WILL, I.B.S., CHIAVONE-FILHO, O., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C.A.O., Descarte Zero. Revista Petro & Química, n. 281, 2006. Disponível em: http://www.editoravalete.com.br/site_petroquimica/edicoes/ed_281/281.html. Acesso em: Dezembro de 2011.

LIU, K., 2011, *Treatment of Reverse Osmosis Concentrate Produced from Municipal Effluent by UV/H₂O₂ Processes*. Dissertação de M.Sc., Shanghai University, Shanghai, China.

MACHADO, C. J. S.; 2003, “Recursos hídricos e cidadania no Brasil: Limites, Alternativas e desafios”, *Ambiente & Sociedade*, v. 6, nº2.

MACHADO, M.B., 2008, *Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo*. Dissertação de M.Sc. UFRGS, Porto Alegre, RS Brasil.

MALAEB, L., AYOUB, G.M., 2011, “Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review”, *Desalination*, v. 267, pp. 1–8.

MARIANO, J.B., 2005, *Impactos ambientais do refino de petróleo*, Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda.

MELO, S.A.S., TROVÓ, A.G., BAUTITZ, I.R., NOGUEIRA, R.F.P., 2009, “Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados”, *Quim. Nova*, v. 32, n. 1, pp. 188-197.

- MOGAMI, S., “Reúso de água no Brasil”, *Revista Hydro*, (Nov.) 2011, pp. 18-26
- MOARES, F.H., 2012, “Relatório técnico de estágio.” Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MOSSET, A., BONNELYE, V., PETRY, M., SANZ, M.A., 2008, “The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water”, *Desalination*, v. 222 pp. 17–23.
- MOTA, A.L.N., 2005, *Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo*. Dissertação de M.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil.
- MULDER, M., “Basic principle of membrane technology”, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- MUSTAFA, G. S., 1998, *Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.
- OLIVEIRA, D.R., 2007, *Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PASSOS, C., 2006, “Esquema de Refino”, *Curso de Formação de Engenheiros de Processamento*, Rio de Janeiro.
- PAUL, D. & ABANMY, A.R.M., 1990, “Reverse Osmosis Membrane Fouling – The Final Frontier”, *Ultra Pure Water*, v. 7 N. 3, pp 25-36.
- PETROBRAS, 2011, *Principais Operações*. Disponível em : <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/>. Acesso em: Novembro, 2011.
- PETROBRAS, 2012, *Preços de Energia Elétrica*. Disponível em : http://portalpetrobras.petrobras.com.br/PetrobrasPortal/appmanager/portal/desktop?_nfpb=true&_pageLabel=petr_indicador_estrategia&idConteudo=indicador_000207&areaAtual=estrategia. Acesso em: Setembro, 2012.

POULOPOULOS, S.G., ARVANITAKIS, F., PHILIPPOPOULOS, C.J., 2006, "Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide", *Journal of Hazardous Materials*, B129, pp. 64–68.

POYATOS, J.M., MUÑO, M.M., ALMECIJA, M.C., TORRES, J.C., HONTORIA, E., OSORIO, F., 2010, "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art", *Water Air Soil Pollut*, v. 205, pp. 187–204.

QUEVEDO, N., SANZ, J., OCEAN, C., LOBO, A., TEMPRANO, J., TEJERO, I., 2011, "Reverse osmosis pretreatment alternatives: Demonstration plant in the seawater desalination plant in Carboneras, Spain", *Desalination*, v. 265, pp. 229–236.

RATPUKDI, T., SIRIPATTANAKUL, S., KHAN, E., "Mineralization and Biodegradability Enhancement of Natural Organic Matter by Ozone-VUV in Comparison with Ozone, VUV, Ozone-UV, and UV: Effects of pH and Ozone Dose", *Water Research*, v. 44, pp. 3531-3543, 2010.

RAVANCHI, M.T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A., 2009, "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", *Desalination*, v. 235, pp. 199–244.

REBOUÇAS, F., 2010, *Vazamento de Petróleo no Golfo do México*, Disponível em: <http://www.infoescola.com/ecologia/vazamento-de-petroleo-no-golfo-do-mexico/>.

Acesso em Agosto de 2012.

RIBEIRO, T.F.S., 2012, "Avaliação da ozonização e O₃/UV seguido de membranas para o reuso de efluentes da indústria da petróleo", Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RIVAS, J., GIMENO, O., BELTRÁN, F., 2009, "Wastewater Recycling: Application of Ozone Based Treatments to Secondary Effluents", *Chemosphere*, n. 74, pp. 854–859.

SADEDDIN, K., NASER, A., FIRAS, A., 2011, "Removal of turbidity and suspended solids by electro-coagulation to improve feed water quality of reverse osmosis plant", *Desalination*, v. 268, pp. 204–207.

SANTAELLA, Sandra Tédde *et al.*, 2009, "Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*", *Eng. Sanit. Ambient*, v. 14, n. 1, pp.139-148.

SANTIAGO, V.; COELHO, E.; ZANETE, C. *et al.*, 1997, "Nitrificação em biodisco". In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, Foz do Iguaçu, Anais. Rio de Janeiro: ABES. CD – ROM.

SANTOS, D.G., 2005, "Legislação para reúso - situação atual e perspectivas". *I Oficina de Trabalho de Reúso de Água Não Potável*, ANA, São Paulo, Brasil.

SANTOYO, A.B., CARRASCO, J.L.G., GÓMEZ, E.G., 2003, "Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater", *Desalination*, v. 155, pp. 101-108.

SARITHA P., APARNA C., HIMABINDU V., ANJANEYULU Y., 2007, "Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol", *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, pp. 609–614.

SCHNEIDER, E. E., 2010, *Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHOR, A. R., 2006, *Riscos e alternativas para o abastecimento de água em uma refinaria de petróleo Estudo de caso: Refinaria Duque de Caxias – REDUC*.Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SEYED-DORRAJI, M.S., DANESHVAR, N., ABER, S., 2009, "Influence of inorganic oxidants and metal ions on photocatalytic activity of prepared zinc oxide nanocrystals", *Global NEST Journal*, v. 11, n. 4, pp. 535-545.

SILVA, J.C., 2010, *Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo*.Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, B. M., 2010, *Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOUZA, B. S., 2011, *Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reúso*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPEIGHT, J.G., *The Refinery of the Future*., 2010, 1 ed., Elsevier

STEPNOWSKIA, P., SIEDLECKA E.M., BEHREND P., JASTORFF B., 2002, "Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater", *Water Research*, v. 36, pp. 2167-2172.

SUBIL, E.L., MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., 2009, "Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo", *Revista Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 4, n. 3.

TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F.L., STENSEL, H.D., 2003, *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*, 4 ed., The McGraw-Hill Companies, Inc.

TEIXEIRA, L.A.C., 2009, *Tratamento de Efluentes Industriais*, PUC RIO, Disponível em: www.dcmu.puc-rio.br/cursos/TEI/efluentes2006.pdf., Acesso em: fevereiro, 2012.

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., 2004, "Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados", *Quim. Nova*, v. 27, n. 3, pp. 441-446.

VILHUNUN, S., VILVE M., VEPSALAINEN M., SILLANPAA M., 2010, "Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method", *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, pp. 776-782.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2008, *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*, chapter 6, 3 ed., WEF + McGraw-Hill.

WEBER, C.C., CYBIS, L.F., BEAL, L.L., 2010, "Reúso da água como ferramenta de revitalização de uma estação de tratamento de efluentes", *Eng Sanit Ambient*, v.15, n.2, pp.119-128.

WONG, J.M., 2012, "Water reuse for petroleum oil, Product processing industries", *Industrial Waterworld*, Disponível em: www.industrialww.com.

YONAR, T., KESTIOGLU K., AZBAR N., 2006, "Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, pp. 223-228.

ZBONTAR L.; GLAVIC P., 2000, "Total site: wastewater minimization Wastewater reuse and regeneration reuse", *Resources, Conservation and Recycling*, v. 30, pp. 261–275.

ZULARISAM, A.W., ISMAIL, A.F., SALIM, R., 2006, "Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review", *Desalination*, v. 194 pp. 211–231.