



COPPE/UFRJ

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ACOPLADOS
COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO COM BIOFILME PARA REÚSO DE
EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Bianca Miguel de Souza

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
Fevereiro de 2010

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ACOPLADOS
COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO COM BIOFILME PARA REÚSO DE
EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO

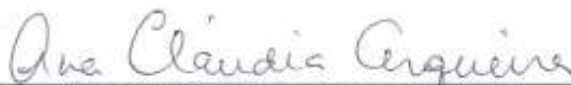
Bianca Miguel de Souza

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.

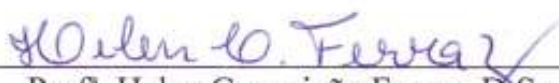
Examinada por:



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



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



Prof.^a Helen Conceição Ferraz, D.Sc.



Prof.^a Lídia Yokoyama, D.Sc.



Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

Souza, Bianca Miguel de

Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo/ Bianca Miguel de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIX, 160 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, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 139-160.

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

“Não to mandei eu? Esforça-te e tem bom ânimo, não pasmes nem te espantes, porque o Senhor teu Deus é contigo por onde quer que andares” Josué 1:9

*A **Deus**, criador e consumidor da minha fé, ao Senhor **Jesus Cristo** que derramou seu sangue pela remissão dos meus pecados e ao meu grande amigo **Espírito Santo**.*

*Aos meus pais **Tina** e **Eduardo** que eu AMO acima de tudo nesse mundo, que eu admiro, que sempre se esforçaram para me dar o melhor, aqueles que são TUDO na minha vida. Pai, Mãe, eu AMO vocês!*

*Aos meus irmãos **André** e **Priscilla**, que me ensinam, me ajudam e que eu amo mais do que eles imaginam. São irmãos e amigos que posso contar a qualquer momento.*

*Ao companheiro **Alcidney**, pessoa mais do que especial, que esteve ao meu lado em todos os momentos, aquele que eu admiro, aquele que eu gosto, aquele que quero bem.*

Com muito amor e carinho, é para vocês a quem dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Soberano Deus, Pai Altíssimo,

Muito obrigada por ter me presenteado com este mestrado. Obrigada por eu ter chegado até a conclusão desta pós-graduação em paz, sabendo que Tu estavas comigo. Vi as Tuas mãos se moverem sobre mim durante todo este tempo.

Obrigada pelo bom desempenho no período de disciplinas, o que me proporcionou o prêmio de Bolsista nota 10 da FAPERJ, que juntamente com o CNPq, financiaram o desenvolvimento deste trabalho.

Te agradeço, *Senhor*, pela vida das minhas orientadoras Márcia e Ana Cláudia, que me acompanharam, me ensinaram e complementaram o meu crescimento profissional.

Obrigada pelas pessoas que compartilharam o tempo de trabalho comigo, Cláudia, Bruna, Elis, Felipe, Karen, Erika, Samanta, Rafael, Bruno, Amanda, Bárbara, Milene, Isabelli, Jardel e ao eterno Gustavo, pessoas que se tornaram amigas, que eu pude conhecer melhor e compartilhar ótimos momentos. Agradeço também às meninas da limpeza, Cátia e Maria, pessoas queridas que sempre deixam o LABPOL limpinho e cheiroso.

Obrigada por aqueles que me ajudaram sempre que precisei, sendo ou não do meu laboratório, aos amigos do laboratório de Bioprocessos, Yumi, Carla e Cândida; do NUCAT, Ayr, Macarrão, Cláudia, Dora, Célio e Antônio; ao pessoal do PAM, Mariana, Jader e Joel e a todos aqueles que trabalham no anexo da COPPE.

Agradeço pela vida da Carol Carolina, amiga de dia e de noite, da Anna Luzia, Sandra, Sabrina e Cléo. Obrigada pelo carinho, atenção e momentos únicos que elas me proporcionam.

Obrigada pelas pessoas que o Senhor escolheu para minha banca examinadora, Marcel, Lídia e Helen, e pela disponibilidade dessas pessoas para a leitura da minha dissertação. Obrigada também por aqueles que mesmo sem eu conhecer, colaboraram para o desenvolvimento desta tese, aos profissionais da REGAP, do CENPES e da Fundação COPPETEC.

Obrigada pela minha amada família e pela vida do meu namorado, mas acima de tudo, *Senhor*, obrigada por ter me trazido a Sua palavra, pois é por ela que estou aqui.

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

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ACOPLADOS
COM CARVÃO ATIVADO GRANULADO COM BIOFILME PARA REÚSO DE
EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Bianca Miguel de Souza

Fevereiro/2010

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Programa: Engenharia Química

Este trabalho investiga o tratamento terciário de efluente industrial de refinaria utilizando processos oxidativos avançados (POA) acoplados com carvão ativado granulado com biofilme (CAB) para fins de reúso. O efluente bruto, proveniente da refinaria Gabriel Passos, foi previamente tratado na indústria em uma unidade piloto de biorreator com membranas. A concentração de carbono orgânico total (COT) residual do processo biológico em torno de 30 mg/L pode causar problemas de bioincrustação no processo subsequente de osmose inversa. Os processos oxidativos O_3/UV e H_2O_2/UV foram selecionados para oxidar a matéria orgânica remanescente e o processo CAB para remover a matéria orgânica residual do efluente de saída dos POA para melhor atender às condições da membrana. Os POA promoveram a oxidação da matéria orgânica, resultado observado através do decaimento da absorbância (254 nm) e valores de COT. Os filtros CAB alcançaram remoção de COT de 50% após 77 dias de operação, enquanto os filtros CAG (controle) saturariam em 13 dias, segundo as isotermas de adsorção do CAG. Baixos valores de COT foram alcançados com o tratamento combinado, chegando a [COT] de 5 mg/L, permitindo o reúso de água. Os filtros CAB se mostraram muito eficientes na remoção de compostos orgânicos encontrados em efluente de tratamento biológico de refinaria.

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

EVALUATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES COUPLED WITH
BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON FOR REUSE OF WASTEWATER
REFINERY

Bianca Miguel de Souza

February/2010

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Department: Chemical Engineering

The treatment of refinery wastewater by Advanced Oxidation Processes (AOP) coupled with Biological Activated Carbon (BAC) was investigated aiming to generate water for reuse. The Gabriel Passos Refinery wastewater was previously treated in a membrane bioreactor, but still presented a high TOC content which may cause biofouling in the subsequent process of reverse osmosis. O_3/UV and H_2O_2/UV processes were employed to oxidize the organic matter and BAC process to remove the residual organic matter from the AOP effluent. AOP promoted oxidation of recalcitrant organic matter as observed by drops on the treated wastewater absorbance and TOC values. BAC filters reached a TOC removal of 50% after 77 days of operation, while GAC filters were expected to saturate after 13 days, according GAC adsorption isotherms. Low TOC values were achieved by the combined treatment, reaching values around 5 mg/L and allowing water reuse. BAC filters showed to be quite efficient for removal of organic compounds found in biologically treated oil refinery wastewater.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	6
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
III.1. Indústria do Petróleo	7
III.1.1. Considerações iniciais	7
III.1.2. As refinarias	8
III.1.3. O processo de refino	9
III.1.4. O tratamento de efluentes em refinarias	10
III.2. O Reúso de Água	11
III.2.1. Considerações iniciais	11
III.2.2. Legislação e reúso da água.....	11
III.2.3. Tipos de reúso	16
III.2.4. Reúso industrial em refinarias de petróleo.....	18
III.2.5. Reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras.....	20
III.2.6. Aspectos econômicos do reúso	22
III.3. Tratamento de Águas e Efluentes Industriais.....	23
III.3.1. Considerações iniciais	23
III.3.2. Métodos convencionais.....	24
III.3.3. Compostos orgânicos recalcitrantes	26
III.4. Processos de Separação com Membranas	27
III.4.1. Considerações iniciais	27
III.4.2. Tecnologia de membranas	27
III.4.3. O biorreator com membranas.....	29
III.4.4. Osmose inversa	31
III.5. Processos Oxidativos.....	32
III.5.1. Considerações iniciais	32

III.5.2. Ozonização.....	33
III.5.3. Processos Oxidativos Avançados.....	39
III.5.3.1. Radiação UV.....	40
III.5.3.2. Fotólise do ozônio (O ₃ /UV).....	43
III.5.3.3. Fotólise do peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ /UV).....	44
III.5.3.4. Literatura sobre POA.....	48
III.6. Carvão Ativado Granulado	51
III.6.1. Considerações iniciais	51
III.6.2. Fenômeno de adsorção	52
III.6.3. Carvão ativado.....	54
III.6.3.1. Estrutura e propriedades do carvão ativado.....	54
III.6.3.2. Carvão ativado granulado	55
III.6.3.3. Literatura sobre carvão ativado granulado.....	57
III.6.3.4. Carvão ativado granulado com biofilme.....	59
III.6.3.5. Literatura sobre carvão ativado granulado com biofilme	62
III.7. Isotermas de Adsorção.....	65
III.7.1. Considerações iniciais	65
III.7.2. Equilíbrio de adsorção	65
III.7.3. Isotermas de adsorção.....	66
III.7.4. Modelos de isotermas de adsorção.....	67
III.7.5. Cinética de adsorção.....	69
III.7.6. Literatura sobre isotermas de adsorção.....	71
III.8. A Unidade Industrial	72
III.8.1. Considerações iniciais	72
III.8.2. A Refinaria Gabriel Passos (REGAP).....	73
III.8.3. O efluente industrial a ser estudado.....	75
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	76
IV.1. O efluente industrial e a conservação das amostras	76
IV.2. Caracterização do efluente e do CAG	77
IV.2.1. Caracterização do efluente.....	77

IV.2.2. Caracterização do CAG.....	78
IV.3. Ensaio de oxidação.....	79
IV.3.1. Descrição dos reatores.....	79
IV.3.2. Condições experimentais dos ensaios de oxidação.....	82
IV.3.3. Parâmetros de análise dos resultados.....	85
IV.4. Ensaio de adsorção.....	85
IV.4.1. Descrição da unidade de CAG e CAB.....	85
IV.4.2. Condições experimentais dos ensaios de adsorção.....	87
IV.5. Cálculo da eficiência de remoção.....	91
IV.6. Metodologia analítica.....	91
IV.6.1. Considerações iniciais.....	91
IV.6.2. Carbono orgânico total.....	91
IV.6.3. Demanda química de oxigênio.....	92
IV.6.4. Amônia.....	93
IV.6.5. Cloreto.....	93
IV.6.6. pH.....	93
IV.6.7. Condutividade.....	94
IV.6.8. Turbidez.....	94
IV.6.9. Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis.....	95
IV.6.10. Absorbância $\lambda=254\text{nm}$	95
IV.6.11. Fenol.....	96
IV.6.12. Fluxo Radiante.....	96
IV.6.13. Ozônio Consumido.....	97
IV.6.14. Ozônio Residual.....	98
IV.6.15. Plaqueamento: Contagem de fungos e bactérias.....	99
IV.6.16. Área específica e volume de poros.....	101
IV.6.17. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	101

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
V.1. Caracterização do efluente industrial	103
V.2. Caracterização do CAG.....	105
V.3. Resultados dos testes com processos oxidativos	105
V.3.1. Ozonização – Reator A.....	105
V.3.2. Ozonização – Reator B	107
V.3.3. Processos Oxidativos Avançados – Reator C	109
V.3.4. Viabilidade econômica dos processos	114
V.3.5. Seleção dos POA para acoplamento com carvão ativado.....	115
V.3.6. Ozônio consumido, ozônio residual e remoção de fenol.....	118
V.4. Carvão ativado granulado com biofilme	119
V.4.1. Colonização.....	119
V.4.2. Características do biofilme – MEV e Plaqueamento.....	120
V.4.3. Eficiência de remoção dos filtros CAG e CAB.....	124
V.5. Isotermas de adsorção.....	130
VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	136
VI.1. Testes com processos oxidativos	136
VI.2. Testes com filtros de carvão ativado.....	137
VI.3. Testes de isotermas de adsorção	137
VI.4. Sugestões.....	138
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Distribuição da água no mundo	2
Figura I.2. Captação de água no Brasil por setor	2
Figura III.1. Potenciais de reúso de efluentes domésticos e industriais.....	17
Figura III.2. (a) Reação direta do ozônio com a matéria orgânica via ozonólise. (b) Exemplo de um ataque eletrofilico do ozônio a um composto aromático ...	34
Figura III.3. Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso	38
Figura III.4. Espectros da radiação UV.....	42
Figura III.5. O ₃ , H ₂ O ₂ e UV – possíveis mecanismos para formação do radical ·OH..	46
Figura III.6. Superfície de adsorção e poros para aprisionar partículas em suspensão	56
Figura III.7. Representação teórica da remoção de COD do efluente ozonizado através da adsorção e degradação biológica com o tempo.....	61
Figura III.8. Isotermas de adsorção segundo Brunauer, Emmet e Teller (BET).....	66
Figura III.9. Estação de tratamento de despejos industriais da REGAP.....	73
Figura IV.1. Fluxograma simplificado da planta piloto de tratamento de efluentes da REGAP	76
Figura IV.2: Fluxograma do processo proposto para o tratamento do efluente da REGAP.....	77

Figura IV.3. Esquema do processo de geração de ozônio.....	79
Figura IV.4. Reator A utilizado para ensaios de ozonização.....	80
Figura IV.5. Reator B utilizado para ensaios de ozonização.....	81
Figura IV.6. Reator C utilizado para ensaios de POA	81
Figura IV.7. Unidade experimental de carvão ativado: Galões CAG e CAB e filtros CAG e CAB	86
Figura IV.8. Biorreator de leito móvel (MBBR) usado para colonização dos filtros CAB	88
Figura IV.9. Frascos com diferentes massas de CAG após reação.....	90
Figura IV.10. Arranjo dos reatores com iodeto de potássio, em série	97
Figura V.1. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do CAG	105
Figura V.2. Resultados da ozonização no reator A. Condição 1: Amostra Bruta. [O ₃] = 30mg/L e t=60 min. Condição 2: Amostra Diluída. [O ₃] = 60mg/L e t = 60min. Condição 3: Amostra Diluída. [O ₃] = 60mg/L e t= 240 min.....	106
Figura V.3. Resultados de ozonização no reator B. Condições: [O ₃] = 75mg/L; tempo de reação: 360 min	108
Figura V.4. Remoção de COT e variação de pH com a aplicação de POA no reator C, para t = 180min. (A) O ₃ /UV – 30mg/L, (B) O ₃ /UV – 60mg/L, (C) H ₂ O ₂ /UV com proporção molar de 1C:1H ₂ O ₂ , (D) H ₂ O ₂ /UV – 1C:2H ₂ O ₂ , (E) H ₂ O ₂ /UV - 1C:4H ₂ O ₂ , (F) H ₂ O ₂ /UV - 1C:2H ₂ O ₂ em batelada alimentada, (G) radiação UV na ausência de O ₃ e H ₂ O ₂ , (H) H ₂ O ₂ sem UV – 1C:2H ₂ O ₂ , (I) O ₃ /H ₂ O ₂ /UV– 30 mg de O ₃ /L e 1C:2H ₂ O ₂	110

Figura V.5. (A) pH e (B) condutividade para diferentes dosagens de O ₃ no processo O ₃ /UV em 30 minutos de reação.....	115
Figura V.6. Comparação da eficiência de remoção de COT e ABS254 nos processos O ₃ /UV e H ₂ O ₂ /UV em 30 minutos de irradiação	116
Figura V.7. Valores de COT e ABS254 no período de degradação de 30 minutos ...	116
Figura V.8. Remoção de fenol e valores de concentração de saída do processo O ₃ /UV	118
Figura V.9. Plaqueamento dos filtros de carvão após 5 semanas de colonização.....	120
Figura V.10. Resultados da MEV dos filtros CAB	122
Figura V.11. Resultados do plaqueamento dos filtros CAB.....	123
Figura V.12. Eficiência de remoção de COT nos filtros (A) CAG e (B) CAB e (C) eficiência de remoção da ABS254 nos filtros CAB	125
Figura V.13. Plaqueamento do filtro CAG alimentado pelo efluente bruto (sem diluição).....	127
Figura V.14. (A) Efeito da massa de adsorvente sobre a quantidade adsorvida em função do tempo. (B) Influência da concentração normalizada de COT em função do tempo, para as diferentes concentrações de carvão. Condições operacionais: [COT] _{inicial} = 20mg/L; Volume: 300mL; Agitação: 300rpm; T = 30°C; Tempo total de contato: 74h.....	131
Figura V.15. Isoterma de adsorção do efluente bruto em CAG (T = 30°C)	132
Figura V.16. Ajuste dos modelos de isotermas. Dados experimentais, Modelo de Langmuir, Modelo de Freundlich e Modelo de Langmuir-Freundlich.....	133
Figura VI.1. Nova proposta para o tratamento do efluente da REGAP, baseado nos resultados obtidos neste trabalho.....	138

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1. Refinarias nacionais e suas capacidades de refino.....	8
Tabela III.2. Legislação de águas no Brasil – Principais leis e suas abordagens	15
Tabela III.3. Principais contaminantes orgânicos gerados pelos processos industriais	19
Tabela III.4. Consumo de água em refinaria de petróleo	21
Tabela III.5. Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras	22
Tabela III.6. Potencial de oxidação de algumas substâncias químicas	33
Tabela III.7. Sistemas típicos de POA.....	40
Tabela III.8. Intervalos da região ultravioleta.....	41
Tabela III.9. Requisitos de qualidade da água para desinfecção com radiação UV	42
Tabela III.10. Vantagens e desvantagens do processo H ₂ O ₂ /UV	45
Tabela III.11. Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre POA.....	48
Tabela III.12. Diferenças entre a adsorção física e química.....	53
Tabela III.13. Trabalhos da literatura envolvendo processos CAG.....	58
Tabela III.14. Trabalhos da literatura envolvendo processos CAB	63
Tabela III.15. Estudos recentes sobre isoterms de adsorção com carvão ativado.....	71

Tabela III.16. Caracterização do efluente de entrada e saída do BRM.....	74
Tabela III.17. Características da unidade-piloto BRM com membranas da ZENON....	75
Tabela IV.1. Dados do CAG do fornecedor.....	78
Tabela IV.2. Características dos reatores utilizados nos processos oxidativos	82
Tabela IV.3. Condições experimentais utilizadas nos reatores de processos oxidativos	84
Tabela IV.4. Condições experimentais utilizadas em cada processo oxidativo.....	84
Tabela IV.5. Condições experimentais da adsorção em CAG (T= 30 °C)	90
Tabela V.1. Caracterização do efluente industrial (efluente de saída do BRM) e valores limites recomendados para água de resfriamento e caldeira de baixa pressão.....	104
Tabela V.2. Caracterização textural do CAG	105
Tabela V.3. Eficiências de remoção obtidas na literatura após ozonização	108
Tabela V.4. Condutividade após tratamento e eficiência de remoção de COT segundo os processos oxidativos utilizados.....	114
Tabela V.5. Custo dos reagentes usados nos processos estudados	115
Tabela V.6. Estudos relacionados com eficiência de remoção de COT utilizando POA	117
Tabela V.7. Ozônio consumido e residual ($[O_3] = 10 \text{ mg/L}$ e $t = 30\text{min}$).....	118
Tabela V.8. Tempos para adaptação dos filtros CAB usados na literatura	119

Tabela V.9. Contagem de colônias para filtros CAB – Leitura com 72h.....	124
Tabela V.10. Valores da eficiência de remoção dos filtros CAB para o efluente sem tratamento e para os efluentes tratados com POA.....	126
Tabela V.11. Comparação da eficiência de remoção de matéria orgânica dos filtros CAB com a literatura	128
Tabela V.12. Influência da massa de carvão na adsorção da matéria orgânica. [COT] _{inicial} = 20mg/L; V = 300mL; Agitação: 300rpm; T = 30°C; tempo de contato: 74 horas.....	131
Tabela V.13. Parâmetros estimados no software Statística para o modelo de Langmuir-Freundlich	133
Tabela V.14. Comparação da capacidade de adsorção máxima de compostos orgânicos em carvão ativado granulado com a literatura.....	134
Tabela V.15. Tempo de saturação do CAG utilizando-se 5.5g de CAG.....	135

ABREVIATURAS

ABS254 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm

ANA – Agência Nacional de Águas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASME – *American Society of Mechanical Engineers*

BRM – Biorreator com Membranas

C:H₂O₂ – Proporção Molar de Carbono:H₂O₂

CAB – Carvão Ativado com Biofilme

CAG – Carvão Ativado Granulado

CAP – Carvão Ativado em Pó

Cl⁻ – Cloretos

CNRH - Conselho Nacional de Recursos Hídricos

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EPA – *Environmental Protection Agency*

ER – Eficiência de Remoção

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂O₂/UV– Peróxido de Hidrogênio com radiação UV

HAA - Ácidos haloacéticos

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LABPOL – Laboratório de Controle de Poluição de Águas

MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MF – Microfiltração

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

NF – Nanofiltração

NH₃ – Amônia

NIRAE - Núcleo Integrado de Reúso de Águas e Efluentes

O₃ – Ozônio

O₃/UV – Ozonização com radiação UV

O&G - Óleos e Graxas

OI – Osmose Inversa

POA - Processos Oxidativos Avançados

PSM – Processo de Separação por Membranas

REDUC – Refinaria de Duque de Caxias

REGAP - Refinaria Gabriel Passos

SINGREH - Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos

SISNAMA - Sistema Nacional de Meio Ambiente

SST - Sólidos em Suspensão Totais

SSV - Sólidos Suspensos Voláteis

THM – Trihalometanos

UF – Ultrafiltração

UTN - Unidade de Turbidez Nefelométrica

UV - Ultravioleta

I. INTRODUÇÃO

“O progresso humano não é automático nem inevitável. Somos atualmente confrontados com o fato de o amanhã ser hoje, e colocados perante a urgência cruel do agora. Neste enigma da vida e da história é possível ser tarde demais... Podemos gritar desesperadamente para que o tempo pare, mas o tempo ensurdece a cada súplica e continua a passar rapidamente. Sobre as ossadas descoradas e a mistura de restos de numerosas civilizações está escrita uma expressão patética: tarde demais.”

Martin Luther King Jr.,

Where do we go from here: Chaos or Community, 1967.

O discurso proferido por Martin Luther King Jr. há pouco mais de quatro décadas descreve um cenário que se tornou comum: a corrida da humanidade contra o tempo. Apesar de todas as inovações tecnológicas, recursos e conhecimentos científicos, o mundo ainda tem sido confrontado com a “urgência cruel” do agora. A maneira como o homem atua hoje acarreta em conseqüências futuras e, diante de tantas crises, um recurso natural e essencial à vida entra em jogo: a água. Apesar da grande dificuldade de gerir essa fonte de forma igualitária e eficiente, preservá-la é uma garantia à sobrevivência e, por isso, um dos grandes desafios do desenvolvimento humano é superar a crise da água.

A água existente no planeta é abundante, no entanto 97,5% do total de água no mundo é salgada e apenas 2,5% constitui água doce, sendo a maior parte dessa água considerada de difícil acesso, como as águas subterrâneas e águas de geleiras (SANTOS, 2005). Na Figura I.1 pode-se observar que apenas 0,3% da água doce é de fácil acesso em rios, lagos e lagoas. Essa água precisa atender a todos os usos, não se destinando apenas ao abastecimento humano. O Brasil, apesar da abundância de recursos hídricos, apresenta estes recursos geograficamente mal distribuídos. A região amazônica contém cerca de 74% do total de água nacional, porém abriga apenas 7% da população do país segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2007. A necessidade de reduzir o desperdício e minimizar o consumo de água é, portanto, de extrema importância e tem levado diversos setores a mudar hábitos e costumes.

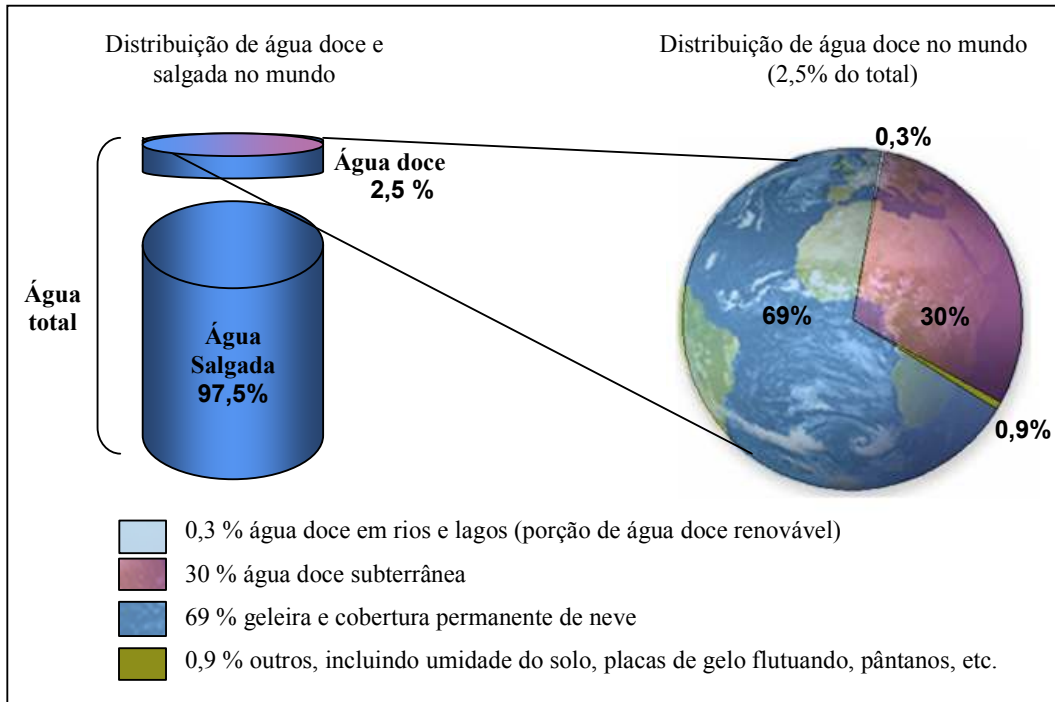


Figura I.1. Distribuição da água no mundo (SANTOS, 2005)

Diversas alternativas vêm sendo estudadas para reduzir o desperdício da água. Campanhas de conscientização, leis mais restritivas, mudanças nos processos de produção para melhorias de lançamento de efluentes ao meio ambiente, reciclagem e reutilização da água, entre outras. De acordo com a última pesquisa realizada pela Agência Nacional de Águas (ANA) em 2007, os setores que mais consomem água são os setores de irrigação, responsável por 47% da captação de água do país, o setor urbano com 26% da demanda e o setor industrial, responsável por 17% da captação de água do país, o equivalente a 313 m³/s de água dos 1841,5 m³/s totais de água captada, como ilustra a Figura I.2 (ANA, 2009).

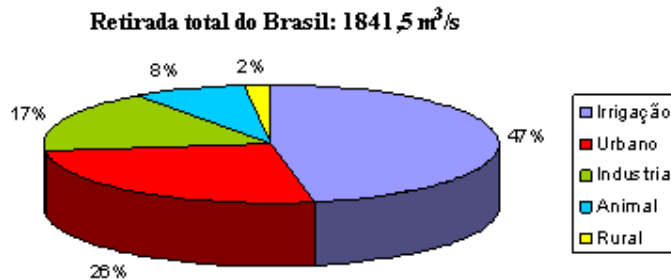


Figura I.2. Captação de água no Brasil por setor (ANA, 2009)

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

A indústria petrolífera utiliza grandes volumes de água e, conseqüentemente, produz uma grande quantidade de águas residuais que possivelmente podem ser reutilizadas em processos cujas exigências de água de alta qualidade não são tão rigorosas. O volume gerado e a composição de um efluente de refinaria dependem do tipo de óleo a ser processado, das unidades do processo de refino e do modo operacional de cada unidade. Segundo PIRAS (2000), essa atividade gera entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente para cada metro cúbico de óleo refinado. Como durante o refino há o contato direto da água com o óleo, os efluentes resultantes gerados podem estar muito contaminados e o lançamento direto ao meio ambiente pode ocasionar graves impactos econômicos e ambientais.

Parte da legislação ambiental sobre refino de petróleo é direcionada às especificações da composição dos efluentes que a refinaria descarta. O CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, é o órgão que estipula os níveis máximos de substâncias nos despejos de águas industriais, embora cada estado possa estabelecer outros limites, desde que mais restritivos que o da legislação federal.

A Petrobras, maior estatal de petróleo do país, atualmente encontra-se com vários projetos em fase de implantação. A descoberta do pré-sal abriu novos horizontes e os estudos na área têm gerado fundos de investimento e possibilidades de inovação. A reutilização da água em suas refinarias tem sido uma meta e vem se mostrando uma alternativa cada vez mais promissora.

A Refinaria Gabriel Passos (REGAP) situada em Betim, Minas Gerais, é uma das refinarias da Petrobras que vem buscando assimilar tratamentos avançados de efluentes para fins de reúso. Em 2008, esta refinaria respondeu por cerca de 8% da demanda de derivados do país e 68% da região que abrange os estados de Minas Gerais, Goiás,

Distrito Federal e Espírito Santo (ANP, 2009). A REGAP possui uma estação de tratamento de despejos industriais e uma planta de estudos em escala piloto, que incluem processos biológicos, processos com membranas e adsorção em carvão ativado.

O efluente estudado neste trabalho é proveniente da saída de um biorreator com membranas (BRM) operado nesta refinaria. Após sair do BRM, o efluente segue para uma etapa de osmose inversa para remoção de sais.

Um dos problemas operacionais da separação por membranas é a redução da capacidade de tratamento devido aos processos de incrustação e deposição na sua superfície. No caso de tratamento de efluentes, esses processos são resultantes tanto do depósito de matéria orgânica e/ou crescimento de microrganismos (bioincrustação) quanto do depósito de materiais inorgânicos. Procedimentos de limpeza química são estabelecidos para manter a estabilidade operacional e a capacidade de filtração. Entretanto, o material da membrana pode sofrer alterações por ação dos produtos químicos utilizados, o que diminui a vida útil dos módulos e aumenta a frequência e os custos de reposição. Uma alternativa para reduzir a deposição de matéria orgânica e o crescimento microbiológico é a utilização dos processos oxidativos avançados e de adsorção em carvão ativado como pré-tratamento para remoção dos compostos orgânicos dissolvidos remanescentes do tratamento biológico.

Unindo o problema operacional com a necessidade de redução de custos e preservação da água, este trabalho propõe o tratamento do efluente de saída do BRM com processos oxidativos avançados (POA) acoplados com carvão ativado granulado com biofilme. O objetivo é oxidar a matéria orgânica residual do processo biológico, facilitando sua degradação pelo biofilme que cresce aderido ao carvão, evitando a bioincrustação da osmose inversa e, posteriormente, possibilitando o reúso do efluente tratado em outros processos.

Compostos orgânicos presentes em efluentes oriundos de processos biológicos são, na maioria das vezes, difíceis de serem oxidados. A oxidação convencional não é muito eficaz para a remoção desses compostos (KUSIC *et al.*, 2006). Diante das inovações tecnológicas, processos oxidativos com ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e/ou radiação ultravioleta (UV) foram avaliados para oxidação da matéria orgânica.

Para complementar o tratamento, o acoplamento de um processo biológico de leito fixo pode melhorar a eficiência do processo, permitindo a redução do carbono orgânico total (COT) presente no efluente. Filtros de carvão ativado granular (CAG) são eficientes, mas devem ser periodicamente regenerados, uma operação que aumenta os custos do processo. A literatura apresenta alguns estudos utilizando como tratamento alternativo à degradação biológica da matéria orgânica adsorvida no CAG, um processo conhecido como carvão ativado com biofilme (CAB). A combinação de adsorção e degradação biológica reduz os custos de regeneração do CAG, prolongando o tempo de vida útil do leito filtrante.

Diante do exposto, o capítulo seguinte descreve mais claramente os principais objetivos deste trabalho. Posteriormente, o capítulo de revisão bibliográfica apresenta uma revisão da literatura sobre o reúso de águas em refinarias, além de apresentar os fundamentos e as aplicações dos processos oxidativos avançados e uma descrição mais detalhada sobre esta moderna técnica de utilização de carvão ativado granulado como suporte para biofilme, expondo ainda uma breve revisão sobre isotermas de adsorção. Em seguida, apresenta-se o capítulo de materiais e métodos, onde são descritos os materiais e equipamentos utilizados para as análises e para as caracterizações do efluente e do carvão, além da apresentação da metodologia usada nos processos. O capítulo de resultados é apresentado posteriormente, com discussões sobre os resultados obtidos e, por fim, um quadro conclusivo sobre os resultados, sugestões, propostas e perspectivas de pesquisas a serem desenvolvidas em continuação a este trabalho.

II. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi reduzir a concentração de carbono orgânico total (COT) do efluente proveniente de um BRM para a proteção da membrana de osmose inversa do processo consecutivo e possibilitar o reúso da água de acordo com os limites estabelecidos pelos órgãos ambientais.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Avaliação da oxidação da matéria orgânica com aplicação de processos oxidativos usando ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação ultravioleta (UV) através do acompanhamento da redução de carbono orgânico total (COT) e da medição da absorvância do efluente tratado no comprimento de onda de 254 nm, característico de duplas e triplas ligações;
2. Análise da eficiência dos reatores com carvão ativado granulado com e sem atividade biológica colocados após os processos oxidativos acompanhando a redução da concentração de COT com o tempo e a presença de microrganismos através do método de diluições sucessivas e plaqueamento;
3. Realização de testes de adsorção para obtenção da isoterma de adsorção do CAG para estudo do ponto de saturação do carvão ativado granulado sem biofilme;
4. Avaliação dos resultados para melhor atender às condições da membrana de osmose inversa e análise da viabilidade do reúso industrial com os resultados obtidos.