



AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E O₃/UV SEGUIDO DE MEMBRANAS PARA O REÚSO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Thiago Ferreira de Souza Ribeiro

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

Março de 2012

AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E O₃/UV SEGUIDO DE MEMBRANAS PARA
O REÚSO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Thiago Ferreira de Souza Ribeiro

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. Luiz Alberto Cesar Teixeira, Ph.D.

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. Tito Livio Moitinho Alves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Ribeiro, Thiago Ferreira de Souza

Avaliação da ozonização e O₃/UV seguido de membranas para o reúso de efluentes da indústria do petróleo/ Thiago Ferreira de Souza Ribeiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVIII, 136 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. 129-136.

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.

*Aos meus pais, Anselmo e Rita, pelo apoio incondicional durante toda minha vida,
e ao meu tio Sérgio, principal incentivador a me fazer ingressar no mestrado.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, avós, tios, primas e irmãos, e, especialmente, ao meu pai Anselmo e a minha mãe Rita, exemplos de honestidade, dedicação, bondade e caráter. Esta vitória é sua.

A minha namorada Fernanda pela amizade, carinho e companheirismo em toda nossa caminhada, e principalmente durante o período de redação desta dissertação. Obrigado por se fazer presente quando eu mais precisava.

As minhas orientadoras Márcia e Ana, pela orientação e disponibilidade durante toda a dissertação. Um agradecimento especial à professora e amiga Márcia pelos ensinamentos, atenção, motivação e paciência; um exemplo de pessoa que contribuiu de forma direta não só para este trabalho, mas também para meu engrandecimento profissional e pessoal. Muito obrigado por tudo!

A turma de mestrado do PEQ de 2010, em especial os amigos Bernardo, Bruno, Carol, Gabriel, Ilana, Juliana, Laís, Lia, Luiz, Natalia, Priscila, Rodrigo e Tarsila. Obrigado pela amizade e palavras de incentivo durante estes dois anos. Foram nossos momentos de descontração que tornaram esta jornada suportável.

Aos amigos adquiridos no Labpol, André, Amanda, Bárbara, Bianca (essa menina vale ouro!), Bruno N., Bruno S., Bruno (técnico), Cláudia, Elisângela, Elis, Felipe, Felipe (IC), Isabelli, João Paulo, Marcela, Rafael A. (nosso querido político), Rafael E. (grande vascaíno e de ajuda inestimável no momento em que mais necessitei), Samanta e Suéllen. Obrigado por todos os ensinamentos, conversas e brincadeiras. Me sinto honrado por participar deste grupo.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da COPPE pelo aprendizado e a CAPES pelo auxílio financeiro.

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

AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E O₃/UV SEGUIDO DE MEMBRANAS PARA O REÚSO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Thiago Ferreira de Souza Ribeiro

Março/2012

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Programa: Engenharia Química

A água é um dos recursos naturais mais importantes e sua adequada gestão é um componente fundamental nas políticas ambientais. Isto porque, apesar de abundante, apenas 2,5% da água do planeta é de origem doce e, em sua maioria, localizada em locais de difícil acesso. Neste trabalho é investigado o processo O₃/UV acoplado com membranas de osmose inversa (OI) visando adequar um efluente da indústria do petróleo aos padrões de reúso. O efluente utilizado provém de uma unidade de biodisco da refinaria Gabriel Passos (REGAP) da Petrobras. Os ensaios foram realizados em um reator fotoquímico com volume útil de 2 L, camisa de resfriamento e tubo interno de quartzo, no qual foram utilizadas lâmpadas UV-C germicidas nas potências de 15, 55 e 95 W. A faixa de [O₃] empregada no trabalho é de 3-10 mg/L para a fase gasosa e a vazão de gás utilizada de 1 L/min. O processo O₃/UV apresentou baixas remoções de COT, consequência da natureza recalcitrante da matéria orgânica presente no efluente. A adição de H₂O₂ (proporção molar C:H₂O₂ = 1:2) conseguiu atingir 80% de remoção de COT. O efluente tratado foi encaminhado para a etapa de OI que apresentou alta eficiência de remoção de sais, adequando o efluente aos padrões de reúso mais exigentes. O processo O₃/ H₂O₂/UV se mostrou eficiente como pré-tratamento para a etapa de OI, evitando a queda acentuada do fluxo de permeado.

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 OZONATION AND O₃/UV COUPLED WITH MEMBRANES
TARGETING REUSE OF OIL REFINERY WASTEWATER

Thiago Ferreira de Souza Ribeiro

March/2012

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira.

Department: Chemical Engineering

Water is one of the most important natural resources and its proper management is a key component in environmental policies. This is because, although abundant, only 2.5% of water available in our planet is fresh-water, and mostly located in areas of difficult access. This work investigates the O₃/UV process coupled with reverse osmosis membranes (RO) in order to meet industrial water reuse standards. The wastewater comes from a biodisc unit located Gabriel Passos refinery (REGAP, PETROBRAS). O₃/UV assays were performed in a photochemical bench-scale reactor with a volume of 2 L, cooling jacket and internal quartz tube, which were used germicidal UV-C lamps in powers of 15, 55 and 95 W. The range of [O₃] employed in the experiments was 3-10 mg/L for the gas phase and 1 L/min of gas flow rate. The O₃/UV process achieved low removals of TOC, a consequence of the recalcitrant nature of organic matter present in the wastewater. The addition of H₂O₂ (C:H₂O₂ = 1:2) was able to achieve 80% removal of TOC. The treated wastewater was sent to the RO stage, which showed high efficiency of salt removal, adjusting the wastewater to industrial reuse standards. The process O₃/H₂O₂/UV proved effective as a pretreatment step for the RO, avoiding the permeate flux drop.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Indústria do Petróleo	6
3.1.1 Introdução	6
3.1.2 Refinarias	6
3.1.3 O Processo de Refino do Petróleo	10
3.1.4 Consumo de Água e Geração de Efluentes Hídricos em Refinarias	12
3.1.5 O Tratamento de Efluentes Industriais e de Refinaria	16
3.1.5.1 O Tratamento de Efluentes na Refinaria Gabriel Passos (REGAP)	21
3.2 Reúso de Águas	22
3.2.1 Introdução	22
3.2.2 Tipos de Reúso	23
3.2.3 Legislação e Critérios de Qualidade para Reúso no Brasil	26
3.2.4 O Panorama do Reúso no Brasil e no Mundo	29
3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)	33
3.3.1 Os Radicais Hidroxila (OH [•])	33
3.3.2 Tipos de Processos Oxidativos Avançados	35
3.3.3 Ozonização	38
3.3.4 Radiação Ultravioleta (UV)	44
3.3.5 Processo O ₃ /UV	46
3.3.6 Processo H ₂ O ₂ /UV	49
3.4 Processo de Separação por Membranas (PSM)	53
3.4.1 Introdução	53

3.4.2 Fundamentos Básicos	54
3.4.3 Microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF).....	57
3.4.4 Eletrodialise (ED)	58
3.4.5 Osmose Inversa (OI)	59
3.4.5.1 Fluxo Osmótico	60
3.4.5.2 Fundamentos do Processo de Osmose Inversa.....	61
3.4.5.3 Polarização de Concentração.....	64
3.4.5.4 Incrustações (“Fouling”).....	66
3.4.5.5 Controle das Incrustações	70
3.4.5.6 Parâmetros de acompanhamento das Incrustações.....	71
4. MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1 O Efluente Industrial.....	74
4.2 Caracterização do Efluente Industrial.....	74
4.3 Descrição das Etapas Experimentais	75
4.3.1 Oxidação Avançada.....	75
4.3.1.1 Gerador de Ozônio.....	76
4.3.1.2 Lâmpadas UV-C	77
4.3.1.3 Reator Fotoquímico	78
4.3.1.4 Condições Experimentais para a Etapa de Oxidação Avançada	79
4.3.2 Etapa de Osmose Inversa (OI).....	80
4.3.2.1 Índice de Densidade de Sedimentos (SDI).....	81
4.3.2.1.1 Procedimento para determinação do SDI	82
4.3.2.2 Unidade de Osmose Inversa	82
4.3.2.2.1 Características da Membrana utilizada.....	84
4.3.2.2.2 Condições Operacionais e Testes Realizados para a Etapa de OI ...	85
4.3.2.2.3 Teste de Permeação	85
4.3.2.2.4 Teste de Permeação de Longa Duração.....	86

4.3.2.2.5 Microscopia de Epifluorescência	86
4.4 Metodologia Analítica.....	87
4.4.1 Absorbância no comprimento de onda de 254 nm (ABS ₂₅₄).....	87
4.4.2 Amônia (NH ₃).....	87
4.4.3 Carbono Orgânico Total (COT).....	88
4.4.4 Cloreto (Cl ⁻).....	88
4.4.5 Condutividade	89
4.4.6 Cor.....	89
4.4.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	89
4.4.8 Determinação da Concentração de Ozônio na Fase Gasosa.....	90
4.4.9 pH.....	92
4.4.10 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).....	92
4.4.11 Turbidez.....	93
4.4.12 Cálculo da Eficiência de Remoção	93
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.1 Ensaio de Ozonização.....	95
5.2 Ensaio de Fotólise.....	97
5.3 Processos Oxidativos Avançados - O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV	98
5.3.1 Ensaio de O ₃ /UV para a [O ₃] de 3 mg/L.....	98
5.3.2 Ensaio de O ₃ /UV para a [O ₃] de 6 mg/L.....	100
5.3.3 Ensaio de O ₃ /UV para a [O ₃] de 10 mg/L.....	103
5.3.4 Efeito da concentração de O ₃ na eficiência do processo O ₃ /UV	105
5.3.5 Efeito da intensidade de luz UV na eficiência do processo O ₃ /UV	109
5.3.6 Escolha da melhor condição de operação para a etapa de POA	113
5.3.7 Ensaio complementares – O ₃ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	114
5.4 Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)	116
5.4.1 Ensaio de SDI do efluente biotratado	116

5.4.2 Ensaio de SDI do efluente tratado após o POA.....	116
5.5 Osmose Inversa.....	118
5.5.1 Ensaio com Grau de Recuperação (R).....	118
5.5.1.1 Ensaio para a pressão de 25 bar	119
5.5.1.2 Ensaio para a pressão de 30 bar	120
5.5.2 Escolha da melhor condição de operação para a etapa de OI.....	121
5.5.3 Teste de Permeação de Longa Duração	124
5.5.4 Microscopia de Epifluorescência	125
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	127
6.1 Ensaio com Processos Oxidativos Avançados	127
6.2 Ensaio de Osmose Inversa	127
6.3 Sugestões	128
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribuição da água no planeta e disponibilidade de água doce	1
Figura 1.2 Stress hídrico de água doce em 2025	3
Figura 3.1 Participação das Refinarias no refino do petróleo em 2010	8
Figura 3.2 Localização geográfica da Refinaria Gabriel Passos em Betim, Minas Gerais	9
Figura 3.3 Distribuição do consumo de água nas refinarias da Petrobras	13
Figura 3.4 Esquema simplificado dos processos empregados na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais da REPLAN	18
Figura 3.5 Fluxograma genérico de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo visando reúso	20
Figura 3.6 Esquema representativo das etapas empregadas na Estação de Tratamentos de Efluentes Industriais da REGAP	21
Figura 3.7 Exemplos de ataques eletrofílicos do ozônio em compostos orgânicos.....	40
Figura 3.8 Esquema representativo dos mecanismos de reação do processo de ozonização	43
Figura 3.9 Esquema básico de separação por membranas	53
Figura 3.10 Comparação entre os modos de filtração convencional e a filtração em fluxo cruzado	56
Figura 3.11 Sistema de Eletrodialise	58
Figura 3.12 Fluxo osmótico no processo de osmose inversa	61
Figura 3.13 Queda do fluxo de permeado através dos fenômenos de polarização de concentração e incrustações	66
Figura 3.14 Mecanismo de formação de biofilme	68
Figura 4.1 Esquema simplificado do processo utilizado pela REGAP	74
Figura 4.2 Esquema representativo do acoplamento de processos utilizado	75
Figura 4.3 Esquema da unidade experimental de ozonização	76
Figura 4.4 Gerador de ozônio utilizado nos ensaios de oxidação avançada	77
Figura 4.5 Esquema da geração de ozônio	77

Figura 4.6 Reator fotoquímico.....	78
Figura 4.7 Esquema representativo para a etapa de osmose inversa	80
Figura 4.8 Unidade de Índice de Densidade de Sedimentos	81
Figura 4.9 Unidade de osmose inversa em escala bancada disponível no laboratório ...	83
Figura 4.10 Esquema representativo da unidade de osmose inversa.....	84
Figura 4.11 Reatores em série utilizados para medição da concentração de O ₃ na fase gasosa	91
Figura 5.1 Porcentagens de remoção de COT, ABS ₂₅₄ e SUVA obtidas pela ozonização do efluente por 60 minutos.....	95
Figura 5.2 Porcentagens de remoção de COT, ABS ₂₅₄ e SUVA obtidas pela fotólise do efluente por 60 minutos.....	97
Figura 5.3 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 15 W – [O ₃] = 3 mg/L, pH = 6,22, λ = 1201 μS/cm e NH ₃ = 1 mg/L	98
Figura 5.4 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 55 W – [O ₃] = 3 mg/L, pH = 7,77, λ = 1711 μS/cm e NH ₃ = 15 mg/L	99
Figura 5.5 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 95 W – [O ₃] = 3 mg/L, pH = 7,75, λ = 1774 μS/cm e NH ₃ = 15 mg/L	99
Figura 5.6 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 15 W – [O ₃] = 6 mg/L, pH = 7,60, λ = 1110 μS/cm e NH ₃ = 0,8 mg/L	101
Figura 5.7 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 55 W – [O ₃] = 6 mg/L, pH = 6,69 λ = 1161 μS/cm e NH ₃ = 0,7 mg/L	101
Figura 5.8 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 95 W – [O ₃] = 6 mg/L, pH = 7,05, λ = 1103 μS/cm e NH ₃ = 0,8 mg/L	102
Figura 5.9 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 15 W – [O ₃] = 10 mg/L, pH = 7,32, λ = 1934 μS/cm e NH ₃ = 12 mg/L.....	103
Figura 5.10 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 55 W – [O ₃] = 10 mg/L, pH = 7,49, λ = 2003 μS/cm e NH ₃ = 17 mg/L	104
Figura 5.11 Resultados de COT e ABS ₂₅₄ para a lâmpada de 95 W – [O ₃] = 10 mg/L, pH = 7,27, λ = 1876 μS/cm e NH ₃ = 13 mg/L	104

Figura 5.12 Influência da concentração de O ₃ na remoção de COT - Lâmpada de 15 W	106
Figura 5.13 Influência da concentração de O ₃ na remoção de COT - Lâmpada de 55 W	106
Figura 5.14 Influência da concentração de O ₃ na remoção de COT - Lâmpada de 95 W	107
Figura 5.15 Influência da concentração de O ₃ na redução de ABS ₂₅₄ - Lâmpada de 15	108
Figura 5.16 Influência da concentração de O ₃ na redução de ABS ₂₅₄ - Lâmpada de 55 W	108
Figura 5.17 Influência da concentração de O ₃ na redução de ABS ₂₅₄ - Lâmpada de 95 W	109
Figura 5.18 Influência da intensidade de luz UV na remoção de COT – [O ₃] = 3 mg/L	110
Figura 5.19 Influência da intensidade de luz UV na remoção de COT – [O ₃] = 6 mg/L	110
Figura 5.20 Influência da intensidade de luz UV na remoção de COT – [O ₃] = 10 mg/L	111
Figura 5.21 Influência da intensidade de luz UV na redução de ABS ₂₅₄ – [O ₃] = 3 mg/L	112
Figura 5.22 Influência da intensidade de luz UV na redução de ABS ₂₅₄ – [O ₃] = 6 mg/L	112
Figura 5.23 Influência da intensidade de luz UV na redução de ABS ₂₅₄ – [O ₃] = 10mg/L	113
Figura 5.24 Comparação visual entre as membranas após o ensaio de SDI.....	117
Figura 5.25 Valores de condutividade das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 25 bar (Efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 min)	119
Figura 5.26 Valores de COT das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 25 bar (Efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 min)...	119

Figura 5.27 Valores de condutividade das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 30 bar (Efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 min)	120
Figura 5.28 Valores de COT das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 30 bar (Efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 min)...	121
Figura 5.29 Valores de condutividade da corrente de permeado para os ensaios de permeação (Efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 min)	122
Figura 5.30 Valores de COT da corrente de permeado para os ensaios de permeação (Efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 min)	122
Figura 5.31 Avaliação da queda do fluxo de permeado durante teste de permeação de longa duração.....	124
Figura 5.32 Ilustração visual da membrana de OI após o teste de permeação de longa duração	125
Figura 5.33 Análise de microscopia de epifluorescência das membranas	126

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Capacidade de refino das refinarias brasileiras em 2010.....	7
Tabela 3.2 Perfil de produção de derivados energéticos e não energéticos da REGAP em 2010.....	10
Tabela 3.3 Consumo de água nas principais refinarias brasileiras em 2004.....	12
Tabela 3.4 Volume de efluente gerado pelas principais refinarias brasileiras em 2004.	13
Tabela 3.5 Principais poluentes presentes nas unidades consumidoras de águas de uma refinaria de petróleo	15
Tabela 3.6 Potencial de oxidação dos principais oxidantes em água	33
Tabela 3.7 Constantes de reação entre o radical hidroxila e o ozônio e os principais compostos orgânicos em água	34
Tabela 3.8 Processos Oxidativos Avançados	36
Tabela 3.9 Trabalhos da literatura empregando POA.....	37
Tabela 3.10 Faixa de comprimentos de onda relativos a radiação ultravioleta.....	44
Tabela 3.11 Trabalhos da literatura empregando o processo O ₃ /UV	48
Tabela 3.12 Mols teóricos de oxidante e radiação UV requeridos para a formação de radicais hidroxila em sistemas O ₃ -H ₂ O ₂ -UV.....	51
Tabela 3.13 Formação teórica de radicais hidroxila pela fotólise do ozônio e peróxido de hidrogênio	51
Tabela 3.14 Vantagens e desvantagens dos POA.....	52
Tabela 3.15 Processo de separação por membranas	56
Tabela 3.16 Parâmetros característicos do processo de osmose inversa.....	64
Tabela 3.17 Constituintes típicos em águas residuárias causadores de incrustações ou deteriorações na membrana	69
Tabela 3.18 Técnicas para melhorar o fluxo de permeado	70

Tabela 3.19 Faixa de valores de SDI ₁₅ para a utilização de águas em membranas de OI	72
Tabela 4.1 Caracterização do efluente industrial utilizado no estudo	75
Tabela 4.2 Condições experimentais utilizadas nos ensaios (vazão de gás de 1 L/min e volume de efluente de 2 L).....	80
Tabela 4.3 Especificações da membrana Filmtec BW30-2540.....	84
Tabela 5.1 Resultados de ozonização do efluente industrial após 60 minutos de reação	95
Tabela 5.2 Resultados de fotólise do efluente industrial após 60 minutos de reação.....	97
Tabela 5.3 – Remoções dos principais parâmetros na condição de [O ₃] = 3 mg/L após irradiação por 60 minutos.....	100
Tabela 5.4 – Remoções dos principais parâmetros na condição de [O ₃] = 6 mg/L após irradiação por 60 minutos.....	102
Tabela 5.5 – Remoções dos principais parâmetros na condição de [O ₃] = 10 mg/L após irradiação por 60 minutos.....	105
Tabela 5.6 – Remoções de Cor, COT, ABS ₂₅₄ e SUVA para o processo O ₃ /UV em diferentes condições de operação após 60 minutos de irradiação	114
Tabela 5.7 – Ensaios complementares para a condição experimental de [O ₃] = 6 mg/L e Lâmpada UV-C de 55 W	115
Tabela 5.8 Resultados de SDI ₁₅ do efluente após tratamento oxidativo (Condição experimental de [O ₃] = 6 mg/L e Lâmpada UV-C de 55 W)	116
Tabela 5.9 – Características da alimentação, permeado e concentrado para o ensaio de osmose inversa – P = 25 bar e R = 25% com efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 minutos	120
Tabela 5.10 – Características da alimentação, permeado e concentrado para o ensaio de osmose inversa – P = 30 bar e R = 25% com efluente pós-O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e irradiação por 180 minutos	121

Tabela 5.11 Parâmetros requeridos para o reúso de águas em torres de resfriamento e caldeiras.....	123
Tabela 5.12 Comparação entre os parâmetros de qualidade do efluente gerado através do acoplamento POA-OI e os requeridos para o reúso em caldeiras de alta pressão	123
Tabela 5.13 – Valores de fluxo de permeado após o teste de permeação de 150 h.....	125

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade, o acesso da população aos principais bens de consumo como alimentos, roupas, medicamentos e equipamentos eletrônicos, entre outros, apresenta intenso crescimento. As indústrias, compelidas por esta demanda, precisam desenvolver novos processos e tecnologias que elevem sua produtividade, de modo a abastecer os consumidores e aumentar sua competitividade. Este ciclo tem causado sérios prejuízos ao meio ambiente visto que as indústrias, especialmente as indústrias químicas, petroquímicas e do petróleo, são grandes consumidoras de água,

A disponibilidade de água no mundo excede, em muito, a demanda humana. No entanto, a forma com a qual este recurso está distribuído constitui um problema. Isto porque, apesar de abundante, apenas menos de 3 % da água do planeta tem origem doce, condição mais apropriada para o consumo humano; o restante é constituído basicamente pela água dos oceanos. No entanto, destes 3 % cerca de 2,5 % está congelada na Antártica, no Ártico e em geleiras, constituindo apenas 0,5 % desta água disponível em locais de fácil acesso como aquíferos, rios e lagos (DEZOTTI, 2008; WBCSD, 2012).

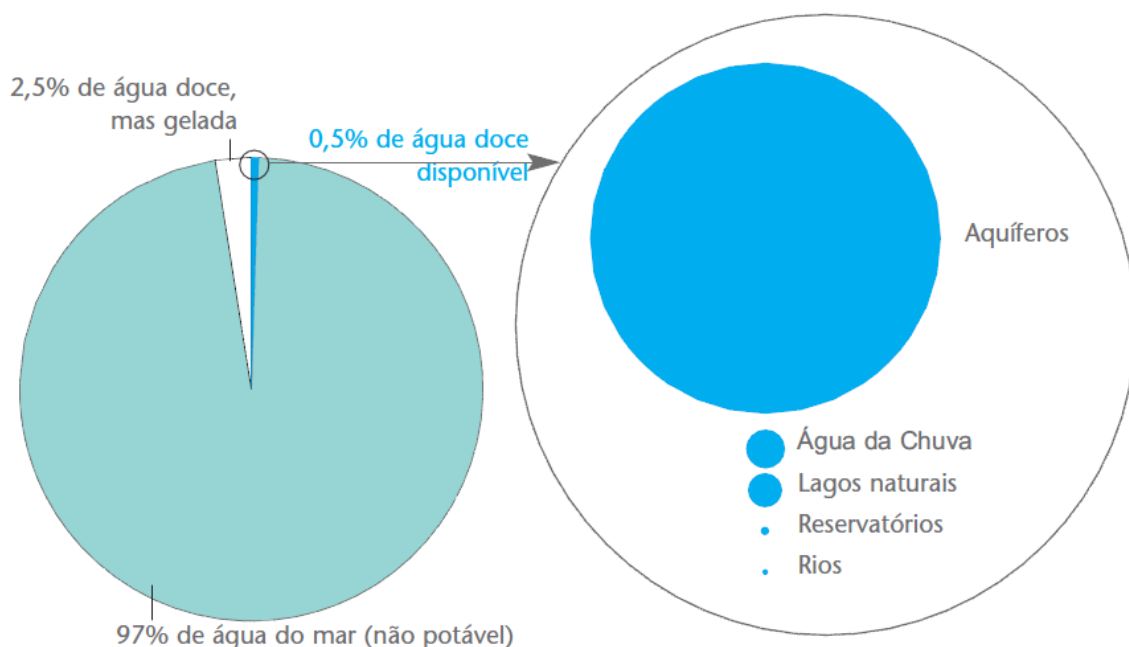


Figura 1.1 Distribuição da água no planeta e disponibilidade de água doce
(Adaptado de WBCSD, 2012)

Além da pouca disponibilidade de água para o consumo, a crescente poluição dos corpos hídricos, através dos despejos domésticos e industriais, agrava esta questão, impactando no abastecimento de água potável dos centros urbanos. Datando desde a revolução industrial, o grau de poluição do meio ambiente cresceu até níveis alarmantes devido ao uso excessivo e a gestão inadequada dos recursos hídricos disponíveis. É muito importante que ocorra a conscientização da população quanto à necessidade de cobrar das autoridades competentes uma gestão adequada da água, permitindo o desenvolvimento sustentável do país, definido como “o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro” (WWF, 2012).

Neste contexto, as refinarias de petróleo são grandes consumidoras de água e, conseqüentemente, gerando grandes volumes de efluentes hídricos. De acordo com MARIANO (2001), a água consumida em uma refinaria se dá majoritariamente na etapa de refino do petróleo, especialmente nas unidades de geração de vapor e torres de resfriamento. Os efluentes gerados pelos processos inerentes ao refino do petróleo apresentam grandes quantidades de poluentes e compostos recalcitrantes, como óleos, sulfetos, fenóis, sólidos em suspensão, além de alta concentração de matéria orgânica (ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007). Estes efluentes devem ser tratados antes do descarte nos corpos hídricos.

Com relação à disponibilidade de água, o Brasil pode ser considerado um país privilegiado, possuindo cerca de 13 % de toda a reserva de água doce do planeta (MIERZWA, 2005). No entanto, estes recursos hídricos estão mal distribuídos geograficamente, visto que a Região Amazônica concentra mais de 80 % das reservas hídricas, enquanto o estado do Amazonas abriga apenas 7,5 % da população brasileira (MANCUSO, 2003 e IBGE, 2010). Enquanto isso, as regiões áridas e semiáridas sofrem com a escassez de água, assim como as regiões metropolitanas das cidades do Rio de Janeiro e São Paulo, devido a alta demanda dos grandes centros urbanos. Outros países já enfrentam a escassez de água, principalmente nos continentes da Ásia, Europa e África.

A Figura 1.2 ilustra a quantidade de água doce que irá ser captada em relação à quantidade de água disponível na natureza, em 2025.

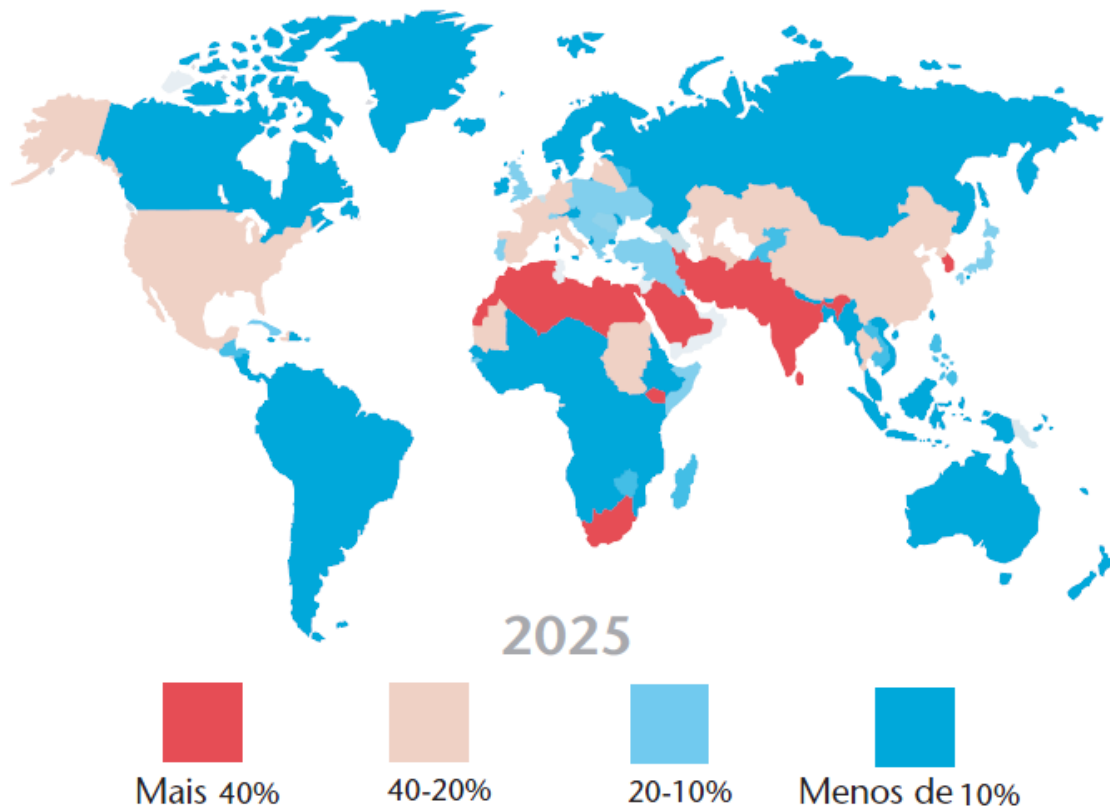


Figura 1.2 Stress hídrico de água doce em 2025 (Adaptado de WBCSD, 2012)

De acordo com WBCSD (2012), uma grande número de países irá enfrentar um “stress” hídrico em 2025. O conceito de “stress” hídrico contempla as situações em que não existe água suficiente para suprir a demanda, quer seja na agricultura, indústria ou doméstica. O autor cita ainda que:

- Cerca de 60 % das cidades europeias com mais de 100 mil habitantes virão a enfrentar problemas de escassez de água, visto que a quantidade de água captada pelos lençóis é maior do que sua taxa de reposição;
- No ano 2000, a população mundial era de 6,2 bilhões de pessoas. A ONU estima que em 2050 haja mais 3 bilhões de pessoas, a maioria destas em países em desenvolvimento, que já sofrem de “stress” hídrico atualmente.

Por estes motivos, fica evidente a necessidade de buscar alternativas que permitam o uso racional da água. Neste sentido surge o conceito de reúso de água, capaz de proporcionar uma diminuição do consumo de águas e bem como a minimização dos efluentes gerados.

O reúso de água é definido como o aproveitamento de águas previamente utilizadas, uma ou mais vezes, em alguma atividade humana, para suprir as necessidades de outros usos benéficos, inclusive o original (MANCUSO, 2003). Sua prática acarreta em diversos benefícios para a indústria, tanto do ponto de vista ambiental, econômico e de imagem da empresa.

O presente trabalho está inserido nesta perspectiva, avaliando o tratamento terciário de um efluente industrial proveniente da refinaria Gabriel Passos (REGAP) da Petrobras. O tratamento do efluente foi avaliado através de um acoplamento de processos, consistindo de uma etapa de oxidação avançada como pré-tratamento para o processo de osmose inversa, visando adequar o efluente aos mais exigentes padrões de reúso.

O próximo capítulo irá descrever os principais objetivos deste trabalho. Em seguida, uma revisão da literatura abrangendo os principais conceitos e fundamentos utilizados no estudo é apresentada no capítulo de revisão bibliográfica. Este capítulo aborda principalmente a indústria do petróleo e seus efluentes, o conceito de reúso, a técnica de processos oxidativos avançados e os processos de separação por membranas. O capítulo de materiais e métodos é apresentado após a revisão da literatura, detalhando os procedimentos utilizados bem como os experimentos realizados. Por fim é apresentado um capítulo com os resultados obtidos e suas discussões, além de sugestões para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação do tratamento terciário de um efluente industrial proveniente de refinaria de petróleo através do acoplamento de processos oxidativos avançados (O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$) e osmose inversa, visando seu reúso.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliação da eficiência de oxidação da matéria orgânica recalcitrante presente em um efluente biotratado através de processo oxidativo utilizando ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação ultravioleta (UV) através do acompanhamento da redução de carbono orgânico total (COT) do efluente;
- Avaliação das condições de operação para oxidação da matéria orgânica através da variação da concentração de ozônio na fase gasosa, potência da lâmpada UV-C, proporção molar $C:H_2O_2$ e tempo de reação;
- Avaliação da eficiência do processo oxidativo como pré-tratamento para a osmose inversa através do acompanhamento 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 apto ao reúso.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão abordados os conceitos mais importantes para os assuntos que abrangem este trabalho. Esta revisão irá apresentar aspectos gerais sobre a indústria do petróleo, seu refino, o tratamento de efluentes industriais e o reúso de águas. Serão introduzidos os processos oxidativos avançados e os processos de separação por membranas, principais técnicas empregadas no trabalho.

3.1 Indústria do Petróleo

3.1.1 Introdução

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de carbono e hidrogênio e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre. O petróleo é um combustível fóssil, originado da decomposição da matéria orgânica presente nas rochas de bacias sedimentares e resultado de sucessivas transformações químicas pela ação da temperatura, pressão e bacteriana. As transformações ocorridas ao longo de milhões de anos variam em maior e menor grau para cada jazida, tornando praticamente impossível a obtenção de amostras de petróleo com a mesma composição química.

O petróleo em seu estado bruto possui raras aplicações sendo empregado quase que exclusivamente como óleo combustível. No entanto, o seu refino possibilita a obtenção dos diversos produtos com alto valor agregado, tais como: gasolina, óleo diesel, parafina, óleo lubrificante, querosene, plásticos, tecidos, borrachas, tintas, inseticidas, fertilizantes e até medicamentos.

3.1.2 Refinarias

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados (ANP, 2012). Portanto, de um modo geral, uma refinaria tem como objetivos básicos:

- A produção de produtos energéticos como combustíveis e gases em geral;

- A produção de produtos não energéticos como parafinas e lubrificantes e produtos petroquímicos.

A produção de produtos energéticos é, na maior parte dos casos, o foco principal das refinarias visto que a demanda por combustíveis é muito maior que a demanda por outros tipos de produtos. Desta forma, a produção da refinaria se destina a obtenção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), diesel, querosene, óleo combustível, entre outros (MARIANO, 2001).

A produção de produtos não energéticos é consideravelmente menos expressiva que a produção de produtos energéticos, como foi dito anteriormente, e se destina a produção de lubrificantes, parafinas e matérias-primas para a indústria petroquímica como nafta e gás natural.

O parque de refino brasileiro possui 16 refinarias nacionais que somam uma capacidade de refino de 332,7 mil m³/dia. Destas refinarias, 12 pertencem a Petrobras e são responsáveis por 98,1 % da capacidade total de refino do país. A REPLAN, localizada no município de Paulínia, estado de São Paulo, é a maior refinaria brasileira possuindo capacidade instalada de refino de 66 mil m³/dia (19,8 % da capacidade total nacional). A Tabela 3.1 ilustra as refinarias brasileiras e suas respectivas capacidades de refino.

Tabela 3.1 Capacidade de refino das refinarias brasileiras em 2010

(Adaptado de ANP, 2011)

Refinaria (Município/UF)	Início de Operação	Capacidade Nominal (m ³ /dia)
Total		332.703
REPLAN – Refinaria de Paulínia (Paulínia/SP)	1972	66.000
RLAM – Refinaria Landulpho Alves (São Francisco do Conde/BA)	1950	44.500
REVAP – Refinaria Henrique Lage (São José dos Campos/SP)	1980	40.000
REDUC – Refinaria Duque de Caxias (Duque de Caxias/RJ)	1961	38.500
REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Araucária/PR)	1977	35.000
REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini S.A. (Canoas/RS)	1968	30.000
RPBC – Refinaria Presidente Bernardes (Cubatão/SP)	1955	27.000
REGAP – Refinaria Gabriel Passos (Betim/MG)	1968	24.000
RECAP – Refinaria de Capuava (Mauá/SP)	1954	8.500
REMAN – Refinaria Isaac Sabbá (Manaus/AM)	1956	7.300
Polo de Guamaré – Pólo Industrial de Guamaré (Guamaré/RN)	2000	4.328
RIOGRANDENSE – Refinaria de Petróleo Riograndense S.A. (Rio Grande/RS)	1937	2.700
MANGUINHOS – Refinaria de Petróleos de Manguinhos S.A. (Rio de Janeiro/RJ)	1954	2.200
LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (Fortaleza/CE)	1966	1.300
UNIVEN – Univen Refinaria de Petróleo Ltda. (Itupeva/SP)	2007	1.100
Dax Oil – Dax Oil Refino S.A. (Camaçari/BA)	2008	275

No ano de 2010, o parque de refino nacional processou 659,6 milhões de barris de petróleo, cerca de 1,8 milhão de barris/dia, um aumento de 0,07% em relação ao ano de 2009. A REPLAN (SP) foi a refinaria que mais processou petróleo no país, atingindo a marca de 322,3 mil barris/dia, 17,8 % do total. A Figura 3.1 representa o volume total de petróleo processado em 2010 e a respectiva participação das refinarias brasileiras neste total.

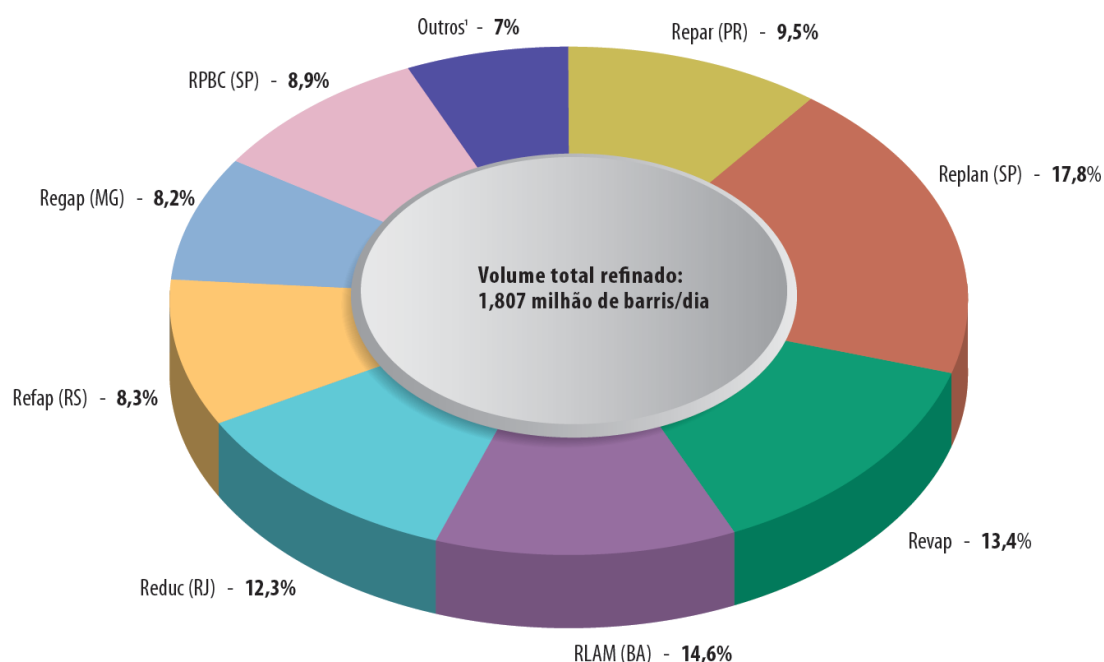


Figura 3.1 Participação das Refinarias no refino do petróleo em 2010
(Adaptado de ANP, 2011)

Em julho de 2005, a Petrobras anunciou os primeiros sinais de petróleo na camada de pré-sal da Bacia de Santos, próximo ao litoral do estado do Rio de Janeiro. A camada do pré-sal possui 800 km de extensão e se distribui pelas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo, indo do litoral do estado de Santa Catarina até o do Espírito Santo. Somente a acumulação no reservatório de Tupi, na Bacia de Santos, apresenta volumes recuperáveis estimados entre 5 e 8 bilhões de boe (barris de óleo equivalente, que incluem óleo e gás), representando aproximadamente 50% das reservas atuais (15 bilhões de boe). Em 14 de abril de 2008, foi anunciado que as reservas do bloco Carioca seriam cinco vezes maiores que as do campo Tupi, chegando a um acúmulo de reservas de 33 bilhões de boe. Estima-se que a descoberta do pré-sal proporcionará um aumento de quase 70 % do que a Petrobras produz por dia, hoje, no Brasil.

Visando atender 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 (a 60 km do município de Recife, estado de Pernambuco) 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. A Refinaria Abreu e Lima em Pernambuco possuirá capacidade de refino de 230 mil barris/dia.

O COMPERJ é um investimento de aproximadamente US\$ 8,4 bilhões constituído de uma unidade petroquímica de refino de 1ª geração (UPB) e um conjunto de unidades de 2ª geração. Recentemente, a Petrobras decidiu ampliar a capacidade de refino do COMPERJ para 165 mil barris de petróleo por dia com uma segunda unidade de refino com a mesma capacidade de 165 mil barris/dia três ou quatro anos após a entrada em operação.

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

3.1.2.1 A Refinaria Gabriel Passos (REGAP)

A Refinaria Gabriel Passos é uma refinaria da Petrobras localizada no município de Betim, região metropolitana de Belo Horizonte, estado de Minas Gerais. A refinaria, inaugurada em 30 de março de 1968, foi nomeada em homenagem ao engenheiro Gabriel de Resende Passos, ministro das Minas e Energia na época. A Figura 3.2 ilustra uma imagem da área geográfica ocupada pela REGAP em Minas Gerais.



Figura 3.2 Localização geográfica da Refinaria Gabriel Passos em Betim, Minas Gerais

A REGAP ocupa atualmente uma área total de 12,5 Km² e possui capacidade de refino de petróleo de 24 mil m³/dia (PETROBRAS, 2012), se tornando a oitava maior refinaria do país em capacidade de refino. Entre os principais derivados do petróleo produzidos na REGAP podem ser citados a gasolina, óleo diesel, querosene de aviação GLP, aguarrás, asfaltos, coque e enxofre (PETROBRAS, 2012). A Tabela 3.2 mostra o perfil de derivados de petróleo produzidos pela REGAP.

Tabela 3.2 Perfil de produção de derivados energéticos e não energéticos da REGAP em 2010 (Adaptado de ANP, 2011)

Derivados de Petróleo	Produção (m ³)							
	TOTAL	REPLAN (SP)	RLAM (BA)	REVAP (SP)	REDUC (RJ)	REPAR (PR)	RPBC (SP)	REGAP (MG)
Total	106.784.269	19.330.186	15.796.665	13.979.728	13.357.226	10.057.340	9.103.317	8.900.093
Energéticos	89.514.812	16.429.507	13.511.761	11.828.468	9.875.309	9.151.883	8.043.892	7.332.783
Gasolina A	21.506.208	3.802.069	2.352.963	2.635.971	2.033.868	2.515.573	2.340.330	1.830.755
Gasolina de Aviação	90.104	-	-	-	-	-	90.104	-
GLP	7.653.582	1.294.087	1.304.261	1.052.425	1.048.598	831.896	344.896	754.437
Óleo combustível	13.883.271	1.042.434	4.267.895	3.155.162	2.254.132	1.215.382	466.468	884.194
Óleo Diesel	41.429.263	9.939.602	5.337.775	3.131.488	3.474.255	4.334.391	4.707.558	3.377.011
QAV	4.664.552	348.906	248.867	1.853.040	1.050.014	251.741	-	477.941
Querosene iluminante	25.457	2.409	-	355	-	2.900	-	8.445
Outros	262.275	-	-	-	14.442	-	94.536	-
Não energéticos	17.269.457	2.900.680	2.281.904	2.151.260	3.481.917	905.457	1.059.425	1.567.309
Asfalto	2.767.281	309.010	115.233	526.108	180.476	466.238	-	632.226
Coque	3.056.971	1.310.173	-	115.283	455.574	-	583.893	406.677
Nafta	7.311.298	771.929	1.719.335	1.302.441	1.470.972	15.685	44.314	424.160
Óleo lubrificante	603.154	-	-	-	459.897	-	-	-
Parafina	94.196	-	88.393	-	5.803	-	-	-
Solvente	504.687	-	5.458	2.895	-	26.899	214.555	104.247
Outros	2.931.870	509.568	297.617	204.534	909.221	396.635	216.663	-

3.1.3 O Processo de Refino do Petróleo

O refino do petróleo consiste em uma série de processos pelos quais passa o mineral bruto para a obtenção de seus diversos derivados, sendo estes produtos de grande interesse comercial. Estes processos englobam etapas físicas e químicas de separação, dando origem às frações de destilação. Estas frações são então encaminhadas para outras etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. (NEIVA, 1983).

Os processos de separação são sempre de natureza física onde a separação das frações do petróleo é obtida através de modificações na temperatura e/ou pressão ou uso de solventes. As principais operações dessa natureza presentes em uma refinaria são: dessalinização, destilação atmosférica, destilação a vácuo, desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação e desoleificação (MARIANO, 2001).

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os principais derivados gerados nesta etapa são gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Estas frações são retiradas ao longo da coluna e devem então passar por etapas de tratamento para se transformarem em produtos finais, ou serem enviadas como matéria-prima para outros processos de refino.

A fração mais pesada é obtida no fundo da torre de destilação atmosférica. Este resíduo, denominado resíduo atmosférico, é aquecido e então submetido a um segundo fracionamento, agora sob vácuo. Nesta etapa são gerados cortes de gasóleos e um resíduo de vácuo, o óleo combustível.

Na torre de destilação a vácuo são geradas diversas frações que tem como finalidade ser matéria-prima de outros processos de refino, gerando produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico fluido (FCC) de gasóleos de vácuo e o coqueamento de resíduo de vácuo, gerando como principais produtos o GLP e a gasolina, para o primeiro e GLP, nafta e óleo diesel para o último.

As correntes obtidas nos processos de craqueamento são enviadas para unidades de tratamento, sendo convertidas em produtos acabados (ANP, 2012).

Estes processos de conversão, ao contrário dos processos de separação, possuem natureza química e são baseados em reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. Os principais processos de conversão mais comumente utilizados em refinarias são: craqueamento térmico, craqueamento catalítico, coqueamento, hidrocoqueamento catalítico, hidrotreamento/hidroprocessamento, alquilação, isomerização, polimerização, reforma catalítica e tratamentos químicos (MARIANO, 2001).

3.1.4 Consumo de Água e Geração de Efluentes Hídricos em Refinarias

Diante do panorama atual de produção e refino de petróleo no Brasil, se torna imprescindível avaliar a questão do uso sustentável da água, visto que as indústrias, principalmente as refinarias de petróleo, são grandes consumidoras de água e, conseqüentemente, geram grandes quantidades de efluentes líquidos, alguns de difícil tratamento.

A Tabela 3.3 apresenta o consumo de água das principais refinarias brasileiras em 2004. De acordo com SCHOR (2006), o Índice de Consumo de Água (ICA), razão entre o consumo de água pelas refinarias a quantidade de petróleo processado, é um parâmetro importante para a análise da eficiência produtiva das refinarias. Quanto menor o valor do ICA menor a necessidade de água para o processamento do petróleo e mais sustentável é a refinaria.

Tabela 3.3 Consumo de água nas principais refinarias brasileiras em 2004
(Adaptado de SCHOR, 2006)

Refinaria (UF)	Bacia Hidrográfica	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 partir dos dados apresentados acima, o consumo de água em refinarias pode ser estimado entre 0,45 e 1,19 vezes a quantidade de petróleo processado. POMBO (2011) utilizou um ICA médio de 0,9 m³ H₂O/m³ petróleo (AMORIM, 2005) e estimou um consumo médio de água de 254.093 m³ H₂O/dia para o ano de 2009. No mesmo ano as refinarias brasileiras processaram 282.352 m³ petróleo/dia (ANP *apud* POMBO,

2011). A Figura 3.3 representa as atividades responsáveis pelo consumo de água em uma refinaria.

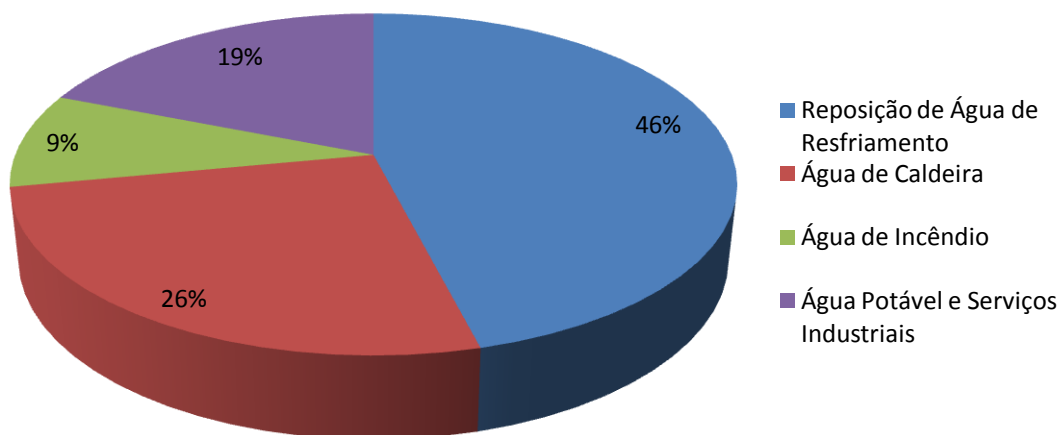


Figura 3.3 Distribuição do consumo de água nas refinarias da Petrobras
(Adaptado de AMORIM, 2005)

Deste modo, a utilização de grandes volumes de água nas refinarias é responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes hídricos. Geralmente, o volume de efluente gerado pelas refinarias é relativamente proporcional à quantidade de petróleo refinado. A Tabela 3.4 ilustra o volume de efluentes gerados nas principais refinarias do Brasil. SCHOR (2006) cita a razão entre os efluentes gerados e o petróleo processado como uma medida de avaliação de eficiência das refinarias.

Tabela 3.4 Volume de efluente gerado pelas principais refinarias brasileiras em 2004
(Adaptado de SCHOR, 2006)

Refinaria (UF)	Petróleo Processado (m ³ /dia)	Efluentes Gerados (m ³ /dia)	Efluente/Petróleo
REDUC (RJ)	34.741	25.285	0,73
REPLAN (SP)	55.799	13.745	0,25
RLAM (BA)	40.277	15.989	0,40
RPBC (SP)	23.926	21.381	0,89
REGAP (MG)	21.156	9.483	0,45
REVAP (SP)	37.927	10.276	0,27
REPAR (PR)	28.230	8.852	0,31
REFAP (RS)	17.199	6.546	0,38
RECAP (SP)	7.339	2.194	0,30
REMAN (AM)	7.247	3.287	0,45

Basicamente, os efluentes hídricos gerados em uma refinaria de petróleo podem ser separados em quatro categorias: águas superficiais, águas de resfriamento, águas de processo e efluente sanitário.

As águas superficiais são constituídas por águas provenientes de eventuais derramamentos, vazamentos de equipamentos, águas pluviais e quaisquer materiais que sejam coletados em drenos e canaletas.

As águas de resfriamento são responsáveis pela maior parte dos efluentes gerados em uma refinaria. A maior parte da água de refrigeração é reciclada internamente visto que, por não entrar em contato direto com as correntes de petróleo contém menos contaminantes, ou é enviada para uma unidade de tratamento de efluentes.

As águas de processo, como o próprio nome já diz, são águas utilizadas nas diversas operações e processos da refinaria e possuem contribuição significativa para os efluentes hídricos gerados. As águas de processo são geralmente muito contaminadas por entrarem em contato com o petróleo e correntes de processo (MARIANO, 2001).

Os efluentes hídricos gerados são encaminhados para estações de tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias onde, após o tratamento, são despejados em estações de tratamento públicas ou corpos receptores, desde que atendam à legislação ambiental vigente. Estes efluentes variam tanto em quantidade e qualidade, dependendo do tipo de petróleo refinado, das diferentes unidades que compõem cada refinaria e da forma de operação das mesmas (MARIANO, 2001).

A Tabela 3.5 apresenta os principais contaminantes presentes em efluentes provenientes de refinarias de petróleo, de acordo com a unidade de refino:

Tabela 3.5 Principais poluentes presentes nas unidades consumidoras de águas de uma refinaria de petróleo (Adaptado de ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007)

Unidade	Origem do efluente	Principais Poluentes
Dessalgação	Água fresca ou poluída	Óleo livre, amônia, sulfetos e sólidos em suspensão
Destilação do óleo cru	Vapor do processo de “stripping”	Sulfetos, amônia, fenóis, óleo, cloretos, mercaptanas
Craqueamento Térmico	Acumuladores superiores	H ₂ S, amônia, fenóis
Craqueamento Catalítico	Vapor do processo de “stripping”	Óleo, sulfetos, fenóis, cianetos, amônia
Hidrocraqueamento	Vapor do processo de “stripping”	Alta concentração de sulfetos
Polimerização	Pré-tratamento para remoção de H ₂ S	Sulfetos, mercaptanas, amônia
Alquilação	Lavagem cáustica/água	Solução cáustica gasta, óleo, sulfetos
Isomerização	Baixa demanda	Baixa concentração de fenóis
Reforma	Baixa demanda	Sulfetos
Hidrotratamento	Vapor do processo de “stripping”	Amônia, sulfetos, fenóis

Como vimos, os efluentes provenientes de refinarias de petróleo contêm, portanto, poluentes dos mais diversos tipos, podendo conter óleos, sulfetos, mercaptanas, amônia, fenóis, cloretos, sólidos em suspensão, entre outros. Muitos dos efluentes das operações de refino apresentam alta concentração de DQO e/ou DBO, podendo, quando descartados nos corpos receptores sem tratamento, causar grandes prejuízos ao meio aquático. Isto porque a decomposição da matéria orgânica presente no efluente é realizada, inicialmente, por bactérias aeróbias que utilizam o oxigênio dissolvido na matriz aquosa para promover as reações de oxidação. Neste sentido, quanto maior a concentração de matéria orgânica presente no efluente, maior a

quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da mesma e, conseqüentemente, maior a redução do oxigênio dissolvido na matriz aquosa, causando danos à vida aquática presente nos copos hídricos (MOTA *apud* POMBO, 2011).

Dependendo dos processos empregados na refinaria, os efluentes gerados podem apresentar componentes tóxicos, desde cloretos até cianetos. Estes compostos tóxicos, mesmo presentes em doses não letais, podem causar danos a fauna e a flora devido a toxidez causada pelas interações entre os diversos compostos tóxicos. Por outro lado, mesmo presentes em doses letais, podem não exibir o grau de toxidez esperado devido aos efeitos antagônicos apresentados entre os compostos quando combinados (BRAILE *apud* POMBO, 2011).

Outro despejo tóxico recorrente em efluentes de refinaria de petróleo é a soda exaurida, visto que a soda é utilizada para tratar diversos produtos indesejáveis como H₂S, fenóis, tiofenóis e mercaptanas. Estes compostos, provenientes de frações intermediárias do petróleo como a gasolina craqueada, passam para a soda exaurida, tornando sua disposição bastante preocupante (BRAILE *apud* POMBO, 2011).

Todos estes efluentes, originados nas diversas etapas de refino do petróleo, são então encaminhados para uma Estação de Tratamento de Esgoto, com a finalidade de tratar os mesmos e descartá-los nos corpos receptores, sem prejuízo para o meio ambiente. A seguir será feita uma descrição dos processos de tratamento de efluentes mais utilizados.

3.1.5 O Tratamento de Efluentes Industriais e de Refinaria

Como mencionado anteriormente, as características físico-químicas dos efluentes provenientes de refinaria de petróleo variam significativamente, dependendo da refinaria, visto que as mesmas recebem tipos de petróleos diferentes, utilizando unidades diferentes e empregando, portanto, processos distintos. Deste modo, as ETEs devem apresentar diferentes abordagens no seu tratamento, guiadas pela natureza do efluente e pelos padrões de qualidade que se deseja atingir.

Em geral, o tratamento de efluentes é dividido em três etapas: primário, secundário e terciário. O tratamento primário visa a equalização das características do efluente, ajuste do pH, remoção de sólidos em suspensão e material graxo (óleos e graxas). O tratamento secundário é realizado por processos biológicos, visando a

remoção do material orgânico biodegradável. O tratamento terciário é empregado na remoção dos compostos que não foram removidos pela etapa biológica como compostos orgânicos recalcitrantes, refratários a degradação biológica, além de metais pesados, sais dissolvidos e nutrientes (nitrogênio e fósforo) (DEZOTTI, 2008).

A escolha das tecnologias para o tratamento do efluente deve ser norteada pela finalidade para o qual será empregado, seja para descarte em corpos hídricos ou reúso na própria refinaria; visto que a qualidade da água requerida para o reúso deve ser significativamente mais elevada, necessitando de sistemas de tratamento mais avançados onde o maior obstáculo para sua implementação passa a ser os custos.

POMBO (2011) descreve os principais métodos de tratamento convencional de efluentes em refinarias de petróleo:

- Separação por gravidade – composto principalmente pelos separadores do tipo API e visam a remoção do óleo livre de efluente;
- Flotação a ar dissolvido – responsável pela remoção do óleo presente na matriz aquosa do efluente;
- Quebra de emulsão – métodos químicos (adição de sais férricos e de alumínio) e físicos (aquecimento, centrifugação, ultrafiltração, entre outros) empregados na separação do óleo emulsificado da fase aquosa;
- Coagulação – consiste na adição de eletrólitos inorgânicos, em geral cátions trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} ;
- Floculação – realizada pela adição de polímeros chamados floculantes que promovem a aglomeração do particulado em flocos;
- Tratamento biológico – método responsável pela degradação da matéria orgânica biodegradável presente nos efluentes industriais. Os principais processos biológicos encontrados no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo são as lagoas aeradas, o processo de lodo ativado e os biodiscos.

A Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI) da REPLAN, refinaria brasileira com maior capacidade de refino de petróleo, está projetada para tratar todos os efluentes líquidos da refinaria e produzir um efluente final que possua o padrão de qualidade requerido para o descarte no rio Atibaia (AMORIM, 2005). O esquema das

tecnologias empregadas no tratamento do efluente contaminado é apresentado na Figura 3.4.

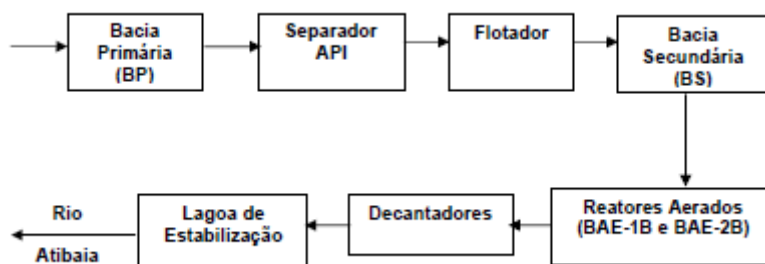


Figura 3.4 Esquema simplificado dos processos empregados na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais da REPLAN (Adaptado de AMORIM, 2005)

A ETDI consiste, basicamente, de uma etapa preliminar, com o intuito de remover particulados grosseiros através de gradeamento e caixas de areia. Em seguida ocorrem tratamentos físico-químicos que consistem de separadores do tipo API e flotadores de ar dissolvido para remoção de óleo. O tratamento secundário do efluente é realizado por reatores biológicos aerados (lodo ativado) e o mesmo é então encaminhado para uma lagoa de estabilização visando o polimento final do efluente. Em 2004, a ETDI da REPLAN gerava 500 m³/h, em média, de efluentes tratados e dispostos no rio Atibaia (AMORIM, 2005).

Ao avaliar a questão da racionalização do uso de água em refinarias, POMBO (2011) analisou as principais tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo visando seu reúso. O autor cita as seguintes tecnologias como promissoras e atenta para o fato de que são tecnologias ainda não aplicadas em grande escala nos processos de refino que visam reúso.

- Processo com membranas (micro, ultra e nanofiltração): são processos utilizados no tratamento de emulsões óleo/água estáveis. Apresentam boa eficiência no tratamento de micro emulsões e em concentrações de óleo muito baixas, onde os processos convencionais não são satisfatórios;
- Biorreator com membrana (BRM): combina o tratamento biológico do processo de lodo ativado com o processo de separação com membranas, proporcionando boa remoção de matéria orgânica biodegradável. O MBR possui bom potencial para aplicação em efluentes de refinaria visando reúso, apresentando altas

eficiências de remoção de poluentes oleosos e a retenção completa dos sólidos em suspensão;

- Osmose Inversa: é um processo quase indispensável quando se deseja atingir padrões de reúso para os efluentes de refinaria devido aos sais dissolvidos na matriz aquosa. O processo de osmose inversa apresenta boas remoções de íons dissolvidos, sendo o processo de separação com membranas mais utilizado em dessalinizações. É capaz de rejeitar quase toda matéria coloidal ou dissolvida em solução, produzindo vazões de permeado que consistem em água quase pura;
- Eletrodiálise reversa: similar ao processo de osmose inversa, é destinado à remoção de íons (sais dissolvidos) em efluentes de refinaria de petróleo. Os sistemas de eletrodiálise são físico e quimicamente mais duráveis que os sistemas de osmose inversa, podendo suportar cargas de matéria orgânica, partículas coloidais e microorganismos mais elevadas que os sistemas de osmose inversa (CHAO & LIANG *apud* POMBO, 2011);
- Troca Iônica: consiste na substituição de íons indesejáveis (cátions ou ânions) por íons móveis presentes nas resinas de troca iônica. As resinas são adaptadas para possuírem afinidade com íons determinados, podendo tratar efluentes contendo metais (Al^{3+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , etc.), ânions inorgânicos (F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CN^- , etc.) e ácidos orgânicos (carboxílicos, fenóis, entre outros).
- Processos Oxidativos Avançados: são processos caracterizados pela geração de radicais altamente reativos e com elevado poder oxidante, os radicais hidroxila. Podem ser empregados como pré ou pós-tratamento de processos biológicos, removendo as substâncias orgânicas refratárias à degradação.

Não existe, portanto, uma tecnologia ideal para o tratamento do efluente, mas sim um acoplamento de processos, cada qual com suas vantagens técnicas e econômicas. COLLARES (2004) apresenta um esquema de tratamento de esgotos em refinaria de petróleo visando o reúso em torres de resfriamento e caldeiras. O fluxograma, desenvolvido pela empresa Veolia-USFilters, representa uma seqüência de etapas, onde em cada etapa podem ser empregados diversos processos. A Figura 3.5 ilustra o acoplamento de processos:

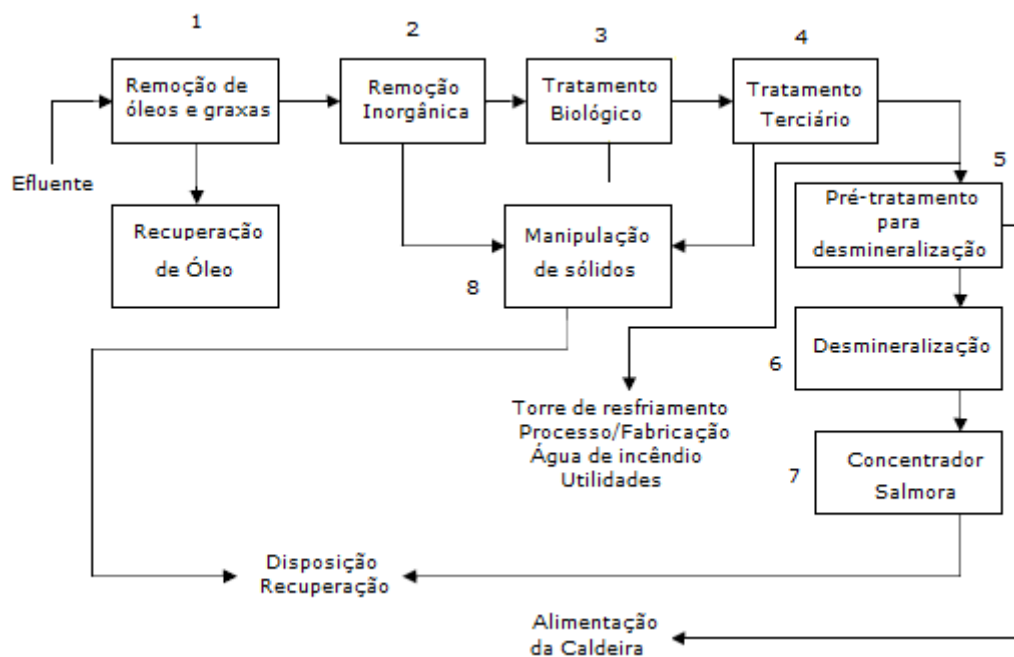


Figura 3.5 Fluxograma genérico de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo visando reúso (Adaptado de COLLARES, 2004)

Segundo COLLARES (2004), diversos processos podem ser empregados para cada etapa do tratamento. As tecnologias adequadas para cada etapa são apresentadas abaixo:

1. Remoção de óleo e graxa: Separadores API, Casca de Noz, Separador de Precipitação Contínua, Ultrafiltros Poliméricos, Microfiltro Cerâmico, Flotação Ar Dissolvido, Flotação Ar Induzido;
2. Remoção inorgânica: Clarificador de contato de sólidos, Separador Lamelar, Separador Polimérico, Precipitação, Oxidação/Redução;
3. Tratamento biológico: Estripagem Ar/Vapor, Tratamento Anaeróbico, Filtro Biológico, Biodiscos rotativos, Lodos Ativados, Sistema de Tratamento de Efluentes PACT®, Nitrificação/Denitrificação, Ultrafiltração Polimérica, Adsorção com carvão ativo, Sistema de remoção Clerify®, Reator Biológico com Membrana – MBR (combina o tratamento biológico [C] com o tratamento terciário [D]);
4. Tratamento terciário: Filtração de meios múltiplos, Filtração ascendente, Filtração com carvão ativo, Filtração de areia por gravidade, Filtração

- polimérica, Filtração cerâmica, Ultrafiltração, Clarificador por adsorção, Filtração com cartuchos;
5. Pré-tratamento para desmineralização: Troca iônica seletiva, Abrandamento, Adsorvedores poliméricos, Desinfecção, Remoção desinfetantes, Modificação de pH, Radiação Ultravioleta, Degaseificação;
 6. Desmineralização: Osmose Reversa, Troca Iônica, Evaporação, Deionização Contínua, Nanofiltração, eletrodialise inversa;
 7. Concentração da salmora: Recompressão Mecânica, Cristalizador Evaporador, Concentrador de Salmora, Circulação Forçada;
 8. Manipulação de sólidos: Adensamento por gravidade, Filtro de Correia, Filtro Prensa, Secador de Lodo

3.1.5.1 O Tratamento de Efluentes na Refinaria Gabriel Passos (REGAP)

A Refinaria Gabriel Passos conta com uma Estação de Tratamento de Efluentes Industriais, descartando em torno de 300 m³/h de efluente tratado (dados de 2010) para a lagoa Ibitité. A Figura 3.6 ilustra o acoplamento de processos empregado pela refinaria.

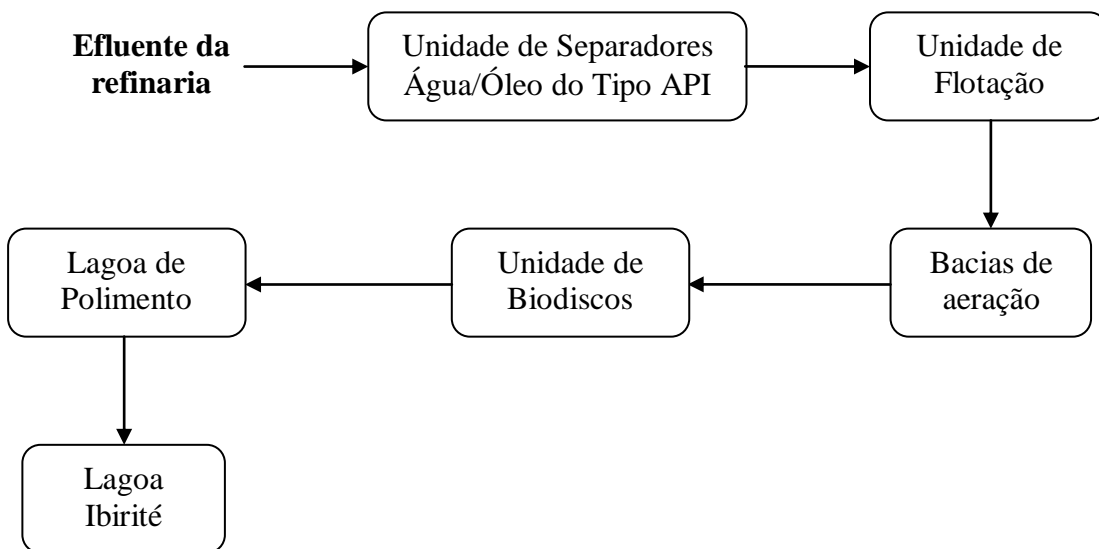


Figura 3.6 Esquema representativo das etapas empregadas na Estação de Tratamentos de Efluentes Industriais da REGAP (Adaptado de SOUZA, 2010)

O tratamento do efluente consiste, primeiramente, em etapas físico-químicas realizadas em separadores do tipo API e na posterior etapa de flotação. O tratamento

secundário é realizado em unidades de biodisco, responsáveis pela remoção da matéria orgânica biodegradável presente no efluente. Em seguida, o efluente é encaminhado para uma lagoa de polimento visando o seu polimento final antes do descarte na lagoa Ibirité.

A REGAP conta com diversas unidades-piloto em sua planta com o intuito de testar novas tecnologias e acoplamentos de processos que possibilitem a melhoria no tratamento do efluente, tanto economicamente quanto qualitativamente. Segundo SOUZA (2010), sistemas de clarificação avançada, filtros de areia de altas taxas, microfiltração, ultrafiltração, carvão ativado, biorreatores com membrana (BRM), osmose inversa e eletrodialise reversa estão sendo testados e avaliados, visando a implementação de novas rotas de tratamento que possibilitem o reúso do efluente na própria refinaria.

O efluente estudado neste trabalho é proveniente da saída do biodisco, após processo biológico, portanto é feita a avaliação da possibilidade de tratamento do efluente por processos oxidativos, atuando como pré-tratamento para a etapa de osmose inversa, que adequaria o efluente aos padrões de reúso.

3.2 Reúso de Águas

3.2.1 Introdução

Em um mercado altamente competitivo como o atual, as indústrias são constantemente pressionadas pelo dilema entre o aumento da produtividade e as questões ambientais impostas pelos órgãos reguladores, tanto em relação a poluição gerada quanto ao uso da água. Neste sentido, o reúso de águas surge como uma alternativa capaz de aperfeiçoar a eficiência de gestão da água, proporcionando a diminuição do consumo de água bem como a minimização dos efluentes gerados.

A reciclagem ou reúso de água não é um conceito novo na história do planeta. A natureza, por meio do ciclo hidrológico, vem reciclando e reutilizando a água há milhões de anos, e com muita eficiência (HESPANHOL, 2010). MANCUSO (2003) define o reúso de água como o aproveitamento de águas previamente utilizadas, uma ou mais vezes, em alguma atividade humana, para suprir as necessidades de outros usos benéficos, inclusive o original.

A prática do reúso, portanto, acarreta em diversos benefícios para a indústria, tanto do ponto de vista ambiental, econômico e de imagem da empresa, visto que o conceito de reúso está diretamente alinhado com a política de gestão ambiental vigente. Com relação ao meio ambiente, o reúso de águas contribui na preservação dos recursos hídricos, provocando, conseqüentemente, um aumento da disponibilidade hídrica para a população através da redução da captação de água dos mananciais. Os benefícios econômicos, por sua vez, estão atrelados aos ambientais, visto que a empresa passa a não acrescentar a seus produtos os custos relacionados à cobrança pelo uso da água.

De um modo geral, podem-se citar como principais vantagens da prática do reúso de águas:

- Economia gerada pela redução do consumo de água;
- Economia gerada pela redução dos efluentes gerados;
- Conseqüente economia de outros insumos como: energia e produtos químicos;
- Redução de custos operacionais e de manutenção dos sistemas hidráulicos e de equipamentos;
- Aumento da disponibilidade de águas (proporcionando o aumento da produção sem incrementos de custos de captação e tratamento);
- Agregação de valor aos produtos;
- Minimização dos impactos da cobrança pelo uso da água;
- Complementação às ações de responsabilidade social da empresa.

3.2.2 Tipos de Reúso

Em 1973, a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1973) dividiu o reúso em três categorias:

- Reúso direto: é o uso planejado e deliberado do efluente tratado para certas finalidades como irrigação, recreação, uso industrial, recarga de aquíferos e água potável.
- Reúso indireto: ocorre quando a água, usada uma ou mais vezes com finalidade doméstica ou industrial, é descartada em águas superficiais ou subterrâneas e reutilizada após sua diluição. O reúso indireto foi subdividido em reúso indireto intencional e não intencional.

- Reciclagem interna: compreende o reúso de águas em plantas industriais com o propósito de economia de água e controle de poluição.

LAVRADOR FILHO (1987) *apud* MANCUSO (2003) ampliou a terminologia proposta pela Organização Mundial de Saúde incorporando as mudanças sugeridas por MONTGOMERY (1985), que substituiu as expressões “intencional” e “não intencional” por “planejada” e “não planejada”, respectivamente. Deste modo, LAVRADOR FILHO (1987) propõe as seguintes definições para a categoria de reúso indireto:

- Reúso indireto planejado de água: ocorre quando o efluente, após tratamento adequado, é descartado de forma planejada em águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizados em sua forma diluída de maneira controlada visando algum uso benéfico;
- Reúso indireto não planejado de água: é o reúso no qual a água, usada uma ou mais vezes com finalidade doméstica ou industrial, é descartada no meio ambiente e reutilizada após sua diluição de maneira não intencional ou não controlada. Neste caso, o reúso de água é um subproduto não intencional da descarga de montante e o efluente, após sua diluição, é sujeito a processos como sedimentação e autodepuração, além de possíveis misturas com outros descartes provenientes de diferentes atividades humanas.

Em 1984, WESTERHOFF *apud* MANCUSO (2003) classificou o reúso de águas em duas novas categorias: potável e não potável. Esta classificação foi adotada pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), seção São Paulo, e divulgada em sua série “Cadernos de Engenharia Sanitária e Ambiental” em 1992. Esta nova classificação foi adotada por MANCUSO (2003).

Os tipos de reúso de águas estão classificados em:

- Reúso potável
 - Reúso potável direto
 - Reúso potável indireto
- Reúso não potável
 - Reúso não potável para fins agrícolas
 - Reúso não potável para fins industriais

- Reúso não potável para fins recreacionais
- Reúso não potável para fins domésticos
- Reúso para manutenção de vazões de cursos de águas
- Reúso na aquicultura

O reúso potável direto se caracteriza quando o efluente recuperado, através de tratamento avançado, é reutilizado diretamente no sistema de água potável. HESPANHOL (1999) considera esta categoria de reúso muito arriscada, principalmente quando se trata do reúso de efluentes industriais, visto que os mesmos podem conter compostos tóxicos, como os micropoluentes orgânicos.

O reúso potável indireto ocorre quando o efluente, após tratamento adequado, é disposto em águas superficiais ou subterrâneas para diluição e purificação natural sendo captado, tratado e só então utilizado como água potável.

A resolução nº 54 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), de 28 de novembro de 2005, dispõe sobre modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água. O artigo 3º classifica os tipos de reúso não potável em reúso para fins urbanos, reúso para fins agrícolas e florestais, reúso para fins ambientais, reúso para fins industriais e reúso na aquicultura. Este trabalho segue com a classificação adotada por MANCUSO (2003).

O reúso não potável para fins agrícolas abrange a reutilização de águas para produção agrícola, irrigação de plantas alimentícias (árvores frutíferas, etc.) e plantas não alimentícias (pastagens, etc.) e dessedentação de animais.

O reúso não potável para fins recreacionais se destina a utilização de água de reúso para irrigação de plantas ornamentais, campos de esportes, parques públicos, lagos ornamentais etc.

O reúso para fins domésticos considera os casos de reúso de água para rega de jardins residenciais, descargas de sanitários e a utilização dessa água em edifícios. Este tipo de reúso inclui ainda os usos como lavagem de rua, usos em prédios como reserva contra incêndio e resfriamento de aparelhos de ar-condicionado, descritos na resolução nº 54 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos como “reúso para fins urbanos”.

O reúso para fins industriais abrange os usos industriais como águas de processo, refrigeração, utilização em caldeiras, entre outros. Pode se referir aos casos de reutilização de efluentes sanitários municipais tratados e então utilizados na indústria ou os casos de reúso interno, onde os efluentes gerados pela indústria são tratados e reutilizados visando atender a demanda da própria indústria ou controlar a poluição ambiental.

O reúso para manutenção de vazões de cursos de águas consiste na reutilização de efluentes tratados com o intuito de promover diluição adequada de eventuais cargas poluidoras que sejam a eles carregadas, além de propiciar uma vazão mínima de estiagem.

O reúso na aquicultura consiste na utilização de efluentes tratados para a criação de peixes e plantas aquáticas visando a obtenção de alimentos.

3.2.3 Legislação e Critérios de Qualidade para Reúso no Brasil

Com respeito ao reúso de águas, o Brasil ainda não possui uma legislação ou normativa técnica específica sobre o assunto, o que tem dificultado a disseminação da prática no país. Apesar de vir desenvolvendo uma política de valorização e proteção dos recursos hídricos desde o início do século XX, é necessário que se elaborem diretrizes e critérios de qualidade que regulamentem a prática de reúso no Brasil. Devido a esta lacuna, as instituições brasileiras, de um modo geral, utilizam padrões e diretrizes internacionais, como as diretrizes da agência de proteção ao meio ambiente dos EUA (United States Environmental Protection Agency – USEPA).

Os recursos hídricos foram incorporados na legislação brasileira em 10 de julho de 1934, através do Decreto Federal nº 24.634/34, conhecido como Código de Águas. No entanto, com a conscientização da necessidade de proteção do meio ambiente e a escassez dos recursos hídricos, um cuidado legislativo mais profundo se fez imperativo. Esta maior preocupação com o meio ambiente e os corpos hídricos se fez presente na Constituição Federal de 1988 e na Lei Federal nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos.

O artigo 225 da Constituição Federal de 1988, diz que “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de

defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.” Segundo SILVA (2004), a Constituição de 1988 foi a primeira a tratar deliberadamente da questão ambiental, trazendo mecanismos para sua proteção e controle, sendo tratada por alguns como “Constituição Verde”. Porém, pouco ou quase nada houve de preocupação legislativa com a fixação de princípios e critérios para a reutilização da água (SETTI, 1995 *apud* MANCUSO, 2003).

A Lei Federal nº 9.433 foi importante no sentido de que acena para a racionalização do uso da água como forma de garantir o abastecimento futuro da população. Além disto, A Política Nacional de Recursos Hídricos foi instituída fixando fundamentos, diretrizes, objetivos e instrumentos capazes de estabelecer a orientação pública na gestão dos recursos hídricos, contendo definições como “A água é um bem de domínio público”, “A água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico” e “metas de racionalização de uso, aumento da qualidade e melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis”.

Ainda em setembro de 1997, a norma ABNT NBR-13.696 regulamentou o reúso de esgoto doméstico para fins que exigem qualidade de água não potável, abordando seus usos, o grau de tratamento necessário e o planejamento do sistema de reúso. Segundo HESPANHOL (2007) a NBR-13.696 foi a primeira regulamentação a tratar de reúso de água no Brasil.

A Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. No ano seguinte, em 17 de março de 2005, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publica a Resolução nº 357, que dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas em todo o território nacional, além das diretrizes ambientais para o seu enquadramento a as condições e padrões de lançamento de efluentes. Em 3 de abril de 2008, a Resolução CONAMA nº 397 altera os padrões de lançamento de efluentes no que diz respeito ao parâmetros boro total e nitrogênio amoniacal total. No ano seguinte a resolução viria a ser novamente alterada, agora pela Resolução CONAMA nº 410 de 4 de maio de 2009, no que tange ao prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes. Recentemente, a Resolução 430 de 13 de maio de 2011 promoveu alterações significativas na resolução nº 410 fixando padrões e condições

distintos também para lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários e lançamento de esgotos sanitários por meio de emissários submarinos. As condições de lançamento de efluentes permanecem as mesmas da resolução nº 410 acrescidas da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅ a 20°C).

Como citado anteriormente, em 28 de novembro de 2005 entrou em vigor a Resolução nº 54 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, explanando sobre modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, além de classificar os tipos de reúso não potável de acordo com sua finalidade.

Pouco tempo depois, a Resolução CNRH nº 58, de 30 de janeiro de 2006, aprovou o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). O PNRH 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” (CTPNRH, 2006). O PNRH constituiu um marco na gestão de recursos hídricos no Brasil e é composto dos seguintes volumes: I – Panorama e Estado dos Recursos Hídricos do Brasil, II – Águas para o Futuro: Cenários para 2020, III – Diretrizes e IV – Programas Nacionais e Metas. A mesma resolução determina que a cada quatro anos seja feita uma revisão do PNRH de modo a orientar os Planos Plurianuais (PPAs) no âmbito federal, estadual e municipal e seus respectivos orçamentos anuais.

Em 8 de agosto de 2007, foi publicada a Resolução CONAMA nº 393 que dispõe sobre o descarte de águas de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, complementando a Resolução CONAMA nº 357/05.

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos aprovou a Resolução nº 121, de 16 de dezembro de 2010, que 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). Esta é a primeira normativa brasileira específica sobre reúso não potável para irrigação, mas, no entanto, não estabelece padrões limites de qualidade para o reúso da água.

Recentemente, a Resolução nº 135 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, de 14 de dezembro de 2011, 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, complementando e atualizando o volume IV: Programas Nacionais e Metas.

3.2.4 O Panorama do Reúso no Brasil e no Mundo

A experiência do Brasil na questão do reúso de águas ainda é limitada a estudos, pesquisas em escala piloto e poucas aplicações. No entanto, existem bons exemplos de reúso e racionalização de águas no País que podem ser citados.

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) é destaque na implementação de ações visando o uso racional da água e reúso. O Programa de Uso Racional da Água (PURA), lançado em 1996, combate o desperdício da água promovendo a conscientização dos funcionários sobre a preocupação com o meio ambiente e a economia de água, além de ações visando diminuir o consumo de águas como detecção de vazamentos em tubulações, troca de equipamentos convencionais por novos equipamentos economizadores de água e estudos para o reaproveitamento da água (SABESP, 2012). A SABESP possui um programa direcionado a produção de água de reúso, o maior do Brasil na atualidade, onde a água é produzida diretamente nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) e fornecida para utilização em fins não potáveis como geração de energia, refrigeração de equipamentos, aproveitamento em processos industriais e limpeza de ruas e praças. Recentemente, a empresa Foz do Iguaçu, em parceria com a SABESP, desenvolveu o projeto Aquapolo, com o intuito de produzir água de reúso para fins industriais no Polo Petroquímico do ABC paulista. A água de reúso é proveniente do esgoto processado na ETE do ABC paulista e emprega o estado da arte em tecnologia de tratamento de efluentes e geração de água de reúso. Em abril de 2011, a revista *Global Water Intelligence* reconheceu o projeto Aquapolo, um dos dez maiores empreendimentos do gênero no mundo, como “um dos mais inovadores e sustentáveis do mundo” (AQUAPOLO, 2012).

A REPLAN fez um projeto para reúso de águas nas unidades de tratamento de água retificada e na manutenção de equipamentos. De acordo com NOGUEIRA *apud* POMBO (2011), a concretização destas medidas ocasionaria uma redução de 6,4 % (em

torno de 106 m³/h) da quantidade de água captada, além de uma geração de efluente em torno de 17 % menor. Por sua vez, a REDUC também estuda implementar práticas de reciclo interno e reúso de água. O reciclo do vapor d'água utilizado em turbinas e nos processos de troca térmica significaria uma economia de 250 m³/h de água (LEMES *apud* POMBO, 2011). Segundo o autor, a RECAP previu, recentemente, o reaproveitamento de 2,6 bilhões de litros por ano de efluente industrial, enquanto a RECAP previu o aproveitamento de 700 milhões de litros de efluente por ano. Em 2010, a Petrobras atingiu, através da otimização de seus processos, uma economia de 16,5 bilhões de litros de água, só na área de refino (PETROBRAS, 2011).

Em maio de 2005, 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). 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 (PETROBRAS, 2011). O investimento da CEDAE será de mais de R\$ 1 bilhão.

E em dezembro de 2011, a aprovação da primeira revisão do Plano Nacional dos Recursos Hídricos, orientando as políticas públicas relacionadas aos recursos hídricos para o período 2012-2015, irá incentivar ainda mais a prática do reúso em território nacional. Entre outras disposições, o PNRH estabelece:

- Ampliação da oferta, da gestão da oferta, da racionalização e do reúso de água prioritariamente na região do Semiárido e demais áreas com escassez hídrica.
- Ampliar os conhecimentos e propor incentivos para a elevação da eficiência de uso e reúso da água;
- Articular junto ao CONAMA para elaboração de resolução sobre reúso;
- Elaboração de estratégias para definição das diretrizes para o reúso da água;
- Elaboração de Política de Reúso da Água e aproveitamento de água pluvial;

- Elaborar estratégias (como articulação com o CONAMA para definição de parâmetros para reúso) para viabilizar reúso e a diminuição do desperdício;
- Estímulo e apoio à edição de diretrizes e normas para estímulo e efetivação do reúso para diversas atividades econômicas;
- Implementação de ações de reúso de efluentes tratados;
- Implantar mecanismos de redução de desperdício e incentivo ao reúso nos ambientes urbanos e rurais;
- Implementar a pesquisa do uso e reúso da água para a indústria e comunidades urbanas e rurais;
- Propor incentivos para a elevação da eficiência de uso e reúso da água;
- Promover e apoiar ações de reúso e racionalização de água em irrigação para o manejo de microbacias no meio rural.

Os EUA são referência mundial na minimização do consumo de águas e seu reúso, possuindo os estados da Califórnia, Flórida e Arizona vanguarda no desenvolvimento e aplicação de projetos envolvendo o reúso de águas residuárias. A escassez de água, a rígida legislação de descarte de águas residuárias e a necessidade de se obter fontes alternativas de água foram consideradas os principais fatores responsáveis pelo desenvolvimento de projetos de reúso de águas nos EUA.

O estado da Califórnia, no final de 2001, reutilizou 648 milhões m³ água/ano, sendo 34 milhões de m³ (5 % do total) reusados para fins industriais (ASANO *et al.*, 2007). Segundo a agência de proteção ambiental da Califórnia (Cal/EPA – California Environmental Protection Agency), cerca de 893 milhões m³ de águas residuárias municipais foram reutilizadas no ano de 2009 e os comprometimentos estabelecidos pelo estado elegem como meta atingir 1,54 bilhão m³ de águas residuárias reutilizadas em 2015 e 1,88 bilhão m³ de águas residuárias em 2020. Em 2009, 7 % do total das águas residuárias municipais reutilizadas tiveram como finalidade o uso no comércio e na indústria, cerca de 62,5 milhões m³.

Os países da Comunidade Europeia, de um modo geral, são caracterizados por possuírem sistemas avançados de reúso de águas. Países como Portugal, Espanha, Itália e França possuem tradição no reúso de águas através do tratamento de efluentes secundários ou terciários (ASANO *et al.*, 2007). O autor cita outros importantes eventos relacionados ao reúso de águas como o caso de Singapura que desenvolveu a marca

NEWater® para águas tratadas pelos processos de microfiltração, osmose inversa e desinfecção ultravioleta, atingindo um nível significativo de pureza. Esta água é utilizada como fonte suplementar para o abastecimento da cidade de Singapura.

O reúso de águas já se consolidou como uma alternativa viável para o abastecimento de água, principalmente em regiões áridas e semiáridas. No entanto, ainda existem desafios a serem superados para que a prática do reúso atinja plenamente seu potencial. BIXIO *et al.* (2006) citam algumas questões e que devem ser consideradas:

- Reorientar as autoridades competentes visando uma gestão integrada da água: sugere a reeducação das instituições competentes para práticas mais conscientes e sustentáveis, unindo os departamentos responsáveis pelo abastecimento de águas e saneamento;
- Fortalecer a cooperação entre as partes interessadas: aponta para uma melhor relação entre as instituições responsáveis pelo sistema de água, especificamente no sentido do compartilhamento de responsabilidades e, sobretudo, acesso ao financiamento e alocação de recursos;
- Estabelecimento de diretrizes e critérios para recuperação e reutilização de águas residuais: cita que um dos maiores problemas encontrados pelas empresas reside na falta de critérios claros sobre onde reusar e os padrões de qualidades, levando a más interpretações e julgamentos errôneos;
- Desenvolver instrumentos econômicos: afirma que os financiamentos são a principal barreira que impedem uma maior disseminação do reúso sugerindo a adoção de subsídios;
- Construir uma credibilidade e confiança: alega que na visão de algumas administrações públicas e da população, as águas residuárias tratadas ainda são consideradas esgotos ou águas de má qualidade; sugerindo melhorar a confiança das partes interessadas (companhias de água e saneamento e população) fornecendo informações claras, simples e confiáveis.

As questões debatidas por BIXIO *et al.* (2006) foram direcionadas ao países da Comunidade Europeia, mas são temas recorrentes e compartilhados pela grande maioria dos países ao redor do mundo.

3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Com o crescimento tecnológico atual, milhares de substâncias e produtos químicos são desenvolvidos a cada ano e acabam sendo lançados nos corpos hídricos. Os processos biológicos, tecnologias bem conhecidas e disseminadas no tratamento de águas residuárias, muitas vezes não conseguem remover tais poluentes, sendo necessários esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias que permitam a remoção destes compostos recalcitrantes. Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias promissoras para o tratamento de efluentes complexos, como os efluentes industriais e de refinarias, sendo empregados com o intuito de remover estes poluentes orgânicos de difícil degradação.

3.3.1 Os Radicais Hidroxila (OH^\bullet)

Os POA são caracterizados pela geração dos radicais hidroxila (OH^\bullet) em meio aquoso, espécies radicalares com elevado poder oxidante que podem, em condições ótimas, mineralizar a grande maioria dos poluentes orgânicos, convertendo-os a dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos. A capacidade de mineralizar diversos poluentes é favorecida pela natureza não seletiva dos radicais hidroxila, que permite a reação do radical com os mais variados compostos orgânicos. A Tabela 3.6 apresenta o potencial de oxidação dos principais oxidantes utilizados.

Tabela 3.6 Potencial de oxidação dos principais oxidantes em água (Adaptado de DEZOTTI, 2008; PERA-TITUS, 2004)

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila (OH^\bullet)	2,80
Oxigênio atômico (O^\bullet)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical peróxido (HO_2^\bullet)	1,70
Íon permanganato (MnO_4^-)	1,67
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Além de seu potencial de oxidação, o radical hidroxila se destaca pela cinética de reação com os compostos orgânicos, apresentando valores bastante elevados para a maioria dos compostos orgânicos. Quando comparada com a cinética de outros oxidantes, os valores das constantes cinéticas do radical hidroxila chegam a ser de um milhão a um bilhão de vezes mais rápido do que as constantes de outros oxidantes. A Tabela 3.7 apresenta algumas constantes cinéticas entre o radical hidroxila e os principais compostos orgânicos encontrados em águas residuárias.

Tabela 3.7 Constantes de reação entre o radical hidroxila e o ozônio e os principais compostos orgânicos em água (Adaptado de USEPA, 1998)

Composto	k_{O_3} ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{OH} ($M^{-1}s^{-1}$)
Acetilenos	50	10^8 a 10^9
Alcoóis	10^{-2} a 1	10^8 a 10^9
Aldeídos	10	10^9
Alcanos	10^{-2}	10^6 a 10^9
Aromáticos	1 a 10^2	10^8 a 10^{10}
Ácidos Carboxílicos	10^{-3} a 10^{-2}	10^7 a 10^9
Alquenos Clorados	10^{-1} a 10^3	10^9 a 10^{11}
Cetonas	1	10^9 a 10^{10}
Orgânicos Nitrogenados	10 a 10^2	10^8 a 10^{10}
Olefinas	1 a $450 \cdot 10^3$	10^9 a 10^{11}
Fenóis	10^3	10^9 a 10^{10}
Orgânicos Sulfurados	10 a $1.6 \cdot 10^3$	10^9 a 10^{10}

BUXTON *et al.* (1988) mostraram que as constantes de reação do radical hidroxila com compostos aromáticos estão perto do limite de difusão, significando que a reação acontece tão logo eles entram em contato.

Os radicais hidroxila atacam as moléculas orgânicas através de três mecanismos básicos: adição da hidroxila a cadeia molecular do composto, abstração de um hidrogênio e formação de água ou transferência de elétrons.

Os compostos aromáticos são prontamente atacados pelo radical hidroxila através do mecanismo de adição de hidroxila, como mostrado pela Equação 3.1.



O mecanismo de abstração de hidrogênio é realizado quando o radical hidroxila ataca compostos orgânicos insaturados, como ilustrado na Equação 3.2.



Por sua vez, o mecanismo de transferência de elétrons ocorre entre o radical e os íons inorgânicos, vide Equação 3.3.



Existem compostos orgânicos e inorgânicos que reagem com o radical hidroxila impedindo que o mesmo reaja com a matéria orgânica ou com o poluente em questão. Estes compostos são chamados de “capturadores” de radical hidroxila (“scavengers” no termo em inglês) e interferem diretamente na eficiência do processo oxidativo. Os capturadores de radical hidroxila mais conhecidos são os íons carbonato e bicarbonato (CO_3^{2-} e HCO_3^- , respectivamente), mas o terc-butanol, os compostos húmicos, entre outros, também são conhecidos por apresentarem o mesmo comportamento (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

Após análise das propriedades dos radicais hidroxila fica evidente que a eficiência do processo oxidativo está diretamente atrelada a geração adequada dos radicais, ou seja, quanto mais eficiente for a geração dos radicais hidroxila maior será o potencial oxidativo do processo.

3.3.2 Tipos de Processos Oxidativos Avançados

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de diversos agentes oxidantes como O_3 e H_2O_2 , irradiação (UV ou ultra-som) e catalisadores; podendo ser divididos em dois grupos: os que envolvem reações homogêneas utilizando O_3 , H_2O_2 e luz ultravioleta, por exemplo, e os que envolvem reações heterogêneas utilizando metais e óxidos. A Tabela 3.8 compila os principais processos oxidativos avançados.

Tabela 3.8 Processos Oxidativos Avançados

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Fotoquímicos	O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
Não fotoquímicos	O ₃ /OH ⁻ , O ₃ /H ₂ O ₂ , Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	O ₃ /Catalisador

Os processos oxidativos possuem como vantagens os fatos de:

- Podem efetivamente destruir os poluentes e não apenas transferi-los de fase (como na adsorção em carvão ativado);
- São consideradas tecnologias limpas, pois na oxidação química não são formados subprodutos sólidos (lodo) (exceto nos processos Fenton e Foto-Fenton);
- Os produtos finais gerados são CO₂, H₂O e compostos mais oxidados que os iniciais;
- Possuem flexibilidade, pois podem ser aplicados a uma grande variedade de contaminantes em água ou efluentes.

A Tabela 3.9 apresenta alguns trabalhos de POA empregados em diversas matrizes aquosas:

Tabela 3.9 Trabalhos da literatura empregando POA

Processo	Condições Operacionais	Matriz	Parâmetro avaliado	Remoção (%)	Referência Bibliográfica
O ₃	[O ₃] = 45 mg/L, pH = 7,5	Efluente secundário de indústria têxtil	[COT]	17	ZHU <i>et al.</i> , 2010
O ₃ /UV	[O ₃] = 10 mg/L, Lâmpada UV = 15 W, Vazão = 1 L/min, pH = 7, t = 30 min	Efluente secundário de refinaria de petróleo	[COT]	10	SOUZA <i>et al.</i> , 2010
O ₃ /H ₂ O ₂	[O ₃] = 35 mg/L, [H ₂ O ₂] = 0,01 M, Vazão = 40 L/h, pH = 7,8, t = 120 min	Efluente secundário de planta municipal	[DQO]	70	RIVAS <i>et al.</i> , 2009
H ₂ O ₂ /UV	[H ₂ O ₂] = 400 mg/L, Intensidade UV = 3,1kWh/m ³ , pH = 7, t = 210 min	Efluente concentrado de um processo de osmose inversa	[COD]	40	BAGASTYO <i>et al.</i> , 2011
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Vazão = 3,6 L/min, pH = 7, Lâmpada UV = 15 W, t = 300 min	Efluente proveniente de industria de vinhos	[COT]	49	LUCAS <i>et al.</i> , 2010
Fenton	H ₂ O ₂ :FeSO ₄ .7H ₂ O = 2:1, pH = 8,3, t = 240 min	Efluente proveniente de indústria têxtil	[DQO]	65	KARTHIKEYAN <i>et al.</i> , 2011
Foto-Fenton	[FeSO ₄] = 5 mg/L, [H ₂ O ₂] = 50 mg/L, Intensidade UV = 1,5 x 10 ⁻⁶ Einstein s ⁻¹ , pH = 7	Efluente secundário de uma planta de tratamento de águas municipal	[micropoluentes]; [COT]	97; 16	DE LA CRUZ <i>et al.</i> , 2012

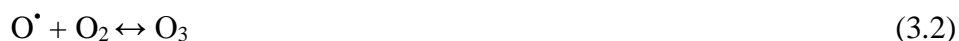
Neste trabalho receberão ênfase os processos oxidativos avançados utilizando O_3 , H_2O_2 e luz ultravioleta.

3.3.3 Ozonização

O processo de ozonização vem sendo empregado no tratamento de águas residuárias desde o final do século XX, surgindo como principal sucessor para o processo de cloração, principalmente após a descoberta do caráter cancerígeno dos THM (subprodutos gerados pelo processo de cloração) (DEZOTTI, 2008). Muito empregado na Europa e nos Estados Unidos, o processo de ozonização ainda não vem sendo muito utilizado no Brasil.

O ozônio, descoberto em 1840 por Christian Friedrich Schönbein, é um oxidante poderoso, inferior apenas ao flúor, o radical hidroxila e o oxigênio atômico. O ozônio é um gás instável e, por este motivo, deve ser gerado *in situ* e utilizado imediatamente. Devido a sua reatividade, os radicais hidroxila tem um tempo de meia-vida muito curto, menos de 10 ms em uma concentração inicial de 10^{-4} M, por exemplo (GOTTSCHALK *et al.*, 2010). Os métodos de geração de ozônio mais conhecidos são por descargas elétricas (descargas por efeito corona) ou pela eletrólise da água.

No processo de descarga por efeito corona, o oxigênio sofre a ação de uma descarga elétrica de alta voltagem, se decompondo em seus elementos constituintes. O oxigênio atômico gerado é então incorporado por outra molécula de oxigênio, gerando o ozônio, conforme descrito a seguir (Equações 3.1 e 3.2):



Os geradores de ozônio que trabalham com descargas elétricas permitem a utilização de correntes de ar ou oxigênio puro. De um modo geral, a produção de ozônio através de corrente de oxigênio puro é duas vezes maior do que empregando corrente de ar, para a mesma quantidade de energia (GOTTSHALK *et al.*, 2010). Além do fluxo de oxigênio na corrente de gás, outro parâmetro importante para a eficiência do processo de ozonização é a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. De modo a maximizar a transferência de massa, diversos sistemas foram desenvolvidos visando diminuir a interface líquido/gás, seja através da formação de microbolhas com maior

área interfacial como no caso dos difusores, inserindo turbulência através de agitadores magnéticos, entre outros.

Com relação à matéria orgânica natural, o processo de ozonização pode desempenhar quatro papéis fundamentais:

- Remoção de cor e absorvância no comprimento de onda de 254 nm;
- Aumento da matéria orgânica biodegradável;
- Redução de subprodutos de desinfecção, incluindo trihalometanos;
- Redução direta da concentração de COD/COT através da mineralização da matéria orgânica.

A mineralização completa da matéria orgânica presente em águas residuárias não se apresenta economicamente viável devido a quantidade de ozônio que seria necessária para se atingir tais níveis de remoção. Além disso, alguns compostos como os ácidos orgânicos não são oxidados pelo ozônio molecular. Os POA são técnicas mais apropriadas quando se deseja atingir um nível maior de mineralização devido a natureza não seletiva do radical hidroxila.

O conhecimento da decomposição do ozônio em soluções aquosas é extremamente importante, principalmente para o desenvolvimento de novas aplicações do ozônio. Seu mecanismo de decomposição tem sido objeto de estudo de vários autores (BÜHLER *et al.*, 1984; TOMIYASU *et al.*, 1985; HARRISON, 2000; VON GUTEN, 2003; LOVATO *et al.*, 2009; GOTTSCHALK *et al.*, 2010) sendo bastante complexo e ainda não tendo sido totalmente compreendido até o momento.

Resumidamente, o ozônio pode reagir diretamente com o composto (reação direta) ou pode gerar radicais hidroxila que vão reagir com o composto em questão (reação indireta). O mecanismo de decomposição do ozônio é influenciado por diversos parâmetros como temperatura, pH e compostos orgânicos e inorgânicos presentes na matriz aquosa.

De uma maneira geral, a ozonização direta é relevante se as reações com os radicais forem inibidas, ou seja, se a matriz aquosa não contiver compostos que possam iniciar a reação em cadeia (promotores) ou se contiver muitos compostos que terminem a reação muito rapidamente (capturadores de radicais).

Normalmente, em condições ácidas ($\text{pH} < 4$) o mecanismo de reação direto predomina, com a oxidação dos compostos ocorrendo via ozônio molecular, enquanto que acima do $\text{pH} 10$ quem predomina é o mecanismo indireto através da decomposição do ozônio em radicais livres. Em condições neutras ($\text{pH} \approx 7$), como as encontradas em águas superficiais, ambos os mecanismos (direto e indireto) podem ser relevantes (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

No mecanismo de oxidação direta, o ozônio molecular pode reagir de diversas maneiras. Na reação com compostos aromáticos, o ozônio atua como agente eletrofílico atacando o anel aromático do composto, causando sua abertura e a consequente geração de compostos com cadeias menores. Em compostos alifáticos insaturados o ozônio molecular ataca diretamente as duplas ligações, ocasionando a quebra da ligação. O ozônio também pode atuar comoceptor de elétrons na oxidação de íons metálicos (GLAZE, 1987). A Figura 3.7 exemplifica a atuação da molécula de ozônio em alguns compostos orgânicos.

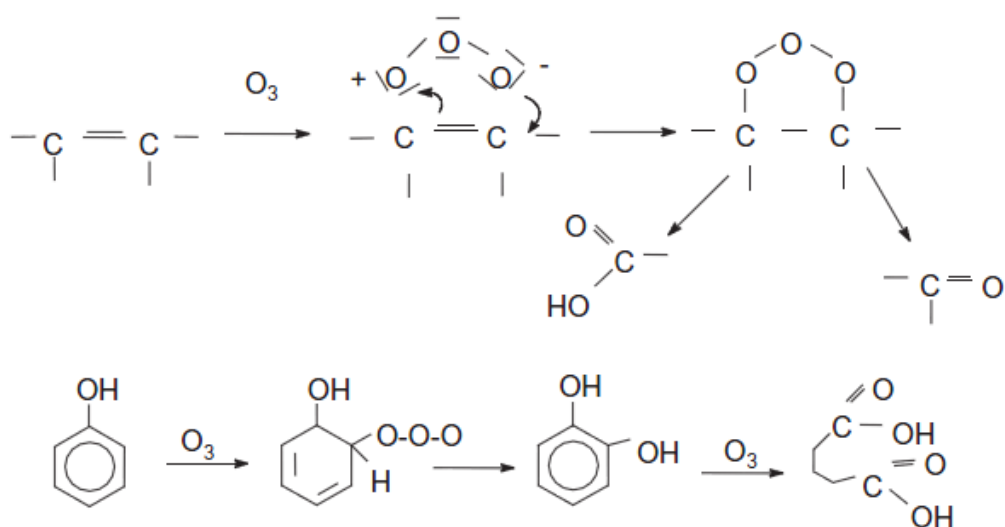


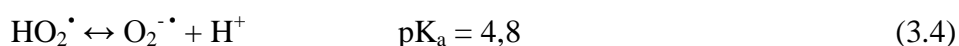
Figura 3.7 Exemplos de ataques eletrofílicos do ozônio em compostos orgânicos
(Adaptado de GOTTSCHALK *et al.*, 2010)

De um modo geral, a oxidação dos compostos orgânicos pelo ozônio molecular é uma reação seletiva com constantes de reação lentas (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

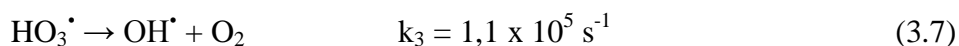
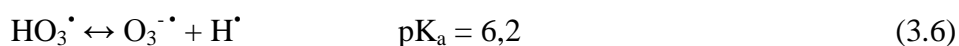
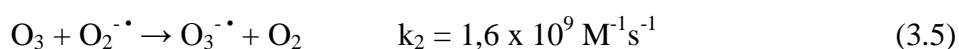
O mecanismo de reação indireto envolve a produção de radicais, moléculas que possuem elétrons desemparelhados em sua estrutura química e, por este motivo, se

tornam altamente instáveis e reativas. O mecanismo de formação dos radicais consiste de etapas de iniciação, propagação e terminação. GOTSCHALK *et al.* (2010) descrevem as principais reações que ocorrem no mecanismo de reação indireto.

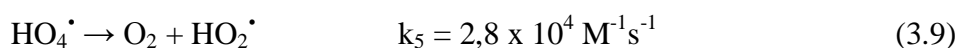
A etapa de iniciação consiste na decomposição do ozônio por iniciadores, como o íon OH^- , gerando oxidantes secundários que reagem imediatamente e não seletivamente com outras moléculas. A reação entre o ozônio e os íons hidroxila origina a formação de um ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot -}$ e um radical hidroperoxila HO_2^{\cdot} . Ambos os radicais se encontram em equilíbrio ácido-base como mostrado nas Equações 3.3 e 3.4.



Em seguida, o ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot -}$ reage com ozônio para formar um ânion ozonóide ($\text{O}_3^{\cdot -}$); que se decompõe imediatamente (via trióxido de hidrogênio HO_3^{\cdot}) para um radical OH^{\cdot} (Equações 3.5-3.7).



O radical OH^{\cdot} , por sua vez, pode reagir com ozônio como mostrado nas Equações 3.8 e 3.9.



Desta forma, com a decomposição do radical HO_4^{\cdot} em O_2 e HO_2^{\cdot} , a reação em cadeia pode recomeçar através das Equações 3.4 e 3.5. Pode-se observar que para a reação em cadeia dois mols de ozônio são consumidos (Equações 3.3 e 3.5).

Os promotores são substâncias orgânicas e inorgânicas que convertem o radical OH^{\cdot} em radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot -}$ ou HO_2^{\cdot}) e, com isto, promovem a reação em cadeia agindo como carreadores das mesmas. Algumas moléculas orgânicas contêm

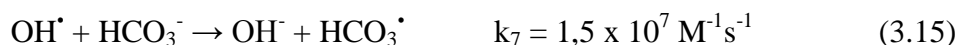
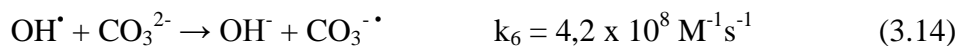
grupamentos funcionais que reagem com o radical OH^\bullet , formando radicais orgânicos (R^\bullet) como na Equação 3.10.



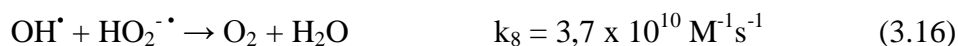
Na presença de oxigênio, os radicais orgânicos ROO^\bullet podem ser formados e seguir reagindo, entrando novamente na reação em cadeia (Equações 3.11-3.13).



A etapa de terminação consiste na reação do radical OH^\bullet com substâncias orgânicas e inorgânicas, os chamados “capturadores” de radical OH^\bullet (“scavengers” no termo em inglês). Ao contrário dos promotores, estas substâncias inibidoras formam radicais secundários que não produzem radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$ ou HO_2^\bullet) e, geralmente, terminam a reação em cadeia, inibindo a decomposição do ozônio. As Equações 3.14 e 3.15 ilustram as reações de captura dos radicais OH^\bullet pelos íons carbonato e bicarbonato, respectivamente:



Outra possibilidade de terminar a reação em cadeia é a reação de dois radicais. Neste caso, o elétron desemparelhado de cada radical é pareado novamente e a reação em cadeia termina (Equação 3.16):



Portanto, o balanço molar do mecanismo de reação indireta do ozônio (Equações 3.3-3.9) mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais OH^\bullet (Equação 3.17):



A Figura 3.8 ilustra resumidamente os mecanismos de decomposição do ozônio em água.

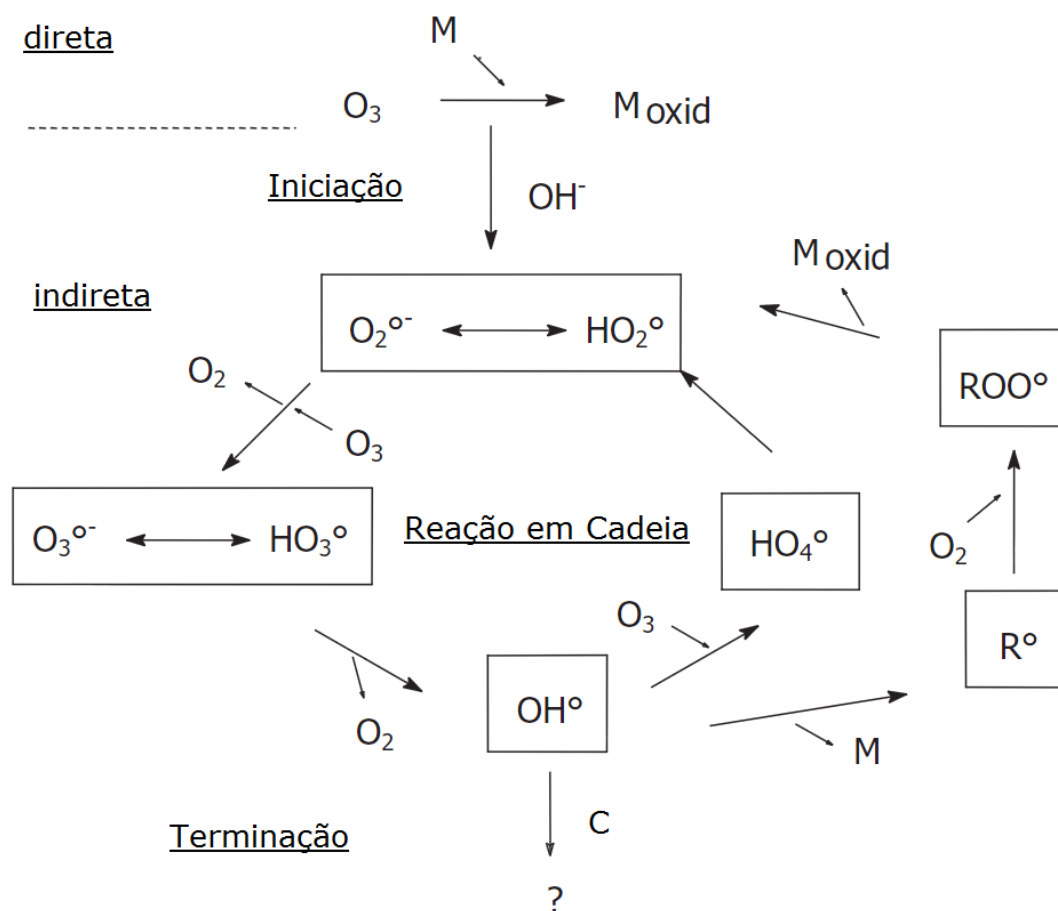


Figura 3.8 Esquema representativo dos mecanismos de reação do processo de ozonização, C: Capturador, M: Matéria Orgânica
(Adaptado de GOTTSCHALK *et al.*, 2010)

Como foi mencionado anteriormente, a ozonização empregada isoladamente não tem o objetivo de atingir a mineralização completa da matéria orgânica presente em águas residuárias devido ao fator econômico. Com isto em mente, o processo de ozonização é acoplado com outros processos, geralmente biológicos, de modo a diminuir o consumo de ozônio e, conseqüentemente, o custo total do tratamento. Segundo RAKNESS *apud* GOTTSCHALK *et al.*, 2010, nos últimos vinte anos (de 1987 a 2007), os custos de produção de ozônio se tornaram muito mais eficientes devido aos recentes avanços tecnológicos:

- Maior produção de ozônio por unidade de área do eletrodo, devido a uma tecnologia de alta eficiência;
- Geradores de ozônio que operam a 10% a 12% em peso em oxigênio ou superior;
- Aumento da capacidade unitária de produção de ozônio por um fator de mais de dois, sendo agora entre 8 e 14 kWh/kgO₃;
- Maior confiabilidade operacional devido ao controle e automação do processo, assim como a otimização das condições de mistura e dos métodos de transferência de ozônio nos reatores.

3.3.4 Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta é uma forma estabelecida, bastante estudada e utilizada para desinfecção de águas de abastecimento e águas residuárias. Ao contrário dos outros agentes químicos (Cl₂, O₃, H₂O₂, entre outros) a radiação UV atua por meios físicos através da emissão de energia na forma de fótons. Uma característica importante da radiação ultravioleta é seu efeito germicida, responsável por sua aplicação em desinfecção de águas. Sua radiação atinge os ácidos nucleicos dos microorganismos, inativando os vírus e as bactérias.

A radiação ultravioleta está compreendida na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda do espectro eletromagnético, entre a faixa de raios X e a luz visível. A faixa de luz ultravioleta é dividida como apresentada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Faixa de comprimentos de onda relativos a radiação ultravioleta

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

De acordo com BOLTON (1999) as lâmpadas de vapor de mercúrio são bastante comuns, apresentando seu pico de emissão no comprimento de onda de 253,7 nm, ideal para a inativação de bactérias e vírus. Por este motivo são chamadas de lâmpadas

germicidas. O termo fotólise refere-se a quebra de ligações químicas através da luz, ou melhor, através absorção de fótons. Se o fóton emitido possuir energia suficiente ou superior que a energia específica da ligação química, ou das várias ligações que compõe a molécula, a absorção do fóton pela molécula causará a quebra da ligação e a fotólise da molécula. Em geral, este fenômeno está diretamente atrelado ao comprimento de onda emitido. Os compostos que absorvem a radiação ultravioleta ou que apresentam alto rendimento quântico de fotólise são chamados de fotodegradáveis ou fotossensíveis.

Nos POA a radiação UV age de forma a potencializar a geração dos radicais hidroxila através da fotólise dos agentes oxidantes primários (O_3 , H_2O_2). A maioria dos estudos publicados na literatura reporta a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão, com pico de emissão de fótons no comprimento de onda de 254 nm. No processo H_2O_2/UV , no entanto, o coeficiente de absorção molar do H_2O_2 no comprimento de onde de 254 nm é baixo, somente $19,6 M^{-1}s^{-1}$ (GOTTSCHALK *et al.*, 2010, utiliza um coeficiente de $18,8 M^{-1}s^{-1}$ para o H_2O_2) o que sugere que o processo H_2O_2/UV se beneficiaria da utilização de lâmpadas com picos de emissão em comprimentos de onda acima de 254 nm, como as lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (USEPA, 1998). Esta questão será discutida mais adiante.

GONÇALVES (2003) resume as principais vantagens e desvantagens dos processos de desinfecção por radiação ultravioleta em relação aos demais processos disponíveis atualmente. São elas:

Vantagens:

- A desinfecção com UV é efetiva na inativação de muitos vírus, esporos e cistos;
- A desinfecção com UV é um processo físico que, ao contrário de desinfetantes químicos, elimina a necessidade de geração, manuseio, transporte ou estocagem de produtos químicos tóxicos, perigosos e/ou corrosivos;
- Não geram efeitos residuais prejudiciais a humanos ou vida aquática;
- A desinfecção com UV é facilmente controlada pelos operadores;
- A desinfecção com UV tem tempo de contato menor quando comparada a outros agentes desinfetantes (aproximadamente 20 a 30 s com lâmpadas de baixa pressão);

- O equipamento de desinfecção com UV requer menos espaço que outros métodos.

Desvantagens:

- Baixas dosagens podem não ser efetivas na inativação de alguns vírus, esporos e cistos;
- Os microorganismos podem, às vezes, reparar e reverter os efeitos destrutivos do UV por meio de mecanismo de reativação, conhecido como fotorreativação, ou em ausência de luz, conhecido como recuperação no escuro;
- Necessidade de programa preventivo para controle de formação de biofilmes nos tubos (reator de contato);
- Turbidez e sólidos suspensos totais (SST) no esgoto podem prejudicar a eficiência de inativação;
- A desinfecção UV não tem custo competitivo com a cloração, mas os custos são competitivos quando comparados com cloração-descloração.

3.3.5 Processo O₃/UV

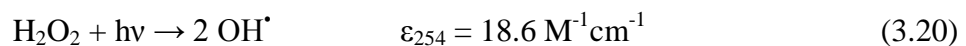
A combinação do ozônio com a radiação ultravioleta aumenta significativamente o poder oxidativo do sistema através dos radicais hidroxila gerados nas reações desencadeadas pela fotólise do ozônio.

No caso do processo O₃/UV, a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão é recomendada para que o processo seja eficiente. Isto porque o ozônio, em matrizes aquosas, absorve fótons no comprimento de onda de 254 nm, faixa compreendida pelas lâmpadas UV-C germicidas.

O processo O₃/UV é iniciado pela fotólise do ozônio, levando a formação de peróxido de hidrogênio através da Equação 3.19:



Em seguida, o peróxido de hidrogênio sofre fotólise gerando dois radicais hidroxila (Equação 3.20):

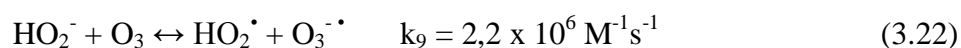
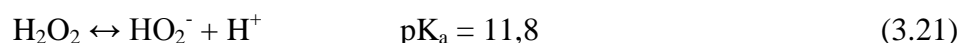


Com o peróxido de hidrogênio, o sistema passa a contar com três componentes (O_3 , H_2O_2 , radiação UV) podendo agir através da oxidação direta dos poluentes ou através de combinações (O_3/H_2O_2 e H_2O_2/UV) que gerem radicais OH^\bullet .

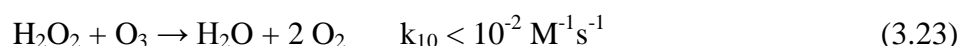
De acordo com GOTTSCHALK *et al.* (2010) a oxidação direta pelo peróxido de hidrogênio pode ser negligenciada em condições normais (pH na faixa de 5-10 e temperatura ambiente). O ozônio molecular pode reagir direta ou indiretamente com os poluentes, dependendo das condições do sistema. A oxidação indireta ocorre através da geração de radicais hidroxila (Equações 3.3-3.9).

A reação do ozônio com o peróxido de hidrogênio também deve ser levada em consideração. GOTTSCHALK *et al.* (2010), descreve o mecanismo:

Primeiramente, o peróxido de hidrogênio reage com o ozônio em sua forma aniônica HO_2^- através das Equações 3.21 e 3.22:



A reação não desejável do ozônio com o peróxido de hidrogênio não dissociado, que levaria a uma perda de peróxido e ozônio pode ser considerada irrelevante (Equação 3.23):



O radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) e o ânion ozonóide ($O_3^{-\bullet}$) produzidos entram então nas reações em cadeia do mecanismo indireto (Equações 3.4-3.9) para produzir OH^\bullet .

A combinação das reações acima mostra que duas moléculas de ozônio produzem duas moléculas de radical OH^\bullet segundo a equação 3.24:



Com a introdução da radiação UV no sistema, os mecanismos de fotólise passam a ser primordiais. A fotólise direta do poluente pode ocorrer, desde que o composto absorva a luz no comprimento de onda empregado. No entanto, como mostrado pelas Equações 3.19 e 3.20, a fotólise de O_3 e H_2O_2 , são a origem do poder oxidativo do

sistema através da geração eficiente dos radicais OH^\bullet . Além disto, a combinação dos três componentes também produz OH^\bullet , contribuindo para o resultado geral.

O processo O_3/UV tem sido largamente empregado em diversas matrizes aquosas diferentes, desde estudos em escala piloto até processos comerciais. A Tabela 3.11 apresenta alguns estudos presentes na literatura que utilizam o sistema O_3/UV para o tratamento de efluentes e águas residuárias.

Tabela 3.11 Trabalhos da literatura empregando o processo O_3/UV

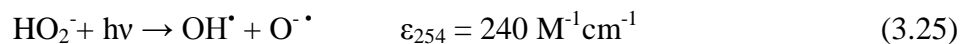
Processo	Condições Operacionais	Matriz	Parâmetro avaliado	Remoção (%)	Referência Bibliográfica
O_3/UV	$[\text{O}_3] = 8 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 6$, $t = 60$ min	Efluente de indústria de papel e celulose	[DQO]	30	AMAT <i>et al.</i> , 2005
O_3/UV	$[\text{O}_3] = 3 \text{ mg/L}$, Lâmpada UV = 15 W, $\text{pH} = 7$	Efluente secundário proveniente de estação de tratamento de esgoto	[COD]	20	LI <i>et al.</i> , 2005
O_3/UV	$[\text{O}_3] = 50 \text{ mg/L}$, Intensidade UV = 2,73 W/L, Vazão = 1,5 L/min, $t = 60$ min	Águas subterrâneas contaminadas por compostos de gasolina	[HC]	> 95	GAROMA <i>et al.</i> , 2008
O_3/UV	$[\text{O}_3] = 9,1$ mg/L, Vazão = 150 L/h, Intensidade UV = 4700 uW/cm ² , $\text{pH} =$ 7, $t = 150$ min	Efluente biotratado de uma planta de tratamento de águas residuárias	[COD]	90	GONG <i>et al.</i> , 2008
O_3/UV	$[\text{O}_3] = 10$	Efluente	[COT]	50	RIVAS <i>et al.</i> ,

	mg/L; Vazão = 40 L/h, Intensidade UV = 4,5 x 10 ⁶ Einstein/L.s, pH = 7,8, t = 120 min	secundário de planta municipal de tratamento de esgoto			2009
O ₃ /UV	Vazão = 3,6 L/min, pH = 7, Lâmpada UV = 15 W, t = 300 min	Efluente proveniente de indústria de vinhos	[COT]	13	LUCAS <i>et al.</i> , 2010

3.3.6 Processo H₂O₂/UV

A oxidação direta de compostos orgânicos e inorgânicos pelo peróxido de hidrogênio ou pela radiação UV não apresentam resultados de degradação significativos. No entanto, a utilização das duas técnicas combinadas gera um sistema com alto poder oxidante.

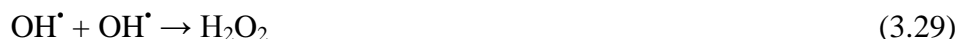
Como ilustrado pela Equação 3.20, a fotólise direta do peróxido de hidrogênio gera radicais OH[•]. Além disso, a forma ionizada do peróxido de hidrogênio HO₂⁻ também absorve luz no comprimento de onda de 254 nm, se decompondo para produzir um radical OH[•] e um ânion radical O^{-•}, que pode produzir com a H₂O mais um radical OH[•] (Equações 3.25 e 3.26):



Em seguida, as reações de propagação são representadas pelas Equações 3.27 e 3.28:



A etapa de terminação da reação em cadeia inclui, basicamente, recombinações radical-radical de acordo com as Equações 3.29 e 3.30:



Vários autores (TUHKANEN, 2004; DEZOTTI, 2008; GOTTSCHALK *et al.*, 2010) citam como limitação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o fato do peróxido apresentar baixo valor de coeficiente de extinção molar no comprimento de onda de 254 nm ($19,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), obrigando a utilização de altas concentrações de oxidante de modo a aumentar sua exposição aos fótons incidentes. No entanto, outra limitação do processo surge pois, além dos capturadores de radical hidroxila mais comuns, como os íons CO_3^{2-} e HCO_3^- , o próprio peróxido de hidrogênio pode atuar desta maneira quando presente em altas concentrações, como ilustrado pela Equação 3.27.

De acordo com DEZOTTI (2008) o pH e a temperatura influenciam diretamente a decomposição do peróxido de hidrogênio. O aumento de ambos os parâmetros favorecem a decomposição do peróxido de hidrogênio. A Equação 3.31 mostra a decomposição do peróxido em pH básico.



Deste modo, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é normalmente beneficiado quando se utiliza valores menores de pH. Nestas condições o efeito dos íons carbonato e bicarbonato são praticamente eliminados, aumentando a eficiência do processo.

Vale ressaltar que, assim como no processo O_3/UV e em todos os processos que empregam radiação UV, a propagação da luz pelo meio aquoso é extremamente importante já que impacta diretamente na formação dos radicais hidroxila. De modo a favorecer a transmissão dos fótons, e conseqüentemente a eficiência do processo, o meio não pode apresentar opacidade ou conter sólidos em suspensão.

A Tabela 3.12 compila a química envolvida pela geração dos radicais hidroxila pelos quatro processos descritos.

Tabela 3.12 Mols teóricos de oxidante e radiação UV requeridos para a formação de radicais hidroxila em sistemas O₃-H₂O₂-UV (Adaptado de GOTSCHALK *et al.*, 2010)

Processo	Mols de oxidante consumido por mol de OH [•] formado		
	O ₃	H ₂ O ₂	UV
O ₃ /OH [•]	1.5	-	-
O ₃ /UV	1.5	0.5	0.5
O ₃ /H ₂ O ₂	1.0	0.5	
H ₂ O ₂ /UV	-	0.5	0.5

A princípio, o método mais direto para a geração dos radicais hidroxila é a combinação do peróxido de hidrogênio com UV. Pela fotólise, 100% do peróxido de hidrogênio são transformados em radical OH[•]. Por outro lado, o coeficiente de extinção molar ϵ do ozônio no comprimento de onda de 254 nm é muito maior ($\epsilon_{254\text{nm}} = 3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que o do peróxido de hidrogênio ($19,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), fazendo com que a fotólise do ozônio forneça mais radicais OH[•] que o peróxido de hidrogênio para a mesma energia fornecida, como mostrado na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 Formação teórica de radicais hidroxila pela fotólise do ozônio e peróxido de hidrogênio

Composto	$\epsilon_{254\text{nm}} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Estequiometria	OH [•] formado por fóton incidente ^a
H ₂ O ₂	20	H ₂ O ₂ → 2 OH [•]	0,09
O ₃	3300	O ₃ → 2 OH [•]	2,00

a Assume uma distância de 10 cm; $c(\text{O}_3) = c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ M}$.

Portanto, para se atingir resultados de tratamento comparáveis com os do processo O₃/UV, maiores dosagens de peróxido de hidrogênio ou maiores tempos de tratamento são necessários para o processo H₂O₂/UV.

Esta comparação mostra as vantagens teóricas de várias reações. Na realidade, uma alta produção de OH[•] pode levar a uma baixa taxa de reação, pois os radicais se recombinam e não são úteis para o processo oxidativo. Além disto, não são consideradas as presenças de compostos orgânicos e inorgânicos na água que podem acelerar ou frear a reação (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

ASANO (2007) cita algumas vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados (POA) (Tabela 3.14):

Tabela 3.14 Vantagens e desvantagens dos POA (Adaptado de ASANO, 2007)

POA	Vantagens	Desvantagens
O ₃ /OH ⁻ (8 < pH < 10)	- Não necessita da adição de luz UV ou H ₂ O ₂ .	- Não apresenta degradação suficiente dos contaminantes; - Ajuste do pH não é prático; - O ₃ não consumido deve ser removido.
O ₃ /UV	- Fácil manter a dosagem de O ₃ ; - O O ₃ residual é degradado rapidamente (7 min); - O ₃ absorve maior luz UV do que uma dosagem equivalente de H ₂ O ₂ (200 vezes mais a 254 nm).	- O uso de O ₃ e UV para produção de H ₂ O ₂ é insuficiente comparada com a simples adição de H ₂ O ₂ ; - Necessários reatores específicos para iluminação UV; - O ₃ não consumido deve ser removido.
H ₂ O ₂ /UV	- H ₂ O ₂ é razoavelmente estável podendo ser estocado antes do uso.	- H ₂ O ₂ apresenta baixa absorção de luz UV podendo causar desperdício de energia quando a matriz aquosa absorve muita luz; - Necessários reatores específicos para iluminação UV; - O H ₂ O ₂ residual deve ser tratado.
O ₃ /H ₂ O ₂	- Permite o tratamento de águas com baixa transmissão de luz UV; - Não necessita de reatores específicos para iluminação UV.	- Produção de O ₃ pode ser um processo caro e ineficiente; - O ₃ não consumido deve ser removido; - Manter e determinar a dosagem O ₃ /H ₂ O ₂ apropriada pode ser difícil; - Valores baixos de pH são prejudiciais ao processo.
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	- Existem processos comerciais disponíveis; - H ₂ O ₂ promove a transferência de massa do O ₃ .	- Necessários reatores específicos para iluminação UV; - O ₃ não consumido deve ser removido.

3.4 Processo de Separação por Membranas (PSM)

3.4.1 Introdução

As membranas são barreiras seletivas que separam duas fases fluidas, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou mais espécies químicas. Deste modo, a corrente de alimentação é dividida em duas correntes: uma corrente composta principalmente pelas espécies capazes de permear pela membrana, a corrente do permeado, e outra corrente contendo as espécies químicas retidas pela membrana, a corrente do concentrado. A Figura 3.9 ilustra o processo de separação por membranas.

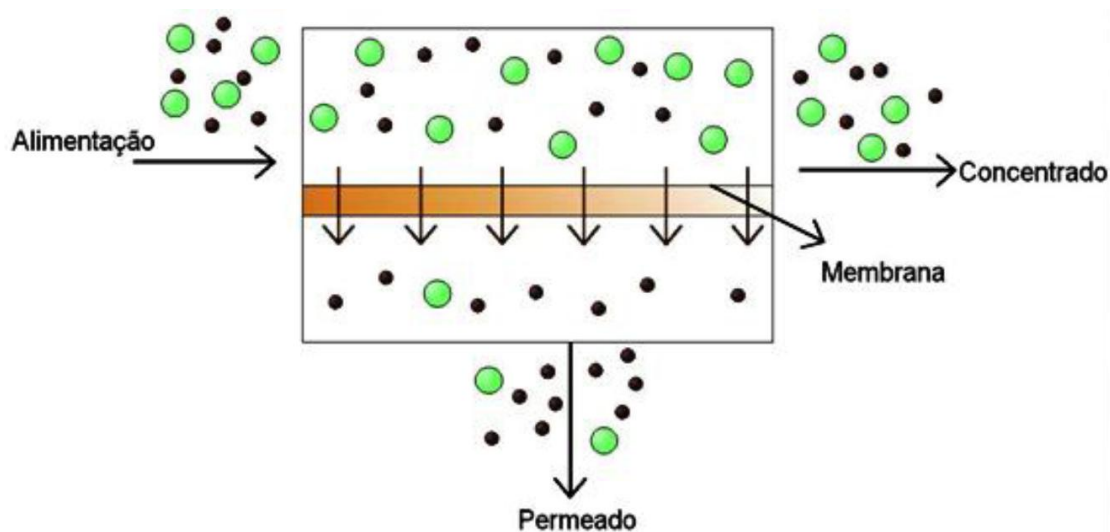


Figura 3.9 Esquema básico de separação por membranas
(Adaptado de BONGIOVANI, 2010)

Os processos de separação por membranas vêm sendo observados com interesse e expectativa nas últimas décadas por apresentarem um enorme potencial de aplicação devido a algumas vantagens importantes. Estas vantagens decorrem do fato dos PSM serem processos energeticamente favoráveis, promovendo a separação de compostos sem que ocorra mudança de fase, apresentarem alta seletividade, permitindo a separação de alguns compostos que não eram possíveis anteriormente e atuarem à temperatura ambiente. De um modo geral, as membranas têm sido utilizadas com a finalidade de separar, concentrar e purificar substâncias em várias áreas, como:

- Química – Quebra de azeótropos;
- Biotecnologia – Biorreatores com membranas;

- Alimentícia – Concentração de leite, soro de queijo e sucos de fruta;
- Medicina – Órgãos artificiais;
- Tratamento de águas – Dessalinização de águas, eliminação de traços orgânicos;
- Tratamento de despejos industriais – Separação água/óleo.

Apesar de poderem ser produzidas por materiais orgânicos e inorgânicos, o mercado mundial é composto predominantemente por membranas poliméricas, como as membranas de acetato de celulose, policarbonato, poliétersulfona, poliéteramida poliuretana, poliacrilonitrila, entre outros compostos poliméricos.

3.4.2 Fundamentos Básicos

De um modo geral, as membranas podem ser classificadas com relação a sua morfologia em densas ou porosas. Tanto as membranas densas quanto as porosa podem ser divididas em isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podendo apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da espessura da membrana ou não. As características morfológicas das membranas é que serão responsáveis pelo mecanismo de transporte das espécies químicas e, conseqüentemente, pelas aplicações a que serão destinadas.

No entanto, o transporte de espécies através da membrana somente ocorre se houver uma força motriz agindo sobre as mesmas. Neste sentido, os processos de separação por membranas utilizam dois tipos de força motriz para separação: o gradiente de potencial químico e o gradiente de potencial elétrico. Sabe-se que potencial químico é função da temperatura, pressão e concentração, de acordo com a Equação 3.32.

$$\mu_i = \mu_i(T, P, x_i) \quad (3.32)$$

Os processos com membranas são operados, em sua grande maioria, a temperatura constante e, por este motivo, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial) (HABERT *et al.*, 2006).

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão.

Em membranas porosas, a separação das espécies se dá por exclusão, ou seja, a seletividade da membrana está diretamente relacionada a diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas presentes e os poros da membrana. Neste caso, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser convectivo ou difusivo. Para os processos no qual a força motriz é o gradiente de pressão, como nos processos de micro e ultrafiltração, o mecanismo de transporte predominante é a convecção. Já para membranas densas, a seletividade da membrana se dá pela afinidade das espécies químicas com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e posterior difusão através dos espaços intersticiais (volume livre) da membrana (etapa de natureza cinética), caracterizando o mecanismo de sorção-difusão, independentemente do tipo de força motriz aplicada (HABERT *et al.*, 2006).

A operação de processos com membranas utiliza dois modos de filtração: filtração frontal, ou convencional, e em fluxo cruzado, ou tangencial (“dead-end” e “cross-flow”, respectivamente, no termo em inglês). Na filtração cruzada a alimentação é bombeada tangencialmente, paralela a membrana enquanto o permeado escoo transversalmente a mesma. Neste regime de operação, a formação de incrustações é minimizada, tornando possível a operação por um tempo maior. Quando se utiliza a filtração convencional, a alimentação é pressionada contra a membrana, o permeado flui pela membrana e o soluto ou material em suspensão fica acumulado na superfície da membrana. Na filtração convencional a formação de incrustações é muito mais intensa, caracterizando um regime de operação transiente, visto que a concentração de soluto sem aumenta. A Figura 3.10 exemplifica os dois modos de operação.

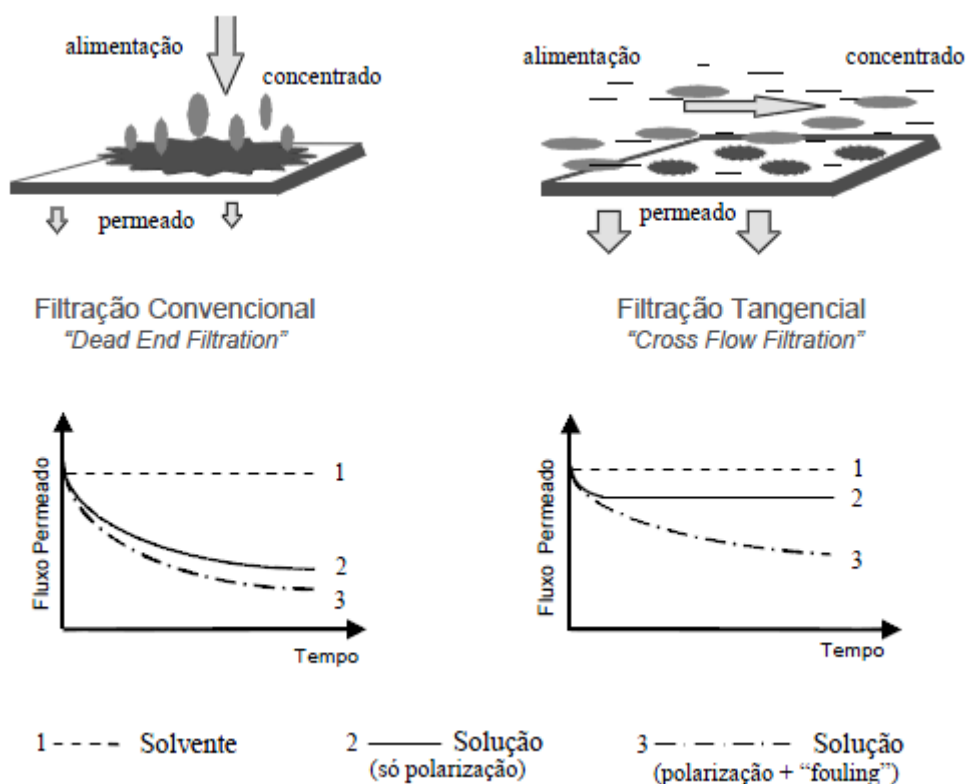


Figura 3.10 Comparação entre os modos de filtração convencional e a filtração em fluxo cruzado (Adaptado de HABERT *et al.*, 2006)

A Tabela 3.15 ilustra os processos de separação por membranas disponíveis atualmente, caracterizados através da força motriz utilizada.

Tabela 3.15 Processo de separação por membranas (Adaptado de DIAS, 2011)

Processo	Força Motriz	Material Retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5–2 atm)	Material em suspensão, bactérias PM > 500 kDa (0,01 μm)	- Esterilização bacteriana; - Clarificação de vinhos e cervejas; - Purificação de antibióticos - Concentração de células; - Oxigenação de sangue;
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1–7 atm)	Coloides, macromoléculas PM > 5000 Da	- Fracionamento de proteínas; - Concentração de proteínas; - Recuperação de pigmentos/óleos. - Clarificação de sucos e frutas; - Recuperação de pigmentos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5–25 atm)	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	- Purificação de enzimas; - Biorreatores com 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; - Remoção de álcool de cerveja e vinho; - Tratamento de efluentes.
Diálise (D)	ΔC	Moléculas com PM > 5000 Da	- Hemodiálise – Rim artificial; - Recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	- Concentração de soluções salinas; - Purificação de águas. - Desmineralização de soro de queijo;
Permeação de Gases (PV)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável da mistura de alimentação	- Recuperação de hidrogênio; - Separação CO ₂ /CH ₄ ; - Fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável da mistura de alimentação	- Desidratação de alcoóis; - Remoção da água de solvente orgânico; - Eliminação de VOC da água.

A seguir serão descritos os principais processos de separação por membrana utilizados no tratamento de efluentes e águas residuárias.

3.4.3 Microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF)

A utilização de membranas de micro e ultrafiltração no tratamento de águas e efluentes vêm crescendo aceleradamente. Quando o objetivo final é o reúso do efluente, os processos de MF e UF são utilizados após etapa biológica, com o intuito de remover materiais particulados e coloidais, além de microorganismos. Estes processos estão sendo cada vez mais utilizados como alternativas para os processos de filtração, filtração em profundidade, floculação e decantação.

A seguir serão apresentadas algumas vantagens e desvantagens dos processos de micro e ultrafiltração (ASANO, 2007).

Vantagens:

- Reduzem a quantidade de tratamentos químicos;
- Requerem menor espaço físico (plantas menores), cerca de 50-80 % menos que os tratamentos convencionais;
- Operação relativamente simples podendo ser automatizada;

- O desenvolvimento de novas membranas permite a utilização de pressões menores, o que permite que o custo destes processos seja competitivo com o dos processos convencionais;
- Remove cistos e protozoários, além de quantidades limitadas de vírus e bactérias.

Desvantagens:

- Gastos energéticos;
- Necessidade de pré-tratamentos para prevenção de incrustações, causando aumento do espaço físico das plantas e custos totais;
- Incrustações por precipitação são um problema sério, sendo importantes estudos prévios antes da implementação do sistema;
- Queda do fluxo de permeado com o tempo;
- Requerem a troca periódica das membranas a cada cinco anos;

3.4.4 Eletrodiálise (ED)

A eletrodiálise é um processo no qual sais e outras espécies são transportadas da solução alimentada para outra por membranas de troca iônica. Como resultado, em uma solução há o incremento de sais, solução concentrada, e em outra a concentração destas espécies diminui, solução diluída. A força motriz para o transporte nos processos de eletrodiálise é o gradiente de potencial elétrico aplicado entre o catodo e o anodo. A Figura 3.11 exemplifica o processo de remoção de sais no sistema de eletrodiálise.

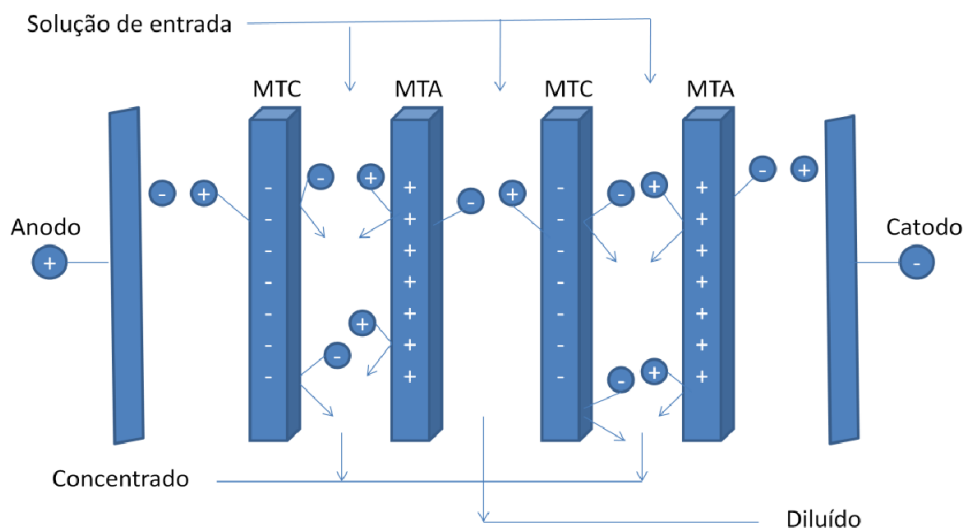


Figura 3.11 Sistema de Eletrodiálise. Sendo: MTC – Membrana de Troca Catiônica, MTA – Membrana de Troca Aniônica. (Adaptado de VARGAS, 2010)

A eletrodialise, desenvolvida inicialmente para a dessalgação de águas salobras, tem sido cada vez mais empregada no tratamento de águas residuárias, sendo utilizada como etapa de polimento com o intuito de remover partículas dissolvidas na matriz aquosa do efluente. No entanto, ao contrário da OI, a eletrodialise não remove material coloidal, matéria que não estão ionizadas ou bactérias (USBR, 2003).

Para o reúso de águas, a ED é empregada (após tratamento prévio) na dessalinização de águas salobras visando a remoção dos compostos iônicos carregados dissolvidos na matriz, reduzindo a concentração de íons e, conseqüentemente a dureza da água, possibilitando aplicações mais específicas de reúso (ASANO, 2007). O autor apresenta algumas vantagens do processo:

Vantagens:

- Requer pré-tratamento mínimo (recomendado a utilização de filtro cartucho);
- Opera em baixas pressões;
- Como não é feito o uso de bombas, o processo é silencioso;
- Não é necessário uso de anti-incrustantes;
- O tempo de vida da membrana é maior, pois os incrustantes são removidos durante o processo inverso;
- Requer menor manutenção que a OI devido ao processo inverso.

Desvantagens:

- Para um único estágio a rejeição salina é limitada em 50 %;
- Requer maior espaço físico para atingir as mesma qualidade de água que a OI (múltiplos estágios);
- Necessário acompanhamento de requisitos de segurança elétrica;
- Não é tão efetivo na remoção de substâncias orgânicas de baixa massa molar ou contaminantes orgânicos antropogênicos;

3.4.5 Osmose Inversa (OI)

A osmose inversa é um processo de separação por membranas muito utilizado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, da ordem de angstroms, como os sais inorgânicos. ASANO (2007) apresenta algumas vantagens do processo de OI:

Vantagens:

- Processo bastante desenvolvido no tratamento de águas residuárias;
- Retém microorganismos e compostos orgânicos antropogênicos;
- Sistemas compactos;
- Atinge remoção de mais de 90 % de sólidos totais dissolvidos;
- Apresenta flexibilidade quando necessário produzir águas com maior qualidade;

Desvantagens:

- São necessárias altas pressões para atingir elevada rejeição salina;
- Requer etapas de pré-tratamento para minimizar incrustações na membrana;
- Pode necessitar de manutenção rotineira para manter o alto desempenho;

O nome do processo se refere ao fluxo de permeado, que ocorre de modo contrário ao fluxo osmótico normal.

3.4.5.1 Fluxo Osmótico

Ao considerarmos um sistema composto por duas soluções contendo solutos em concentrações diferentes separadas por uma membrana semipermeável, pode-se afirmar que existirá um gradiente de potencial químico. Este gradiente, gerado pela diferença de concentração entre as soluções, faz com que haja um fluxo de solvente da solução mais diluída, ou de maior potencial químico, para a solução mais concentrada, de menor potencial químico. Este fluxo, chamado de fluxo osmótico, é uma tentativa do sistema diluir a solução mais concentrada, igualando as concentrações (e conseqüentemente os potenciais químicos) e eliminando a força motriz do processo, atingindo o equilíbrio osmótico (Figura 3.12a). A diferença de pressão gerada pelo fluxo osmótico é chamada de pressão osmótica e é função das características do soluto, sua concentração e da temperatura.

No caso do processo de osmose inversa, o fluxo desejado é o fluxo inverso, no sentido da solução concentrada para a solução diluída, ou seja, da corrente do concentrado para a corrente de permeado. Para que este fenômeno ocorra, é necessário aplicar um gradiente de pressão na solução concentrada maior do que a pressão osmótica do sistema, fazendo com que o fluxo se inverta (Figura 3.12c) (USBR, 2003; HABERT *et al.*, 2006; ASANO, 2007).

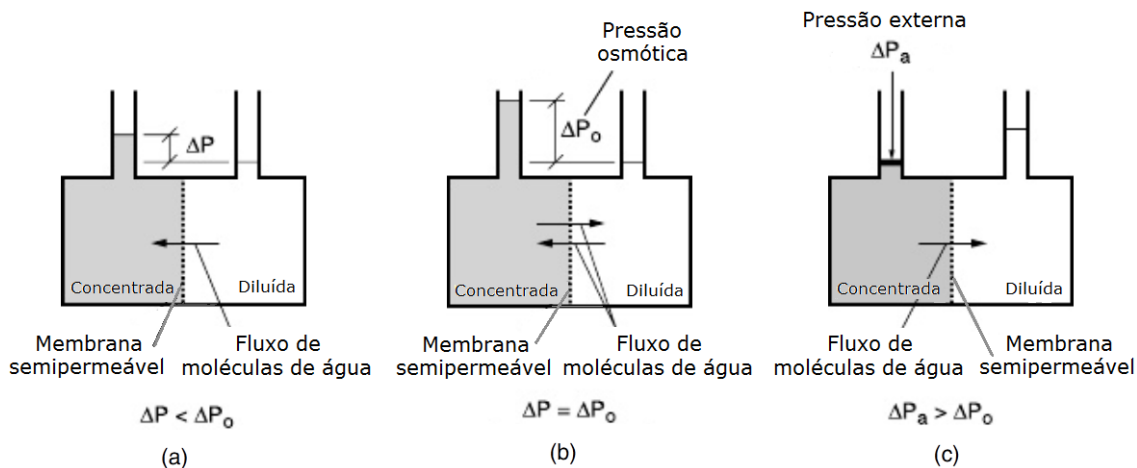


Figura 3.12 Fluxo osmótico no processo de osmose inversa: (a) Fluxo osmótico, (b) Equilíbrio osmótico, (c) Fluxo inverso (Adaptado de ASANO, 2007)

3.4.5.2 Fundamentos do Processo de Osmose Inversa

De acordo com SUHETT (2004) as membranas de osmose inversa são geralmente compostas por acetato de celulose, poliamida aromática, aramida, poliamidas de composição avançada, polisulfonas polisulfonadas, polipropileno e outros materiais orgânicos poliméricos.

A membrana de acetato de celulose foi a primeira membrana desenvolvida para sistemas de osmose inversa. A membrana é do tipo anisotrópica, ou assimétrica, e constituída de apenas acetato de celulose. De acordo com BRANDT *apud* DIAS (2011), estas membranas apresentam uma maior rejeição a agentes oxidantes além de alta estabilidade química. Um desvantagem deste tipo de membrana é que não apresenta boa retenção salina, devendo ser utilizada para aplicações que não requerem um alto grau de pureza.

Segundo LI *et al.* (2008), as membranas de poliamida aromática surgiram para substituir as membranas de acetato de celulose. Estas membranas possuem como material constituinte a poliamida aromática linear com grupamentos sulfona. DIAS (2011) cita como vantagens deste tipo de membrana seu elevado fluxo de permeado, estabilidade química e resistência a ataques biológicos.

As membranas de osmose inversa são classificadas como densas já que não possuem poros em sua estrutura e, portanto, a permeação dos solutos é baseada na dissolução dos mesmos na membrana polimérica seguida pela difusão através dos

interstícios da membrana. Como mencionado anteriormente, este mecanismo de transporte é chamado de mecanismo de sorção-difusão.

O processo de osmose inversa é caracterizado por necessitar de pressões de operação elevadas. A pressão de operação está diretamente atrelada a solução utilizada (através da pressão osmótica gerada pelo soluto) e pode atingir valores na faixa de 15-80 bar. Segundo OLIVEIRA (2007), a pressão osmótica da água do mar apresenta valores em torno de 25 bar e, para produzir água potável, geralmente são necessárias pressões que chegam a atingir 40 bar.

De acordo com o mesmo autor, o desempenho do processo de osmose inversa pode ser avaliado em termos de rejeição, fluxo de permeado e recuperação.

A seletividade das membranas de osmose inversa é geralmente avaliada através da rejeição da membrana ao soluto a ser permeado, de acordo com a Equação 3.33:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (3.33)$$

Onde,

R(%) – Rejeição;

C_p – Concentração do soluto na corrente de permeado, g/m³, mg/L;

C_a – Concentração do soluto na corrente de alimentação, g/m³, mg/L.

Outro parâmetro importante na operação de processos de OI é o grau de recuperação (GR). O grau de recuperação se dá pela razão entre volume de solução produzida pela corrente de permeado e o volume total alimentado no sistema (Equação 3.34) fornecendo uma medida do potencial incrustante da solução.

$$GR(\%) = \frac{V_p}{V_a} \times 100 \quad (3.34)$$

Sendo:

V_p – volume de permeado produzido;

V_a – volume total alimentado no sistema.

Quão mais elevado for o valor de grau de recuperação maior a concentração de soluto rejeitado pela membrana. Este aumento da concentração de solutos na corrente de concentrado tende a aumentar o potencial de formação de incrustações devendo-se tomar atitudes preventivas de modo a evitar a queda do desempenho do processo de osmose inversa.

De acordo com OLIVEIRA (2007), as unidades de osmose inversa de pequeno porte utilizam graus de recuperação em torno de 30% ou menores. As plantas de dessalinização mais modernas são projetadas para operar com recuperação de 50% e as unidades de tratamento de águas salobras aceitam graus de recuperação de até 80%.

O fluxo de permeado é outro parâmetro indispensável na avaliação da eficiência da osmose inversa. Sabe-se que o fluxo de permeado (J) é diretamente proporcional ao gradiente de pressão aplicado no sistema (ΔP), como mostrado pela Equação 3.35:

$$J = A \times \nabla P. \quad (3.35)$$

O parâmetro A é uma constante de proporcionalidade que engloba as características da membrana e da solução utilizada. Ao se considerar o transporte de massa em uma única direção, transversal à membrana, obtêm-se a Equação 3.36:

$$J = A \frac{dP}{dz} = A \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (3.36)$$

A introdução da equação de Hagen-Poiseuille para membranas porosas gera a Equação 3.37:

$$J = Lp \times \Delta P \quad \text{onde} \quad Lp = \frac{\varepsilon r^2}{8 n \tau \Delta z} \quad (3.37)$$

Portanto, fica definida a permeabilidade da membrana ao solvente (L_p), dependente das características tanto da membrana (porosidade, raio de poro, tortuosidade e espessura) como do permeado (viscosidade).

No caso das membranas de OI, no entanto, deve-se levar em conta a pressão osmótica. Neste sentido, foi desenvolvido o modelo osmótico que, em última análise, ao considerar a pressão osmótica da solução e do permeado geral a Equação 3.38:

$$J = Lp \times (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3.38)$$

Onde,

J – fluxo de permeado, $Lh^{-1}m^{-2}$;

L_p – permeabilidade hidráulica da membrana;

ΔP – gradiente de pressão aplicado no sistema;

$\Delta\pi$ – diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

O controle do fluxo de permeado, no entanto, é difícil já que existem alguns fenômenos que afetam o fluxo de permeado, causando sua queda e, conseqüentemente, reduzindo o desempenho da etapa de osmose inversa. Estes fenômenos são a polarização de concentração, as incrustações e bioincrustações.

A Tabela 3.16 compila as características inerentes ao processo de osmose inversa:

Tabela 3.16 Parâmetros característicos do processo de osmose inversa
(Adaptado de ASANO, 2007)

Parâmetro	Processo de osmose inversa
Força motriz	Gradiente de pressão
Mecanismo de separação	Sorção/difusão
Porosidade da membrana	Membrana densa (< 2 nm)
Partículas retidas	< 300 Da
Descrição do permeado	Água, moléculas muito pequenas, íons
Pressão de operação	12-18 atm
Consumo energético	1,5-2,5 kWh/m ³
Configuração de módulos	Espiral, fibra oca

3.4.5.3 Polarização de Concentração

Durante o processo de filtração, o soluto ou material em suspensão que fica retido é acumulado na superfície da membrana. Com o processo contínuo, cada vez mais espécies vão se aglomerando na superfície da membrana causando um gradiente de concentração entre a região próxima a superfície da membrana e o seio do fluido de alimentação. Devido a este gradiente de concentração, há o surgimento de um fluxo

difusivo das espécies retiradas em direção ao seio do fluido, que, por conseguinte, se iguala ao fluxo de soluto que chega a superfície da membrana. Neste regime estabelecido, ocorre o aumento da pressão osmótica da solução na região da superfície da membrana, o que reduz a força motriz do processo, reduzindo o fluxo de permeado. Este fenômeno é conhecido como polarização de concentração.

A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todos os PSM visto que a concentração de espécies retidas na superfície da membrana nunca vai parar de crescer. Apesar disto, o tipo de filtração influencia na formação da polarização de concentração. O modo de filtração tangencial permite que esse efeito seja minimizado significativamente.

Segundo HABERT *et al.* (2006) a polarização de concentração é fortemente influenciada pelas condições de escoamento da alimentação. Com o aumento da turbulência na região próxima à superfície da membrana a região polarizada diminui, impactando positivamente no fluxo de permeado. Do mesmo modo, a concentração da solução também influencia este fenômeno, já que soluções mais concentradas causam um menor fluxo de permeado. Com relação a pressão aplicada no sistema, sabe-se que um aumento da mesma causa um aumento no fluxo de permeado. No entanto, a pressão aplicada também ocasiona uma maior concentração das espécies retidas, e após certo valor, este aumento apenas causa uma resistência adicional a permeação da solução, não obtendo impacto positivo no fluxo de permeado. Este valor de fluxo constante é chamado de fluxo limite.

Os principais aspectos negativos associados com a polarização de concentração são:

- Queda do potencial químico do solvente próximo a superfície da membrana, reduzindo a força motriz do processo;
- Pode levar a formação de gel ou precipitação na superfície da membrana;
- Aumenta o risco de alterações na composição inicial da membrana devido aos ataques químicos;
- As características de separação da membrana ficam comprometidas pela deposição de soluto.

O fenômeno de polarização de concentração é um fenômeno reversível. No entanto, sua ocorrência pode causar outros tipos de fenômenos indesejáveis como as incrustações na superfície da membrana.

3.4.5.4 Incrustações (“Fouling”)

As incrustações, ou “fouling”, são fenômenos indesejáveis no qual o fluxo de permeado é reduzido a níveis alarmantes, podendo inviabilizar os custos de operação do processo. Um dos maiores problemas encontrados na operação de membranas de osmose inversa é o controle das incrustações.

Vale ressaltar as diferenças entre as incrustações e a polarização de concentração. Enquanto a polarização de concentração causa uma estabilização da queda do fluxo de permeado em minutos, as incrustações causam uma queda contínua do fluxo de permeado, podendo a estabilização do fluxo de permeado demorar horas e até dias (Figura 3.13). Outra diferença importante 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.

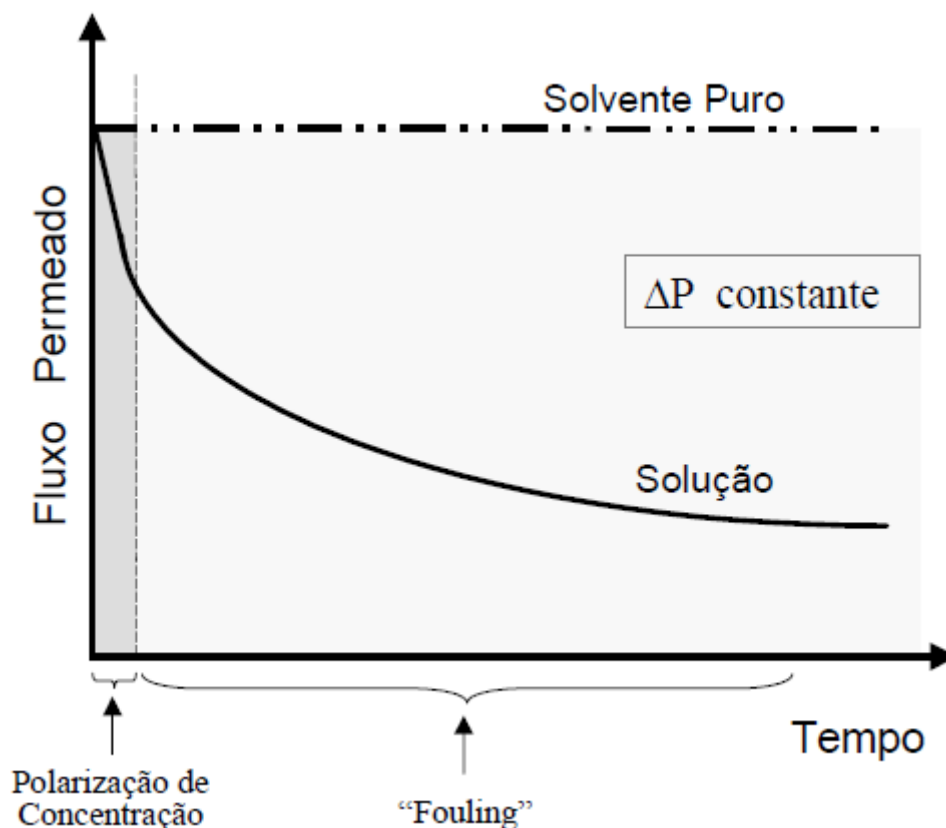


Figura 3.13 Queda do fluxo de permeado através dos fenômenos de polarização de concentração e incrustações (Adaptado de HABERT *et al.*, 2006)

De acordo com ASANO (2007) as incrustações vão ocorrer dependendo das características químicas, físicas e biológicas do efluente, do tipo de membrana e das condições operacionais, podendo gerar quatro tipos de incrustações:

- Incrustações por deposição de materiais particulados;
- Incrustações pela precipitação de sais inorgânicos;
- Incrustações de natureza orgânica devido a presença de matéria orgânica;
- Incrustações biológicas ou bioincrustações.

As incrustações por deposição de material particulado são mais comuns em membranas porosas, onde a queda do fluxo pode ocorrer devido ao estreitamento ou entupimento dos poros da membrana ou devido a formação de gel ou uma torta de filtração.

As incrustações por precipitação ocorrem devido a alta concentração de sais na superfície da membrana polimérica. Esta concentração, quando muito elevada, ultrapassa o limite de solubilidade dos íons presentes fazendo com que os mesmos precipitem. As incrustações por precipitação vão depender das características da solução a ser permeada (os sais presentes) e da temperatura da solução.

As incrustações de natureza orgânica são muito comuns em águas residuárias, sendo resultado da presença de matéria orgânica originária da própria água de abastecimento ou que foi gerada através das etapas anteriores do processo como etapas biológicas ou etapas de pré-tratamento, envolvendo a utilização de polímeros orgânicos.

As bioincrustações, incrustações causadas pela presença de microorganismos no efluente, merecem uma atenção especial pelos problemas que geram. Isto se deve ao fato do efluente proveniente de etapas biológicas de tratamento apresentar grande concentração de matéria orgânica biodegradável e nutrientes, gerando uma condição extremamente favorável ao crescimento microbiano. Estes microorganismos podem se instalar na superfície da membrana, causando a formação de um biofilme, e crescer em direção aos poros da mesma, além do fato que os polímeros excretados durante seu crescimento poder interagir com outras espécies provenientes dos outros tipos de incrustação (ASANO, 2007).

O mecanismo de formação de biofilme mais aceito atualmente consiste nas etapas de adesão, colonização, acúmulo e dispersão (Figura 3.14).

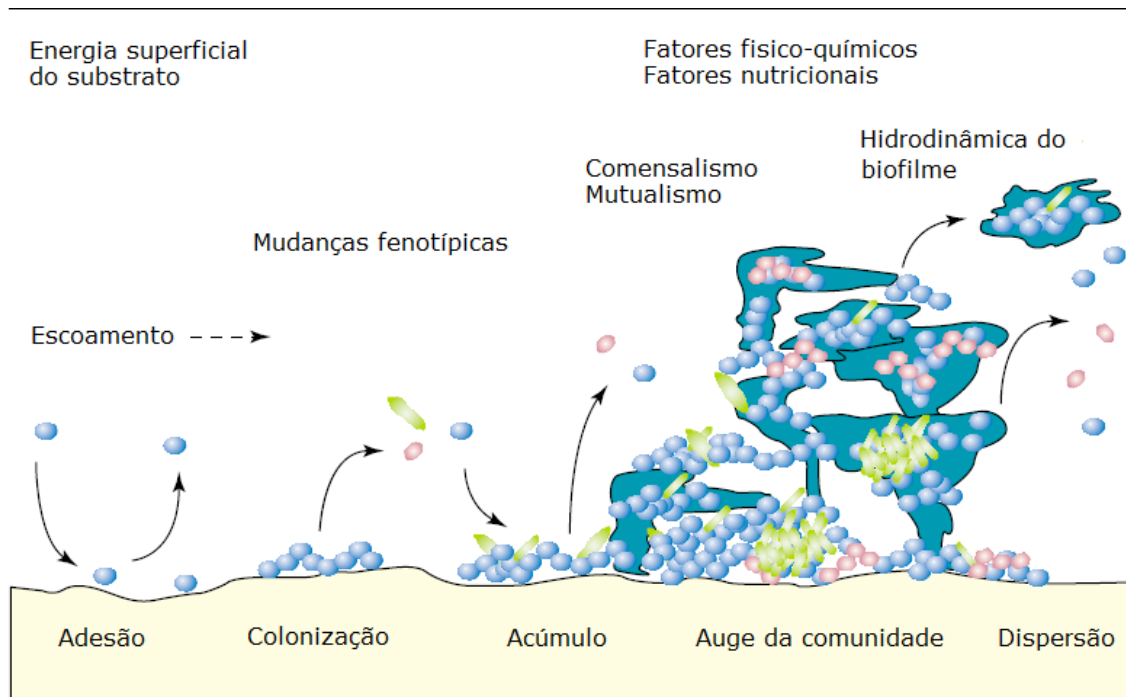


Figura 3.14 Mecanismo de formação de biofilme (Adaptado de JENKINSON, 2001)

A etapa inicial é a adesão das bactérias na superfície da membrana polimérica. Em seguida, as bactérias sofrem divisões celulares dando início a etapa de colonização e o acúmulo na superfície. Este acúmulo vai aumentando devido a maior adesão das bactérias até que um filme é formado, atingindo-se o clímax da comunidade microbiana. De acordo com JENKINSON (2001) o biofilme não se apresenta estático, possuindo um dinamismo no qual células deixam a comunidade constantemente, sendo substituídas por células novas e mantendo a diversidade do biofilme formado.

A formação do biofilme na superfície da membrana é extremamente indesejável visto que irá causar um aumento da resistência à filtração do sistema, impactando negativamente na permeabilidade da membrana, no fluxo de permeado e, conseqüentemente, nos custos operacionais. De acordo com DIAS (2011), a remoção do biofilme é uma tarefa difícil em função dos exopolímeros excretados pelas bactérias que promovem uma fixação e proteção dos microorganismos contra ações hidrodinâmicas e químicas, como o uso de biocidas.

A Tabela 3.17 apresenta resumidamente os principais causadores das incrustações encontradas nos PSM:

Tabela 3.17 Constituintes típicos em águas residuárias causadores de incrustações ou deteriorações na membrana (Adaptado de ASANO, 2007)

Constituintes	Tipos de incrustações	Considerações
Óxidos metálicos	Incrustações (formação de torta identificada como formação de biofilme)	As incrustações podem ser limitadas pelo controle destas substâncias.
Coloides orgânicos e inorgânicos		
Bactérias		
Microorganismos		
Sulfato de cálcio	Precipitações ("Scaling")	As precipitações na membrana podem ser reduzidas limitando-se o conteúdo salino da água pelo ajuste do pH e outros tratamentos químicos como adição de anti-incrustantes.
Carbonato de cálcio		
Fluoreto de cálcio		
Sulfato de bário		
Formação de óxidos metálicos		
Sílica		
Matéria orgânica natural contendo ácidos húmicos e fúlvicos, proteínas e polissacarídeos ou polímeros usados em processos	Incrustações de natureza orgânica	Pré-tratamento eficaz pode ser utilizado para limitar as incrustações de natureza orgânica
Microorganismos mortos	Formação de biofilme	Os biofilmes são formados na superfície da membrana por bactérias colonizadoras
Microorganismos vivos		
Polímeros excretados por microorganismos		
Ácidos	Danos na membrana	Os danos podem ser limitados pelo controle da quantidade destas substâncias na corrente de alimentação. A extensão dos danos depende da natureza da membrana.
Bases		
pHs extremos		
Cloro		
Oxigênio		

3.4.5.5 Controle das Incrustações

Por todos os motivos citados anteriormente, o controle das incrustações deve ser imperativo na operação do processo de osmose inversa, assim como em todos os processos de separação por membranas. Em muitos casos a formação de incrustações é inevitável. No entanto, algumas ações podem ser tomadas visando sua minimização como a escolha de pré-tratamentos adequados, um correto dimensionamento da planta e a seleção das melhores condições de operação para o sistema de osmose inversa (OLIVEIRA, 2007). A Tabela 3.18 apresenta algumas ações que podem ser utilizadas para o controle das incrustações e, conseqüentemente, melhorar o fluxo de permeado.

Tabela 3.18 Técnicas para melhorar o fluxo de permeado

(Adaptado de ZAIDI *et al.*, 1992)

Métodos Indiretos	Métodos Diretos
- Pré-tratamento químico;	- Limpeza hidráulica ou química periódica;
- Tratamento da superfície da membrana;	- Limpeza mecânica periódica;
- Seleção de condições ótimas de operação;	- Pulso inverso de permeado ou gás (retrolavagem ou “backflushing” no termo em inglês);
- Seleção do modo apropriado de operação.	- Uso de promotores de turbulência;
	- Uso de partículas abrasivas;
	- Membranas rotatórias/vibratórias;
	- Lâmina rotatória na superfície da membrana;
	- Uso de ultra-som.

De um modo geral, as estratégias para o controle de incrustações são divididas em: etapas de pré-tratamento do efluente antes da unidade de osmose inversa, lavagens hidráulicas e retrolavagens, tratamentos químicos e a limpeza da membrana.

A utilização de pré-tratamentos antes da etapa de OI é imprescindível de modo a reduzir os materiais orgânicos e a presença de bactérias presentes na solução a ser permeada, limitando a ocorrência de incrustações. Os processos de micro e ultrafiltração são bastante empregados como pré-tratamento para a osmose inversa. A utilização de nanofiltração para a remoção de íons bivalentes e trivalentes também proporciona um melhor desempenho da etapa de osmose inversa (ASANO, 2007).

A retrolavagem é uma técnica muito utilizada no PSM, principalmente em sistemas de MF e UF, consistindo na inversão do fluxo de permeado por um curto intervalo de tempo. Estes pulsos são realizados periodicamente, limitando a acumulação de materiais na superfície da membrana.

Os tratamentos químicos são realizados pela adição de produtos visando, entre outras funções: o ajuste do pH, adição de anti-incrustantes de modo e minimizar as incrustações por precipitação de sais.

Por fim, a limpeza periódica das membranas também é muito importante. De um modo geral, a limpeza da membrana polimérica se faz necessária quando as técnicas de retrolavagem não são suficientes para remover os constituintes. As limpezas podem ser físicas, baseadas em tratamentos mecânicos, ou químicas, baseadas na adição de soluções ácidas, básicas ou surfactantes, que reagem diretamente com os incrustantes de modo a mantê-los dispersos e solúveis, mas sem agredir a membrana. Vale ressaltar que as limpezas químicas, mais eficientes, não permitem a recuperação total do fluxo, já que as características da membrana não podem ser totalmente restauradas.

3.4.5.6 Parâmetros de acompanhamento das Incrustações

De modo a avaliar a possibilidade de tratamento de águas residuárias em membranas de osmose inversa e nanofiltração, algumas técnicas foram desenvolvidas com o intuito de permitirem uma medida do potencial incrustante do efluente na membrana.

Diversos índices foram criados com esta finalidade podendo-se citar o Índice de Densidade de Sedimentos (“Silt Density Index” no termo em inglês – SDI), o Índice Modificado de Incrustações (“Modified Fouling Index” no termo em inglês – MFI) e o Índice de Fator de Entupimento (“Mini-Plugging Factor Index” no termo em inglês - MPFI), além do Índice de Saturação de Langelier (“Langelier Saturation Index” no termo em inglês – LSI) que fornece informações sobre a possibilidade de precipitação e acúmulo de sais de cálcio na membrana (ASANO, 2007). Neste trabalho será dado ênfase ao índice mais utilizado atualmente, o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI).

A determinação do SDI é realizada através de um procedimento de filtração padrão, padronizado pela norma ASTM D4189-95 de 2002. No método, o efluente é filtrado em uma membrana de 0,45 µm sob uma pressão constante de 207 kPa ou 30 psi,

sendo coletado um volume padrão de efluente (usualmente 500 ml) após um determinado tempo de filtração (5, 10 ou 15 minutos). A medida do potencial incrustante é obtida através da comparação dos tempos de filtração, no início e após um intervalo usual de 15 minutos.

Quanto menor o valor de SDI, menor o potencial incrustante do efluente. O valor máximo de 6,67 (para o SDI_{15}) representa uma filtração infinita, caracterizando um efluente com máximo potencial incrustante.

De um modo geral, os fabricantes de membranas de osmose inversa recomendam a utilização de águas residuárias com valores de SDI_{15} menores de 5 (LENNTECH, 2012), de acordo com a Tabela 3.19. Assim como este trabalho, a maioria dos estudos da literatura tem como base a obtenção de valores de SDI_{15} em torno de 3.

Tabela 3.19 Faixa de valores de SDI_{15} para a utilização de águas em membranas de OI

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

Apesar de amplamente utilizado, o SDI, assim como os outros índices, apresenta sérias limitações na predição de incrustações em membranas. Algumas limitações foram apontadas por ASANO (2007):

- O procedimento utiliza o modo de filtração frontal enquanto os processos comerciais utilizam a filtração tangencial;
- A utilização de membranas de 0,45 μm não captura o efeito das partículas coloidais menores que este diâmetro de poro;
- Com a utilização de filtração frontal, o método não representa o efeito de formação da torta, que ocorre na filtração tangencial;
- O teste é conduzido fixando-se a pressão com o fluxo de permeado variável quando o procedimento operacional é o oposto.

Além disto, diversos autores (MOSSET *et al.*, 2008; ALHADIDI *et al.*, 2011; ALHADIDI *et al.*, 2012) vêm apontando limitações no procedimento desenvolvido pela norma ASTM D4189-95, já que diversos fatores importantes não são contemplados pela mesma, tais como:

- Propriedades das membranas tais como: tamanho de poro, porosidade, hidrofobicidade, potencial zeta, entre outros;
- pH;
- Não contempla todos os tipos possíveis de incrustações;
- Necessidade de um fator de correção para a temperatura;
- Necessidade de um fator de correção para variações na resistência da membrana;
- Necessidade de um fator de correção para variações na pressão aplicada.

Devido a estas restrições, novas alternativas estão sendo desenvolvidas de modo a aperfeiçoar o teste de SDI. Neste sentido, já existem métodos criados com o intuito de reduzir a sensibilidade do teste de SDI aos parâmetros operacionais e a resistência da membrana, como o teste SDI⁺ (ALHADIDI *et al.*, 2012). A norma ASTM foi revisada em 2007 de modo a corrigir possíveis limitações (ASTM D4189-07).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo contempla a caracterização do efluente utilizado, a descrição das unidades experimentais e dos ensaios realizados, assim como a metodologia empregada nas análises.

4.1 O Efluente Industrial

O efluente industrial utilizado foi recebido da Refinaria Gabriel Passos (REGAP) - Petrobras, localizada em Betim, município brasileiro do estado de Minas Gerais. O efluente era coletado após filtros de areia situados na saída da unidade de biodisco. A Figura 4.1 apresenta um esquema simplificado do processo.

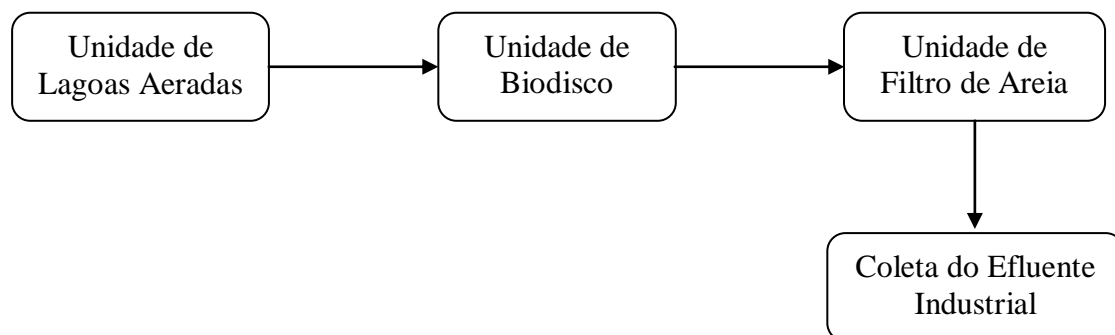


Figura 4.1 Esquema simplificado do processo utilizado pela REGAP

As amostras eram recebidas em bombonas de polietileno de 20 litros cada, sendo coletadas de três a quatro bombonas por remessa, totalizando cerca de 60 a 80 litros de efluente. O transporte do efluente, desde a coleta do mesmo após os filtros de areia até o Laboratório de Controle de Poluição de Águas, demandava em torno de 48 horas. Após o recebimento das bombonas o efluente era imediatamente caracterizado e então estocado sob refrigeração para posterior uso.

4.2 Caracterização do Efluente Industrial

Como mencionado anteriormente, após o recebimento das bombonas o efluente era caracterizado imediatamente visando reduzir possíveis erros de análise. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Poluição de Águas (LABPOL) da COPPE/UFRJ.

Os parâmetros utilizados na caracterização foram pH, condutividade, turbidez, cor, cloreto, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), absorvância no comprimento de onda de 254 nm (ABS_{254}), amônia (NH_3), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV). A Tabela 4.1 ilustra a faixa de valores destes parâmetros.

Tabela 4.1 Caracterização do efluente industrial utilizado no estudo

Parâmetro	Faixa de Valores
pH	6,73 - 7,61
Condutividade ($\mu S/cm$)	1127 - 1953
Turbidez (UNT)	0,02 - 0,26
Cor (PtCo)	8 - 17
Cloreto (mg/L)	207 - 356
DQO (mg/L)	39 - 81
COT (mg/L)	12,2 - 16,6
ABS_{254}	0,33 - 0,39
Amônia (mg/L)	1 - 17
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	7 - 57
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	5 - 28

Os parâmetros turbidez, amônia e sólidos (SST e SSV) apresentaram grande variabilidade ao longo das remessas, como pode ser observado pela Tabela 4.1.

4.3 Descrição das Etapas Experimentais

A seguir é apresentada uma descrição das unidades experimentais utilizadas no trabalho. Com o intuito de obter um efluente que atingisse os parâmetros requeridos para seu reúso, o acoplamento de processos foi o apresentado na Figura 4.2, com a etapa de oxidação reduzindo a carga de matéria orgânica do efluente de modo a evitar incrustações na membrana de osmose inversa (OI).

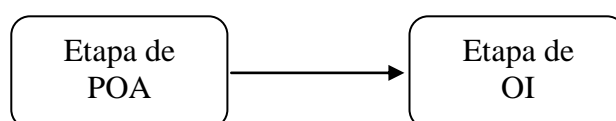


Figura 4.2 Esquema representativo do acoplamento de processos utilizado

4.3.1 Oxidação Avançada

A etapa de oxidação avançada consistiu na utilização de processos baseados na geração dos radicais hidroxila, principal oxidante responsável pela oxidação da matéria orgânica. Neste estudo o processo utilizado foi a combinação do ozônio, gerado através de corrente de oxigênio puro, com radiação UV. Na Figura 4.3 está representado um esquema da unidade de oxidação montada no laboratório.

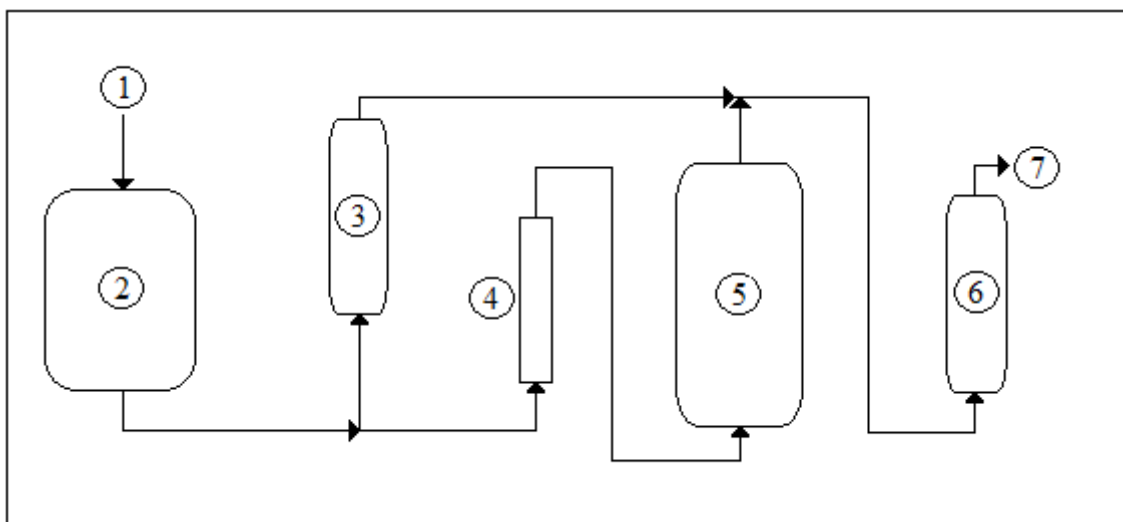


Figura 4.3 Esquema da unidade experimental de ozonização: 1 – Corrente de O₂ puro, 2 – Gerador de O₃, 3 – Reator para análise do O₃, 4 – Rotâmetro, 5 – Reator Fotoquímico, 6 – Descarte (“Killer” de KI), 7 – Capela

Através de uma corrente de oxigênio puro, o ozônio era gerado em concentrações determinadas pelo gerador de ozônio. A concentração de ozônio na fase gasosa era obtida em dois reatores de iodeto de potássio (KI) em série utilizando o método iodométrico [método 2350 E, APHA (2005)]. O ozônio proveniente do gerador passava por um rotâmetro para a medição da vazão de gás e em seguida era introduzido no reator fotoquímico. O ozônio residual era então neutralizado em um reator de KI.

A seguir serão abordados os equipamentos utilizados na etapa de oxidação e as condições experimentais empregadas nos ensaios.

4.3.1.1 Gerador de Ozônio

Para os ensaios de ozonização e O₃/UV foi utilizado um gerador de ozônio de marca Multivácuo, modelo MV-06/220. Uma corrente de oxigênio puro era introduzida

no gerador e, através de descargas elétricas (efeito corona), era gerado ozônio. A escolha das concentrações de ozônio era feita através da setagem da tensão elétrica aplicada pelo gerador na corrente de oxigênio. A Figura 4.4 mostra o gerador de ozônio empregado nos testes.



Figura 4.4 Gerador de ozônio utilizado nos ensaios de oxidação avançada

O gerador de ozônio permitia a utilização de vazões de gás na faixa de 1 a 6 L/min e gerava concentrações de ozônio na faixa de 0 a 75 mg/L, segundo dados do fornecedor. A vazão de ozônio empregada foi de 1 L/min, sendo medida em um rotâmetro posicionado antes da entrada no reator fotoquímico. Um esquema do gerador de ozônio é ilustrado na Figura 4.5.

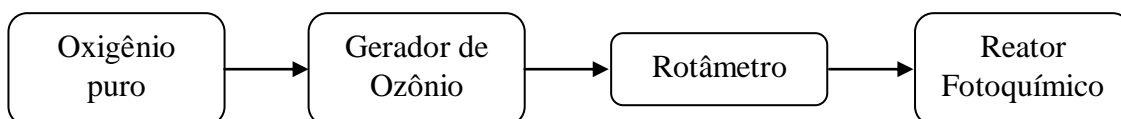


Figura 4.5 Esquema da geração de ozônio

4.3.1.2 Lâmpadas UV-C

De modo a avaliar o impacto da intensidade da luz UV sobre a remoção de matéria orgânica foram utilizadas lâmpadas UV-C germicidas de três potências diferentes: 15 W, 55 W e 95 W. Foram utilizadas lâmpadas UV-C de vapor de mercúrio de baixa pressão da marca Philips.

4.3.1.3 Reator Fotoquímico

Todos os ensaios de ozonização, O_3/UV e fotólise foram realizados em um reator fotoquímico encamisado de 60 cm de altura, com 2,5 L de volume útil e em vidro. O reator possui tubo interno de quartzo, onde é inserida a lâmpada UV-C, saída inferior para retirada de alíquotas e saída superior para saída do gás residual. O gás é introduzido no reator através de um difusor poroso acoplado a entrada no fundo do reator. A homogeneização do efluente foi feita pelo próprio ozônio durante os ensaios de ozonização e O_3/UV e por nitrogênio nos ensaios de fotólise. A Figura 4.6 ilustra o reator utilizado durante os experimentos.



Figura 4.6 Reator fotoquímico

4.3.1.4 Condições Experimentais para a Etapa de Oxidação Avançada

Os ensaios de oxidação consistiram nas reações de ozonização e radiação UV além dos processos combinados O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$. Os testes foram conduzidos de modo a permitir a avaliação do melhor processo, ou seja, o que proporcionasse a melhor remoção de matéria orgânica com o menor custo.

O tempo de reação foi de 60 minutos para todos os ensaios sendo retiradas alíquotas a cada 10 minutos de modo a acompanhar a remoção de matéria orgânica. Para os testes de O_3/UV foram realizados ensaios com 180 minutos de duração, além dos ensaios com 60 minutos, visando à obtenção de uma maior eficiência do processo. Neste caso a retirada de alíquotas era feita em intervalos de 30 minutos.

Também foram realizados dois ensaios com peróxido de hidrogênio e radiação UV com tempo de reação de 180 minutos e retirada de alíquotas a cada 30 minutos. A quantidade de peróxido adicionada era relacionada com a quantidade de matéria orgânica presente no efluente. Este cálculo era feito com base na concentração de carbono orgânico total do efluente, sendo então obtido o volume de peróxido necessário para oxidar a matéria orgânica presente nos 2 L de efluente, nas proporções molares $C:H_2O_2$ de 1:1 e 1:2. O peróxido de hidrogênio era todo alimentado no início da reação, no sistema de batelada simples.

As concentrações de ozônio utilizadas foram de 3 a 10 mg de O_3/L . Dividindo-se a concentração de ozônio pelo volume de efluente utilizado no reator (2 L) e multiplicando-se pela vazão de gás alimentada (1 L/min) obteve-se a faixa de dosagem de ozônio aplicada, especificamente de 1,5 a 5 mg/L.min.

A vazão de gás utilizada e o volume de efluente adicionado ao reator foram os mesmos para todos os ensaios, variando-se apenas a concentração de ozônio da fase gasosa. Para os ensaios na ausência de ozônio (radiação UV) foi utilizado nitrogênio como gás de arraste. A escolha das condições experimentais foi baseada no trabalho de SOUZA (2010).

A Tabela 4.2 apresenta um resumo das condições experimentais empregadas no estudo.

Tabela 4.2 Condições experimentais utilizadas nos ensaios (vazão de gás de 1 L/min e volume de efluente de 2 L)

Processo	[O ₃] (mg/L)	Lâmpadas UV-C (W)	Proporção molar C:H ₂ O ₂	Tempo de reação (min)
O ₃	3, 6 e 10	15, 55 e 95	-	60
UV	-	15, 55 e 95	-	60
O ₃ /UV	3, 6 e 10	15, 55 e 95	-	60 e 180
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	6	55	1:1 e 1:2	180

Os parâmetros analisados durante os ensaios de oxidação foram pH, condutividade, amônia, COT e ABS₂₅₄. Após a seleção da melhor condição de operação, o efluente tratado era então encaminhado para a etapa de osmose inversa.

4.3.2 Etapa de Osmose Inversa (OI)

Após o tratamento do efluente pela oxidação avançada o mesmo era encaminhado para a etapa de osmose inversa visando reduzir a concentração de sais do efluente, possibilitando seu reúso em torres de resfriamento ou para geração de vapor em caldeiras de alta pressão, por exemplo.

Antes da introdução no sistema de osmose inversa, o efluente tratado teve seu SDI determinado em uma unidade presente no laboratório com o intuito de avaliar o potencial incrustante do efluente na membrana de osmose inversa. A Figura 4.7 elucida o esquema utilizado nesta etapa do estudo.

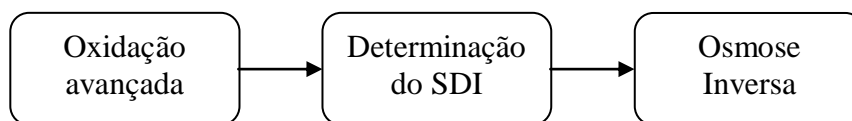


Figura 4.7 Esquema representativo para a etapa de osmose inversa

Os tópicos a seguir abordarão a descrição das unidades de osmose inversa e índice de densidade de sedimento além das condições experimentais empregadas nos testes realizados.

4.3.2.1 Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)

Como mencionado anteriormente, um dos maiores problemas encontrados na operação de unidades de osmose inversa é o controle das incrustações na membrana. De modo a avaliar o potencial incrustante do efluente foi feita a análise do Índice de Densidade de Sedimentos (SDI).

A unidade é composta de uma bomba diafragma de marca FLOJET, capaz de imprimir vazões de 13,2 a 18,9 L/min e pressão máxima de 45 psi (3,1 bar) segundo dados do fornecedor, regulador de vazão, célula de permeação contendo membrana de acetato de celulose de 0,45 μm , acumulador de pressão para suavizar oscilações na pressão, manômetro e válvula reguladora de pressão. Toda a unidade foi desenvolvida baseando-se na norma ASTM D4189-95, reaprovada em 2002 e que regulamenta a determinação do SDI para águas de poço, águas filtradas ou amostras de efluentes clarificados. A Figura 4.8 ilustra a unidade utilizada nos testes de SDI.



Figura 4.8 Unidade de Índice de Densidade de Sedimentos

O Índice de Densidade de Sedimentos consiste na determinação do tempo necessário para filtração de um determinado volume de amostra através de uma membrana de 0,45 μm . Após um intervalo de tempo estipulado (geralmente 5, 10 ou 15 minutos) mede-se novamente o tempo requerido para a coleta do mesmo volume de

amostra. A diferença entre os tempos de filtração indica a presença de incrustações na membrana, geradas através da deposição de sedimentos na superfície da mesma.

4.3.2.1.1 Procedimento para determinação do SDI

Antes da inserção da amostra, água mili-Q foi bombeada pelo sistema de modo a remover quaisquer partículas incrustadas. Após o dreno da mesma, era inserido 750 ml de amostra em um tanque de armazenamento acoplado atrás da unidade. Através do regulador de vazão a bomba era acionada em uma vazão determinada e regulava-se a pressão em 30 psi (2,1 bar) através da válvula reguladora. Quando a pressão atingia a pressão de 30 psi começava-se a coleta de um volume fixo de efluente (geralmente 200 ml). 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 era recirculada para o tanque de alimentação durante todo o experimento, assim como o permeado. O SDI é então calculado através da Equação 4.1:

$$SDI = \frac{100 \times \left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right)}{t_t} \quad (4.1)$$

Sendo:

t_i – tempo necessário para coletar o volume determinado de permeado

t_f – tempo necessário para coletar o mesmo volume de permeado após t_i minutos

t_t – intervalo total de tempo transcorrido até a medição do t_f (geralmente 15 minutos – SDI₁₅)

4.3.2.2 Unidade de Osmose Inversa

Visando adequar o efluente aos parâmetros requeridos ao reúso, fez-se uso de uma unidade de osmose inversa em escala bancada.

A unidade de osmose inversa disponível no laboratório opera da seguinte forma: uma bomba de diafragma de marca Hydra-cell (atinge pressões de até 70 bar, segundo o fabricante) bombeia o efluente de um tanque de armazenamento de polipropileno com 10 litros de capacidade até a célula de permeação. A célula de permeação é de aço AISI 316 e comporta uma membrana de osmose inversa do tipo plana. Dependendo do teste

de permeação realizado, as vazões de permeado e concentrado são recirculadas para o tanque de alimentação, salvo quando necessário a coleta de amostras para análises experimentais. A Figura 4.9 ilustra o sistema de osmose inversa utilizado nos experimentos.

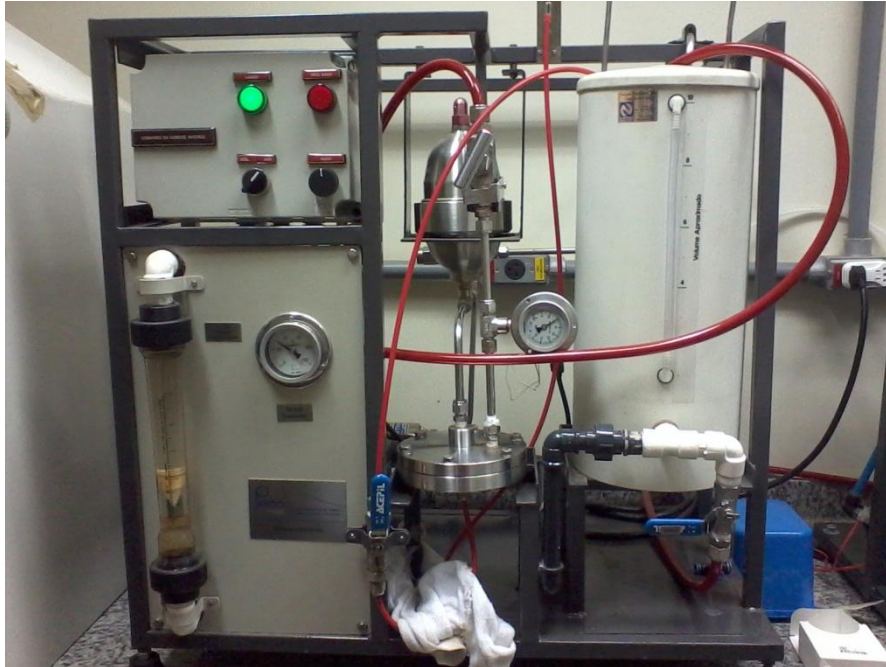


Figura 4.9 Unidade de osmose inversa em escala bancada disponível no laboratório

O sistema possui ainda 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 Figura 4.10 mostra um esquema representativo da unidade de osmose inversa.

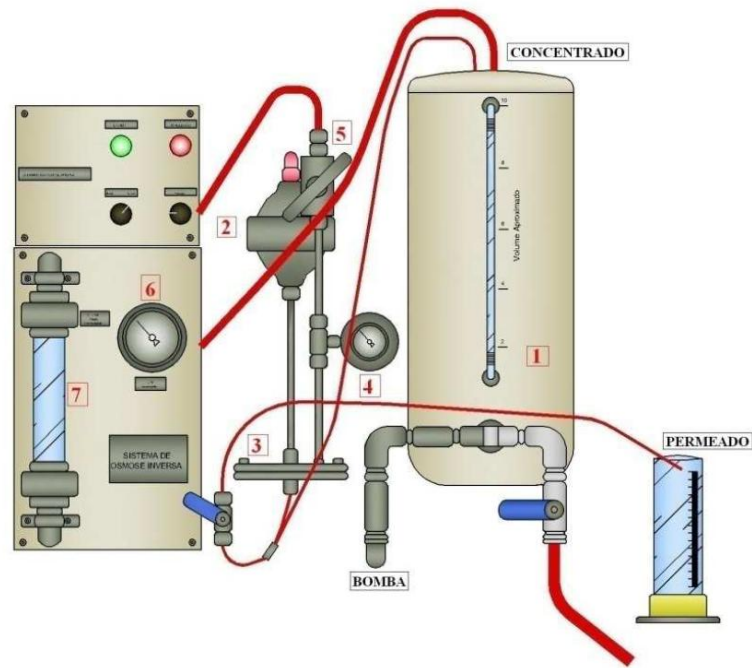


Figura 4.10 Esquema representativo da unidade de osmose inversa: 1 – Tanque de alimentação, 2 – Acumulador de pressão, 3 – Célula de permeação, 4 – Manômetro, 5 – Válvula de controle da pressão, 6 – Termômetro, 7 - Rotâmetro

4.3.2.2.1 Características da Membrana utilizada

A membrana utilizada durante todos os testes de permeação foi a Filmtec BW30-2540 fabricada pela Dow. De acordo com o fabricante, a membrana apresenta as características apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Especificações da membrana Filmtec BW30-2540

Especificações	Valores
Tipo de membrana	Poliamida
Temperatura máxima de operação	45 °C
Pressão máxima de operação	41 bar
Vazão de alimentação máxima	1,4 m ³ /h
Faixa de pH para operação contínua	2 – 11
SDI de alimentação máximo	SDI 5
Tolerância ao cloro livre	< 0,1 ppm
Rejeição salina	99,5 %

4.3.2.2.2 Condições Operacionais e Testes Realizados para a Etapa de OI

O principal parâmetro operacional avaliado durante os ensaios de osmose inversa foi a pressão de operação. Baseado no trabalho de DIAS (2011) foram escolhidas duas pressões de operação: 25 bar e 30 bar. Além da pressão foram investigados graus de recuperação de até 25%. Foi feita a medição do fluxo de permeado em intervalos regulares durante todos os ensaios. O volume de efluente utilizado foi de 4 L.

Antes de todos os ensaios era feita a compactação da membrana de osmose inversa através da permeação de água mili-Q na pressão operacional, 25 ou 30 bar, até a estabilização do fluxo de permeado. Após a compactação, a água ultrapura era drenada do sistema e o efluente tratado pela etapa de oxidação era adicionado no tanque de alimentação.

4.3.2.2.3 Teste de Permeação

Foram realizados testes de permeação nas pressões de 25 e 30 bar com os seguintes graus de recuperação: 0, 5, 10, 15, 20 e 25 %. Como dito anteriormente, utilizou-se 4 L de efluente tratado por processo oxidativo e o permeado era recolhido em uma proveta de 1 L, sendo recirculado para o tanque de alimentação apenas a corrente de concentrado. O grau de recuperação (GR) era determinado através do volume de permeado recolhido, vide Equação 4.2.

$$GR(\%) = \frac{V_P}{V_A} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo:

V_P – volume de permeado recolhido na proveta

V_A – volume total de efluente alimentado

Os parâmetros analisados durante os testes de permeação foram pH, condutividade, COT e amônia, sendo analisadas a alimentação, a corrente de permeado e a corrente de concentrado.

A partir destes resultados de permeação verificou-se a possibilidade de reúso do efluente em torres de resfriamento e caldeiras de alta pressão para geração de vapor.

4.3.2.2.4 Teste de Permeação de Longa Duração

Apesar de tratado previamente por uma etapa de oxidação avançada, o efluente ainda pode apresentar microorganismos presentes em sua composição já que o mesmo é proveniente de etapa biológica em sua cadeia de tratamento (unidade de Biodisco). Estes microorganismos podem causar a formação de bioincrustações na membrana de osmose inversa, impactando negativamente no fluxo de permeado e na seletividade da membrana de osmose inversa.

Por este motivo, foi feito um teste de permeação de longa duração de 150 horas de modo a avaliar a tendência de formação de bioincrustações na membrana de osmose. Durante o teste, é 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 do biofilme. No teste de permeação de longa duração foi utilizada a serpentina do equipamento de modo a manter resfriada a temperatura do efluente (abaixo de 40°C). As condições

As condições operacionais foram as mesmas do teste de permeação normal, utilizando-se as pressões de 25 e 30 bar com um volume de efluente de 4 L. As correntes de permeado e concentrado eram recirculadas para o tanque de alimentação.

4.3.2.2.5 Microscopia de Epifluorescência

Foi feita a análise de microscopia de epifluorescência do biofilme formado na membrana de osmose inversa de modo a avaliar a presença de bactérias vivas e mortas qualitativamente. O kit BacLight L 7012 LIVE/DEAD da Molecular Probe Inc. foi utilizado. Após a adição dos corantes presentes no kit as células bacterianas vivas apresentam coloração verde e as células bacterianas mortas apresentam coloração vermelha.

A membrana de osmose inversa foi cortada em quadrados de 1 cm de lado e dispostas em lâminas. Adicionou-se os reagentes SYTO 9 e iodeto de propídeo em quantidades iguais, como informado no protocolo experimental do kit. As amostras ficaram em ambiente com ausência de luz por 15 minutos e, após esta etapa, as lâminas foram levadas para análise em microscópio, de marca Zeiss Axioplan 2, equipado com sistema de fluorescência, permitindo a visualização das células viáveis e não viáveis presentes na membrana de osmose inversa.

4.4 Metodologia Analítica

A seguir serão descritas as metodologias analíticas seguidas para a determinação dos diversos parâmetros utilizados ao longo do trabalho.

4.4.1 Absorbância no comprimento de onda de 254 nm (ABS_{254})

A absorbância no comprimento de onda de 254 nm é um indicativo da presença de duplas e triplas ligações fornecendo, portanto, uma medida do grau de aromaticidade da amostra (RATPUKDI *et al.*, 2010; GONG *et al.*, 2008). Um decréscimo no valor de ABS_{254} sugere a ruptura das ligações e degradação dos compostos, podendo indicar uma mudança na natureza do efluente.

A ABS_{254} foi medida num espectrofotômetro UV Shimadzu, modelo UV-Mini 1240, utilizando-se cubetas de quartzo de 2 ml de volume com comprimento de caminho ótico de 1 cm.

4.4.2 Amônia (NH_3)

A determinação da amônia nos ensaios realizados foi feita utilizando o reagente de Nessler. Em um tubo de ensaio Hach eram adicionados 5 ml de amostra e 0,1 ml do reagente de Nessler, homogeneizando-se a amostra em seguida. A reação química entre o nitrogênio amoniacal e o reagente de Nessler (iodeto de mercúrio e potássio) conferiam a solução uma leve coloração amarelada. A reação química se processava durante 15 minutos com a amostra em temperatura ambiente e, em seguida, era feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 425 nm em um espectrofotômetro de marca Hach, modelo DR/2000. O branco era feito utilizando-se água mili-Q e o valor de amônia era obtido através da conversão da absorbância em concentração utilizando-se curvas de calibração realizadas com solução padrão de cloreto de amônio (NH_4Cl).

Em algumas remessas o efluente industrial apresentou alta concentração de amônia sendo necessária a diluição da amostra em até 20 vezes. As análises foram realizadas em duplicada.

A concentração de amônia é expressa em mg/L e este procedimento segue o método 4500 C (APHA, 1992).

4.4.3 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 concentração de COT é obtida através da subtração do carbono total (CT) presente na amostra pelo carbono inorgânico (CI).

Para a determinação do CT o equipamento faz 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 que estão solubilizados na amostra e sua determinação ocorre através da acidificação da amostra com ácido fosfórico 25%. O carbono presente nos carbonatos e bicarbonatos é então convertido em CO₂ sendo o mesmo, após agitação ou utilizando-se ar sintético como gás de arraste, quantificado pelo detector infravermelho.

A determinação do COT das amostras utilizadas no estudo foi obtida em um analisador de COT da marca Shimadzu, modelo TOC-V. O equipamento possui limite de detecção de COT na faixa de 0 – 1000 mg/L, segundo dados do fabricante. 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.

A concentração de carbono total é expressa em mg de C/L e este procedimento segue o método 5310 B (APHA, 2005).

4.4.4 Cloreto (Cl⁻)

O método utilizado para a determinação da concentração dos íons Cl⁻ em solução foi o método titulométrico conhecido como Método de Mohr. A titulação dos íons cloreto foi realizada utilizando-se solução padronizada de AgNO₃ na presença de cromato de potássio (K₂CrO₄) como indicador. A padronização da solução de AgNO₃ é realizada através da titulação com solução padrão de cloreto de sódio (NaCl) na presença de K₂CrO₄ como indicador. As análises foram realizadas em triplicata.

A concentração dos íons cloreto é expressa em mg de Cl⁻/L e esta metodologia segue o método 4500-Cl⁻B (APHA, 2005).

4.4.5 Condutividade

A condutividade é outro parâmetro muito importante no tratamento de efluentes, principalmente quando se deseja avaliar a possibilidade de reúso para o efluente. Isto porque a condutividade é uma medida dos íons presentes em solução e que, em altas concentrações, podem causar a corrosão de equipamentos e tubulações. Este foi o principal parâmetro escolhido para avaliação da eficiência da etapa de osmose inversa.

A condutividade foi medida em um condutivímetro de marca QUIMIS, modelo Q405-M, com limite de detecção na faixa de 0,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 19,99 mS/cm , segundo dados do fabricante. O condutivímetro era previamente calibrado com solução de NaCl de condutividade de 412 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A condutividade é expressa em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e esta análise está de acordo com o método 2510 (APHA, 2005).

4.4.6 Cor

O teste de cor é feito por comparações visuais com soluções cloroplunitato de cobalto e cloreto de cobalto ou por meio de discos de Helligem, fotometria ou espectrofotometria (DEZOTTI, 2008).

A amostra a ser analisada era disposta em tubos de ensaio Hach e sua absorvância no comprimento de onda de 465 nm obtida em espectrofotômetro de marca Hach, modelo DR/2000.

A cor é expressa em unidades de PtCo.

4.4.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de efluentes domésticos e industriais e um indicador do grau de poluição dos mesmos. A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para a oxidação química da matéria orgânica, biodegradável e não biodegradável, presente no efluente; através da presença de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio fortemente ácido (H_2SO_4).

Para a determinação da DQO do efluente foi adicionada 2 ml de amostra em tubos de ensaio Hach, 1,2 ml de solução digestora e 2,8 ml de solução catalítica,

homogeneizando-se a amostra em seguida. A solução digestora é composta de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) enquanto a solução catalítica é composta de sulfato de prata ($AgSO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). A amostra é então armazenada em placas digestoras (marca Policontrol) aquecidas na temperatura de $150^\circ C$ durante duas horas. Após este tempo a amostra era resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. A leitura da absorvância era feita em um espectrofotômetro de marca Hach, modelo DR/2000, para a leitura da absorvância a 420 nm (DQO de baixa concentração para amostras com DQO menor do que 100 mg/L) ou 600 nm (DQO de alta concentração para amostras com DQO entre 100 e 1000 mg/L). O valor de DQO era obtido através da conversão da absorvância em concentração utilizando-se curvas de calibração realizadas com solução padrão de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$).

O valor da DQO obtido pelo método pode ser influenciado pela presença de íons cloreto. Visando suprimir esta influência é adicionado sulfato de mercúrio, permitindo uma concentração máxima de íons cloreto de 2000 mg/L. A presença de H_2O_2 também influencia a determinação da DQO, reagindo com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em solução e mascarando o resultado verdadeiro (DEZOTTI, 2008).

A DQO é expressa em mg de O_2/L e este procedimento segue o método 5220 C (APHA, 2005).

4.4.8 Determinação da Concentração de Ozônio na Fase Gasosa

A determinação da concentração de ozônio presente na fase gasosa foi realizada através de método iodométrico utilizando-se solução padronizada de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), iodeto de potássio (KI) e indicador amido.

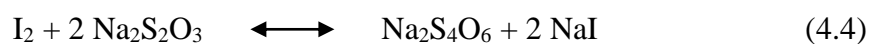
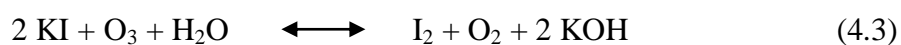
A corrente gasosa contendo ozônio era acoplada a dois reatores em série (Figura 4.11) contendo 200 ml de KI cada, onde borbulhou-se o ozônio por um tempo de 10 minutos. A vazão de gás era de 1 L/min. Após o contato com ozônio a solução de KI assumia uma coloração amarelada. Após o tempo de contato de 10 minutos, o conteúdo dos reatores eram transferidos quantitativamente para dois erlenmeyers onde era adicionado 10 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 N. A amostra era então titulada com solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ até a coloração do iodo quase desaparecer, onde era então adicionado 1 ml de amido (indicador). A amostra assumia uma coloração escura e

titulava-se novamente até o desaparecimento da cor. Este procedimento era realizado para ambos os erlenmeyers e o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto em cada frasco era anotado.



Figura 4.11 Reatores em série utilizados para medição da concentração de O_3 na fase gasosa

Após a titulação com tiosulfato de sódio, as reações representadas pelas Equações 4.2 e 4.3 ocorrem.



Analisando-se as duas reações fica evidente a relação estequiométrica entre o ozônio, o iodo (I_2) gerado pela reação do mesmo com o iodeto de potássio e o tiosulfato de sódio; respectivamente $1\text{O}_3:1\text{I}_2:2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Deste modo a concentração de ozônio pode ser calculada indiretamente através do cálculo da concentração de iodo utilizando-se a Equação 4.5.

$$[\text{O}_3] = [\text{I}_2] = 2 \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2 \times \frac{(A+B) \times C \times 24}{t} \quad (4.5)$$

Sendo:

A – volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ no frasco A em ml

B – volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ no frasco B em ml

C – concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mol/L

t – tempo de contato do ozônio em minutos

A concentração de ozônio na fase gasosa é expressa em mg de O_3 /L e esta metodologia segue o método 2350 E (APHA, 2005).

4.4.9 pH

A análise do pH das amostras foi realizado pelo método potenciométrico através de um medidor de pH da marca Quimis, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. O mesmo equipamento forneceu a temperatura da amostra, expressa em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

4.4.10 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais (SST) são compostos pelos sólidos suspensos voláteis (SSV), representado pelo material particulado orgânico que volatiliza quando a amostra é calcinada à 550°C , e pelos sólidos suspensos fixos (SSF), representado pelo material particulado inorgânico, resistente à calcinação a 550°C .

Uma membrana de borosilicato com diâmetro de poro de $0,45\ \mu\text{m}$ era lavada com água mili-Q por meio de uma bomba de vácuo, depositada em um cadinho de porcelana e levada para secar por 1 hora em uma mufla, marca Pyrotec, a 550°C . Após o tempo na mufla e resfriamento até a temperatura ambiente, o cadinho mais a membrana foram pesados em uma balança analítica de marca Ohaus, modelo AS 200, e obteve-se o peso P_1 .

Em seguida, foi feita a filtração de um volume determinado de amostra na membrana previamente lavada. A escolha do volume de amostra era dependente da quantidade de sólidos em suspensos presentes no efluente. Foram utilizados volumes na faixa de 100 a 300 ml de amostra. Após a filtração, o cadinho e a membrana eram levados a estufa, marca Fabbe-Primar, modelo 219, por um período de 12 horas na

temperatura de 105 °C. Após resfriamento, o cadinho e a membrana eram novamente pesados, obtendo-se o peso P_2 . A concentração de sólidos suspensos totais (SST) era obtida através da subtração do peso P_2 pelo peso P_1 dividido pelo volume de amostra filtrado.

Após esta etapa, o cadinho com a membrana era levado novamente a mufla aquecida a 550 °C por 1 hora. Após resfriamento, a pesagem de cadinho e membrana forneciam o peso P_3 . A concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) era então obtida através da subtração do peso P_3 pelo peso P_2 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).

4.4.11 Turbidez

A turbidez é uma medida do grau de opacidade de uma amostra sendo ocasionada essencialmente por material orgânico e inorgânico em estado coloidal, materiais particulados, microorganismos e algas (DEZOTTI, 2008).

A determinação da turbidez das amostras foi feita pelo método nefelométrico em um turbidímetro de marca PoliControl, modelo AP-2000, calibrado previamente com soluções padrão de formazina

O método nefelométrico consiste na comparação do espalhamento da luz na amostra com o espalhamento em soluções padrão de referência. 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.

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

4.4.12 Cálculo da Eficiência de Remoção

O cálculo da eficiência de remoção dos parâmetros analisados foi estimado através de seus valores finais e iniciais através da Equação 4.6:

$$ER(\%) = \frac{(X_i - X_f)}{X_i} \times 100 \quad (4.6)$$

Sendo:

X_i – valor inicial de determinado parâmetro

X_f – valor final de determinado parâmetro

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo consta de todos os resultados obtidos no estudo contemplando as reações de ozonização, fotólise, O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$, os ensaios de SDI e osmose inversa, além da microscopia de epifluorescência.

5.1 Ensaios de Ozonização

Como mencionado anteriormente, foi utilizado um efluente industrial proveniente da Refinaria Gabriel Passos (REGAP, Petrobras), localizada em Betim, estado de Minas Gerais. Em uma análise primária foram realizados ensaios de ozonização do efluente nas concentrações de ozônio de 3, 6 e 10 mg/L e tempo de reação de 60 minutos. A vazão de gás utilizado foi de 1 L/min e o volume de efluente de 2 L. A Tabela 5.1 sumariza os resultados obtidos após os 60 minutos de reação.

Tabela 5.1 Resultados de ozonização do efluente industrial após 60 minutos de reação

Remoções (%)	3 mg O_3/L	6 mg O_3/L	10 mg O_3/L
COT	5	8	9
ABS ₂₅₄	53	67	66
SUVA	53	64	62

A Figura 5.1 ilustra os resultados obtidos nos ensaios de ozonização.

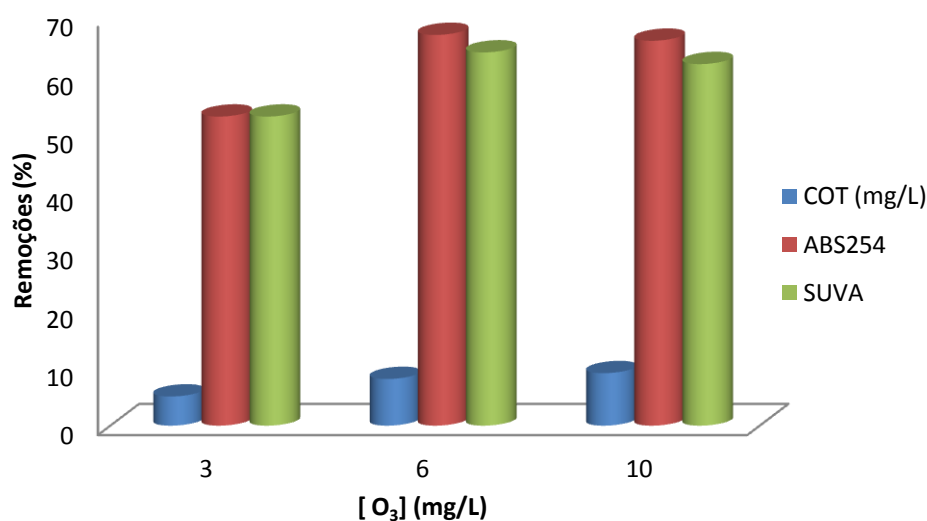


Figura 5.1 Porcentagens de remoção de COT, ABS₂₅₄ e SUVA obtidas pela ozonização do efluente por 60 minutos

O pH e a condutividade do efluente se mantiveram constantes ao longo da reação, na faixa de 6,6 a 7,1 e 1300 a 1460 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Nas condições empregadas no estudo, o processo de ozonização não apresentou boa eficiência na remoção de COT, apresentando baixos valores de remoção. Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois a ozonização raramente leva a mineralização completa dos compostos. Segundo GOTTSHALK *et al.* (2010), um parâmetro operacional importante para a remoção de carbono orgânico é o consumo específico de ozônio $\text{D}(\text{O}_3)^*$, que é a razão entre a quantidade de ozônio consumido e a concentração de COD (ou COT) inicialmente presente. Segundo o autor, a remoção de COT pela mineralização dos compostos demanda um consumo específico de ozônio de mais de 3 g O_3/g COT para que possa atingir uma remoção maior do que 20%. Se todo o ozônio presente na fase gasosa fosse consumido, o consumo específico de ozônio neste trabalho seria de 0,20, 0,45 e 0,66 g O_3/g COT para as concentrações de 3, 6 e 10 mg/L de ozônio, respectivamente.

Provavelmente, uma das causas da baixa remoção de COT se dá pelo fato do ozônio, no pH utilizado, não gerar radicais hidroxila em quantidade apreciável. O ozônio se decompõe em radicais hidroxila em pH básico, acima de 10 (HOIGNÉ & BADER, 1976; DEZOTTI, 2008; LUCAS *et al.*, 2010). Em pH neutro, em torno de 7, cerca de 50% do ozônio dissolvido se decompõe em radicais OH. Assim, o mecanismo de degradação predominante (em pH levemente ácido) nas condições empregadas neste estudo é a reação direta através do ozônio molecular, que devido a sua seletividade não leva a mineralização dos poluentes. A baixa remoção de COT pode ser atribuída a pequena quantidade de radicais OH gerados.

A redução de ABS_{254} e SUVA, no entanto, ficaram acima de 60 %, sugerindo uma mudança nas características do efluente (RATPUKDI *et al.*, 2010; GONG *et al.*, 2008). Isto porque, segundo CHIN *et al.* (1994), SUVA, razão entre a ABS_{254} e o COT, é um indicador do grau de aromaticidade da matéria orgânica do efluente.

Segundo GOTTSHALK *et al.* (2010), a redução da ABS_{254} é consequência do ataque do ozônio às duplas ligações C-C em aromáticos, levando à formação de ácidos alifáticos, cetonas e aldeídos, além de moléculas menores com uma maior hidrofilicidade. Deve-se considerar que estes compostos formados são, em geral, mais biodegradáveis que os seus precursores. Portanto, é razoável afirmar que a ozonização aumentou a biodegradabilidade do efluente.

5.2 Ensaios de Fotólise

Visando avaliar o impacto da intensidade de luz UV sobre a eficiência do processo, neste estudo foram utilizadas lâmpadas UV-C germicidas nas potências de 15, 55 e 95 W. Para os ensaios de fotólise do efluente foi utilizado nitrogênio como gás de arraste (vazão de 1 L/min) e o tempo de reação foi de 60 minutos. O volume de efluente utilizado no reator foi de 2 L. A Tabela 5.2 contém os resultados obtidos apenas pela fotólise do efluente.

Tabela 5.2 Resultados de fotólise do efluente industrial após 60 minutos de reação

Remoções (%)	Lâmpada de 15 W	Lâmpada de 55 W	Lâmpada de 95 W
COT	8	11	6
ABS ₂₅₄	22	26	23
SUVA	18	17	21

A Figura 5.2 mostra as baixas remoções de COT, ABS₂₅₄ e SUVA obtidas pela fotólise do efluente.

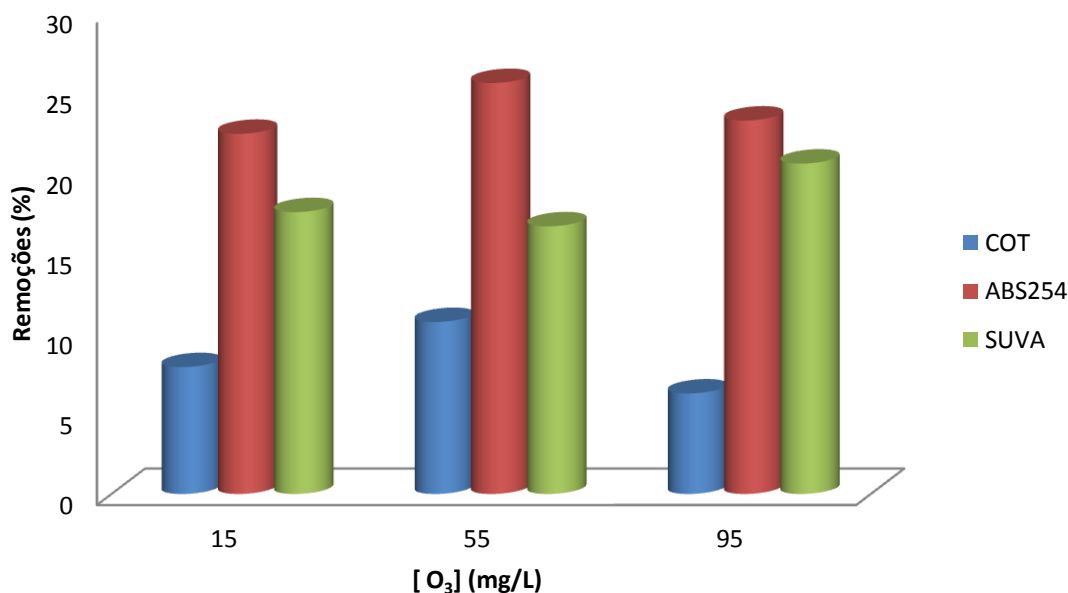


Figura 5.2 Porcentagens de remoção de COT, ABS₂₅₄ e SUVA obtidas pela fotólise do efluente por 60 minutos

De uma maneira geral, quando se utiliza águas residuárias constituída por componentes recalcitrantes, a fotólise não apresenta boa eficiência de remoção (LUCAS

et al., 2010). Isto se deve ao fato de que a grande maioria destes compostos não é fotossensível.

5.3 Processos Oxidativos Avançados - O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV

O acoplamento do processo de ozonização com a radiação ultravioleta (O₃/UV) foi utilizado no trabalho visando uma maior geração de radicais hidroxila que possibilitariam uma maior remoção da matéria orgânica presente no efluente. Como mencionado anteriormente, foram utilizadas concentrações de ozônio de 3, 6 e 10 mg/L (na fase gasosa) e lâmpadas UV-C nas potências de 15, 55 e 95 W.

Os ensaios de O₃/UV foram realizados utilizando-se tempo de reação de 60 minutos, a princípio. Com o intuito de se obter uma maior remoção de COT, foram realizados novos ensaios estendendo-se o tempo de reação para 180 minutos e, em paralelo, adicionando-se peróxido de hidrogênio nas proporções C:H₂O₂ de 1:1 e 1:2. Todos os ensaios foram realizados utilizando-se vazão de gás de 1 L/min e volume de efluente de 2 L, sendo retiradas alíquotas em intervalos regulares de tempo de modo a acompanhar a remoção de matéria orgânica.

5.3.1 Ensaios de O₃/UV para a [O₃] de 3 mg/L

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a concentração de ozônio de 3 mg/L. As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 ilustram as remoções de COT e ABS₂₅₄ ao longo dos 60 minutos de reação.

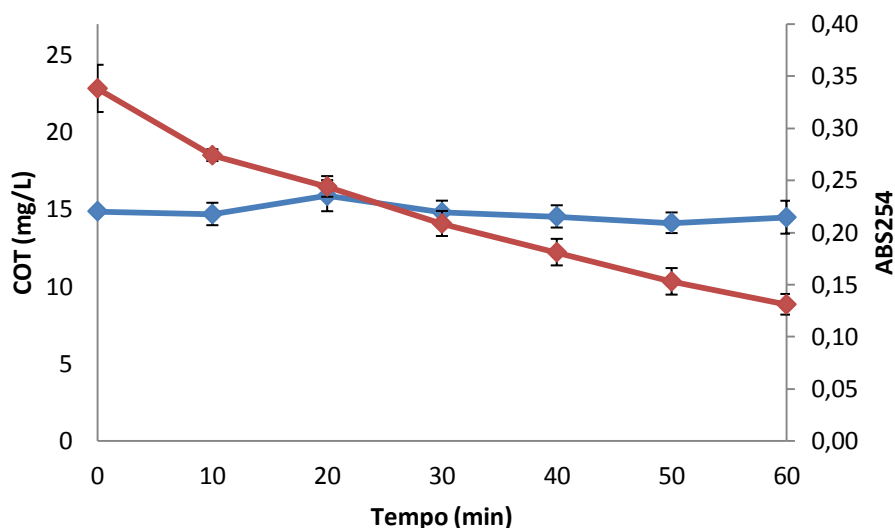


Figura 5.3 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 15 W – [O₃] = 3 mg/L, pH = 6,22, λ = 1201 μS/cm e NH₃ = 1 mg/L (◆) COT (◈) ABS₂₅₄

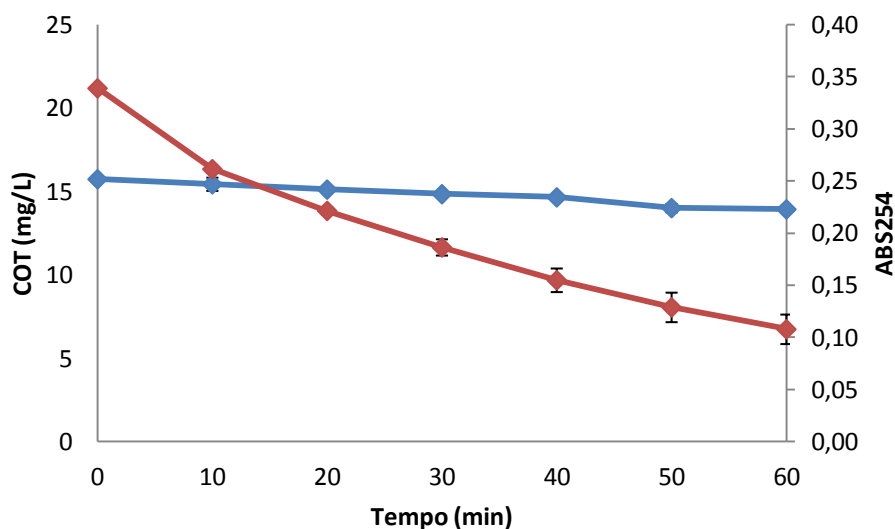


Figura 5.4 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 55 W – [O₃] = 3 mg/L, pH = 7,77, $\lambda = 1711 \mu\text{S}/\text{cm}$ e NH₃ = 15 mg/L (♦) COT (♦) ABS₂₅₄

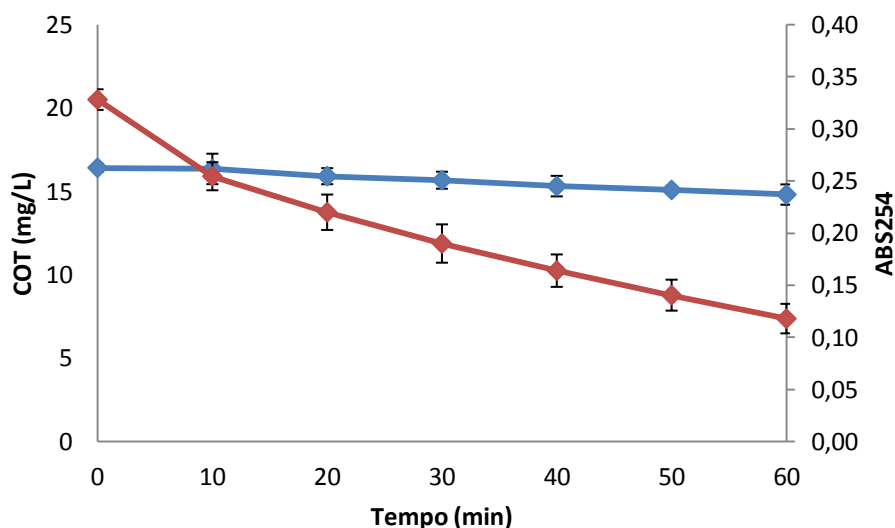


Figura 5.5 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 95 W – [O₃] = 3 mg/L, pH = 7,75, $\lambda = 1774 \mu\text{S}/\text{cm}$ e NH₃ = 15 mg/L (♦) COT (♦) ABS₂₅₄

Como dito anteriormente, os ensaios foram realizados sem qualquer alteração no pH do efluente e, por este motivo, os valores de pH inicial variaram de acordo com as remessas de efluente recebidas, porém se mantendo sempre em torno da neutralidade. A condutividade inicial do efluente apresentou valores de 1201 a 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dependendo da remessa de efluente. O pH do efluente se manteve relativamente constante durante o tempo de reação, o mesmo podendo ser dito sobre a condutividade.

Foi realizado o acompanhamento da concentração de nitrogênio amoniacal durante a reação sendo observado um acréscimo de 2 mg/L no seu valor, ao longo da reação. Este fato pode ser atribuído à liberação de amônia através da quebra de ligações dos compostos nitrogenados presentes no efluente.

A Tabela 5.3 condensa os valores de remoção dos principais parâmetros analisados nesta etapa.

Tabela 5.3 – Remoções dos principais parâmetros na condição de $[O_3] = 3 \text{ mg/L}$ após irradiação por 60 minutos

Remoções (%)	Potência nominal das lâmpadas UV-C		
	15 W	55 W	95 W
Cor	78,0 ± 9	79,9 ± 13,5	90,0 ± 2,0
COT	3,6 ± 0,6	11,5 ± 0,3	10,9 ± 0,8
ABS ₂₅₄	56,3 ± 1,2	68,1 ± 4,2	64,1 ± 3,2
SUVA	56,0 ± 3,0	64,0 ± 4,6	60,1 ± 4,6

Foram obtidas baixas remoções utilizando-se esta concentração de ozônio, para todas as lâmpadas UV-C, sendo estas remoções similares às remoções obtidas quando foi empregado apenas a ozonização, sem a adição de luz ultravioleta. Este fato indica que a adição de luz ultravioleta (mesmo em potências elevadas) não foi capaz de decompor o ozônio em radicais hidroxila, possivelmente devido à baixa concentração de ozônio dissolvido na matriz aquosa. Somando-se isto ao pH do efluente, em torno da neutralidade, pode-se supor que o mecanismo de degradação da matéria orgânica foi novamente predominado pelo ataque direto do ozônio molecular.

5.3.2 Ensaio de O_3/UV para a $[O_3]$ de 6 mg/L

Os resultados obtidos para a concentração de ozônio de 6 mg/L são apresentados nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 e ilustram as remoções de COT e ABS₂₅₄ ao longo dos 60 minutos de reação.

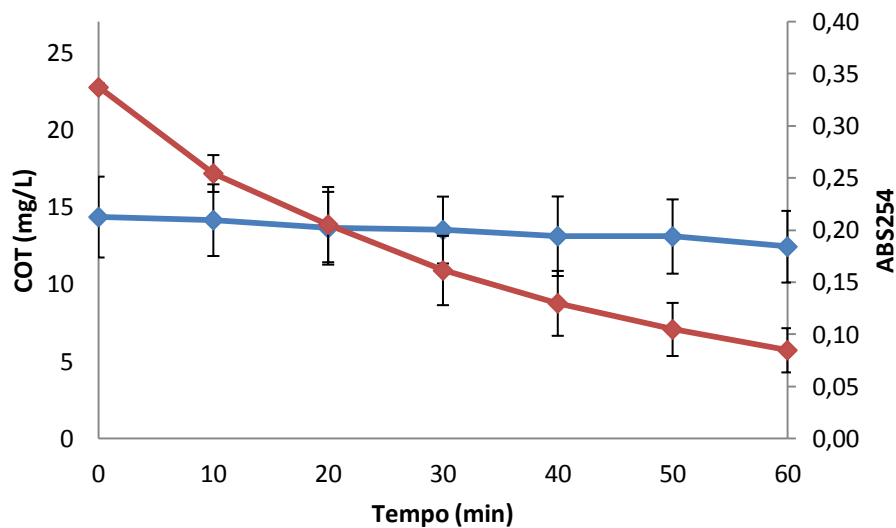


Figura 5.6 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 15 W – [O₃] = 6 mg/L, pH = 7,60, $\lambda = 1110 \mu\text{S}/\text{cm}$ e NH₃ = 0,8 mg/L (♦) COT (♦) ABS₂₅₄

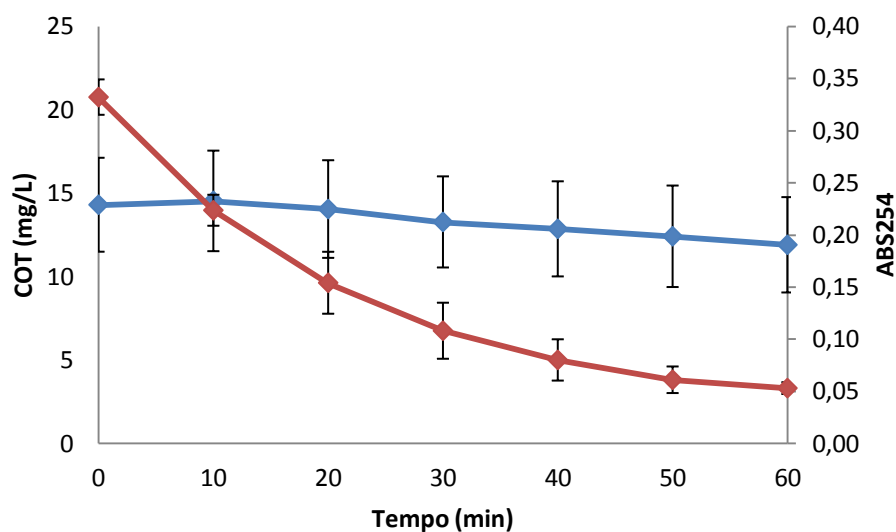


Figura 5.7 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 55 W – [O₃] = 6 mg/L, pH = 6,69 $\lambda = 1161 \mu\text{S}/\text{cm}$ e NH₃ = 0,7 mg/L (♦) COT (♦) ABS₂₅₄

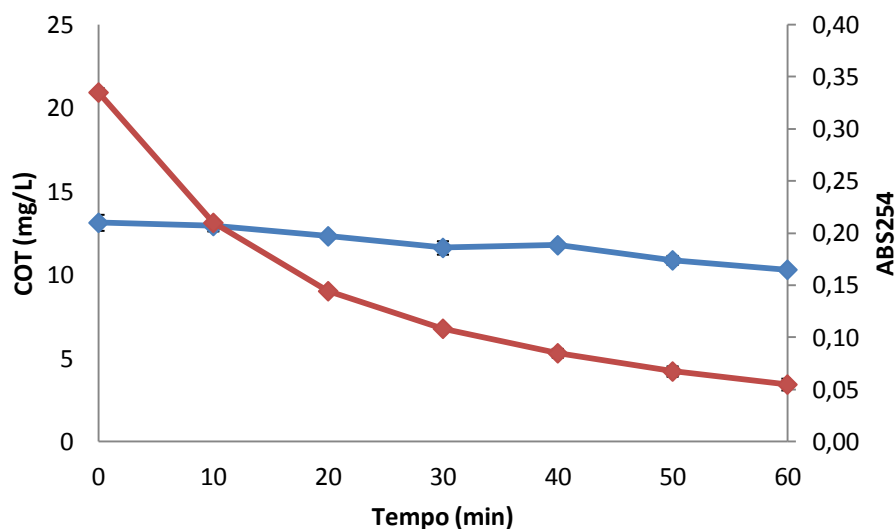


Figura 5.8 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 95 W – [O₃] = 6 mg/L, pH = 7,05, λ = 1103 μ S/cm e NH₃ = 0,8 mg/L (◆) COT (◆) ABS₂₅₄

Para os ensaios com a concentração de 6 mg/L, os valores iniciais de pH se mantiveram em torno da neutralidade em todos os casos e a condutividade do efluente permaneceu em torno de 1100 μ S/cm. Durante os ensaios, novamente o pH e a condutividade se mantiveram relativamente constantes enquanto a concentração de nitrogênio amoniacal apresentou valores maiores após os 60 minutos de reação (cerca de 2 mg/L).

Nos ensaios com as lâmpadas de 15 e 55 W os valores iniciais de COT variaram de 12 a 16 mg/L, aproximadamente, devido à variação do COT do efluente biotratado recebido. Esta pequena alteração está representada pela barra de erros dos respectivos gráficos (Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente) e não influenciou significativamente a remoção de COT. A Tabela 5.4 apresenta os valores de remoção dos parâmetros analisados para esta condição experimental.

Tabela 5.4 – Remoções dos principais parâmetros na condição de [O₃] = 6 mg/L após irradiação por 60 minutos

Remoções (%)	Potência nominal das lâmpadas UV-C		
	15 W	55 W	95 W
Cor	89,0 ± 1,4	93,1 ± 2,0	94,5 ± 4,0
COT	13,4 ± 0,4	18,4 ± 2,7	21,4 ± 2,9
ABS ₂₅₄	74,7 ± 6,6	84,0 ± 2,5	83,6 ± 1,5

SUVA $70,8 \pm 7,5$ $80,7 \pm 2,2$ $79,1 \pm 1,1$

Para esta condição de operação foram obtidas baixas remoções de COT, apresentando um máximo de remoção de 21%, em média, para a lâmpada de 95 W. Foram obtidas boas remoções de cor, ABS₂₅₄ e SUVA, em torno de 90 para o primeiro e 80% para os dois últimos. A boa remoção de ABS₂₅₄ sugere que, embora não consiga mineralizar e remover a matéria orgânica recalcitrante, o processo O₃/UV consegue mudar a natureza da mesma, agindo no sentido de gerar subprodutos menos complexos que podem então ser degradados biologicamente (GONG *et al.*, 2008).

5.3.3 Ensaio de O₃/UV para a [O₃] de 10 mg/L

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a maior concentração de ozônio empregada no estudo, 10 mg/L. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 ilustram as remoções de COT e ABS₂₅₄ ao longo dos 60 minutos de reação.

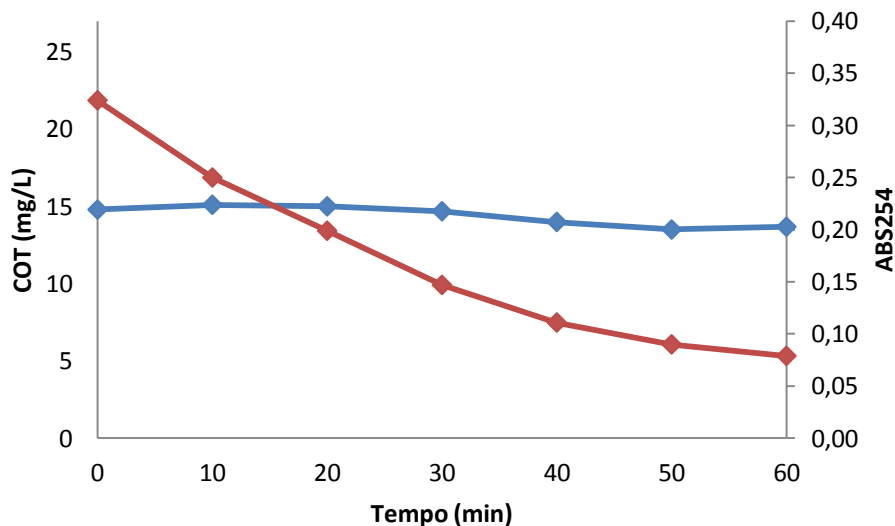


Figura 5.9 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 15 W – [O₃] = 10 mg/L, pH = 7,32, $\lambda = 1934 \mu\text{S}/\text{cm}$ e $\text{NH}_3 = 12 \text{ mg/L}$ (♦) COT (♦) ABS₂₅₄

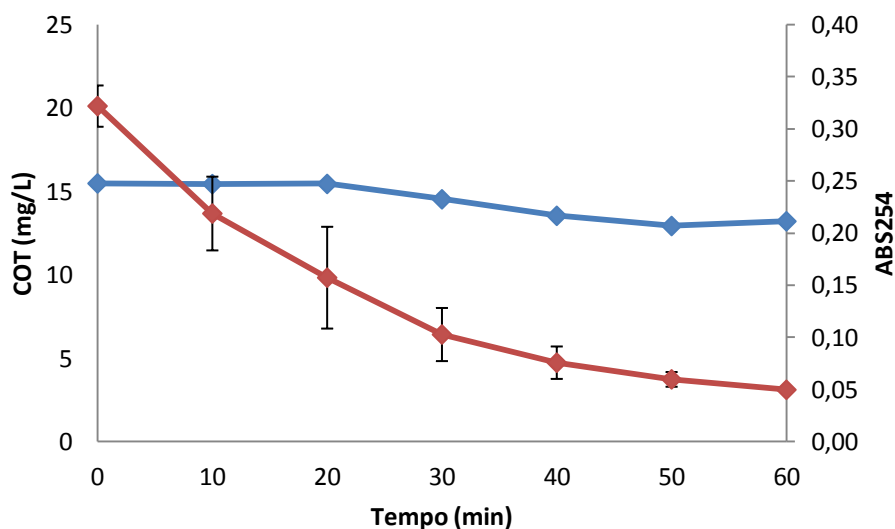


Figura 5.10 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 55 W – [O₃] = 10 mg/L, pH = 7,49, λ = 2003 μ S/cm e NH₃ = 17 mg/L (◆) COT (◆) ABS₂₅₄

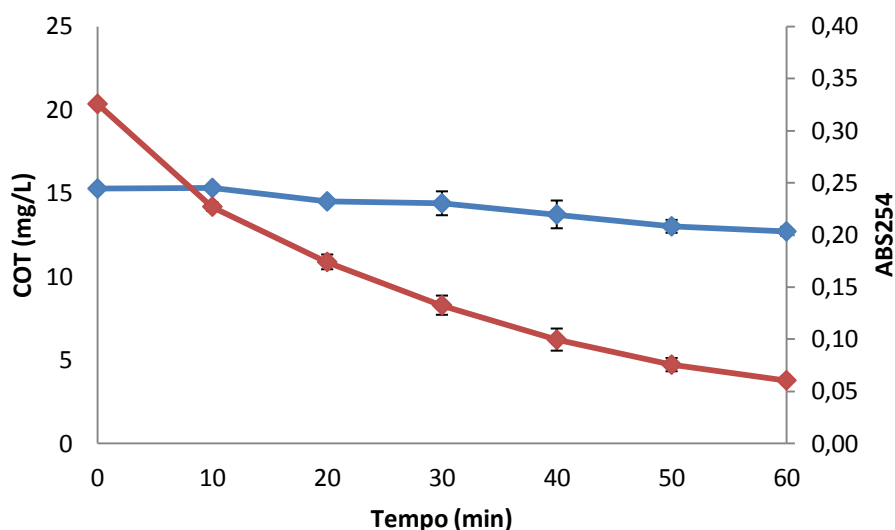


Figura 5.11 Resultados de COT e ABS₂₅₄ para a lâmpada de 95 W – [O₃] = 10 mg/L, pH = 7,27, λ = 1876 μ S/cm e NH₃ = 13 mg/L (◆) COT (◆) ABS₂₅₄

Nos ensaios com a concentração de ozônio de 10 mg/L, os valores iniciais de pH se mantiveram em torno da neutralidade em todos os ensaios e a condutividade do efluente permaneceu em torno de 1900 μ S/cm. Novamente foi observado que os valores de pH e condutividade se mantiveram constantes ao longo do tempo. Do mesmo modo, a concentração de nitrogênio amoniacal novamente apresentou valores maiores (cerca de 2 mg/L) após os 60 minutos de reação.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de remoção obtidos para esta condição experimental.

Tabela 5.5 – Remoções dos principais parâmetros na condição de $[O_3] = 10 \text{ mg/L}$ após irradiação por 60 minutos

Remoções (%)	Potência nominal das lâmpadas UV-C		
	15 W	55 W	95 W
Cor	90,0 ± 1,0	91,7 ± 0,6	93,4 ± 1,5
COT	10,6 ± 0,5	16,5 ± 2,1	17,3 ± 2,1
ABS ₂₅₄	75,6 ± 0,3	84,5 ± 0,1	81,4 ± 1,2
SUVA	73,6 ± 0,2	81,9 ± 0,1	77,7 ± 0,7

Empregando-se uma maior concentração de ozônio (10 mg/L) foram novamente obtidas baixas remoções de COT (17%, em média, para a lâmpada de 95 W). As remoções de cor, ABS₂₅₄ e SUVA, novamente apresentaram remoções acima de 90% para a primeira e 75% para os dois últimos. Os valores de baixa remoção de COT evidenciam o caráter recalcitrante dos compostos presentes na matriz aquosa, que o processo O₃/UV nas condições empregadas não conseguiu remover. Estas condições de baixa concentração de ozônio e pH neutro não são condições otimizadas para a geração dos radicais hidroxila neste processo, o que pode explicar a baixa eficiência do processo. Alguns estudos na literatura podem ser citados, neste sentido.

LI *et al.* (2005) utilizaram as mesmas condições que este trabalho ($[O_3] = 3 \text{ mg/L}$, lâmpada UV de 15 W e pH = 7) no tratamento de um efluente secundário, proveniente de uma estação de tratamento de esgotos, obtendo 20 % de remoção de COD. LUCAS *et al.* (2010) utilizaram o processo O₃/UV para o tratamento de efluente proveniente de uma indústria de vinhos e, mesmo após 300 minutos de reação, obteve remoção de COT de 13 %. Deste modo, o autor afirma que as eficiências e remoções do processo O₃/UV são altamente dependentes do pH.

5.3.4 Efeito da concentração de O₃ na eficiência do processo O₃/UV

Após os testes realizados nas três concentrações de ozônio pode-se avaliar o impacto que a mesma teve na eficiência do processo. As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 ilustram esta influência na remoção de COT para as lâmpadas de 15, 55 e 95 W, respectivamente.

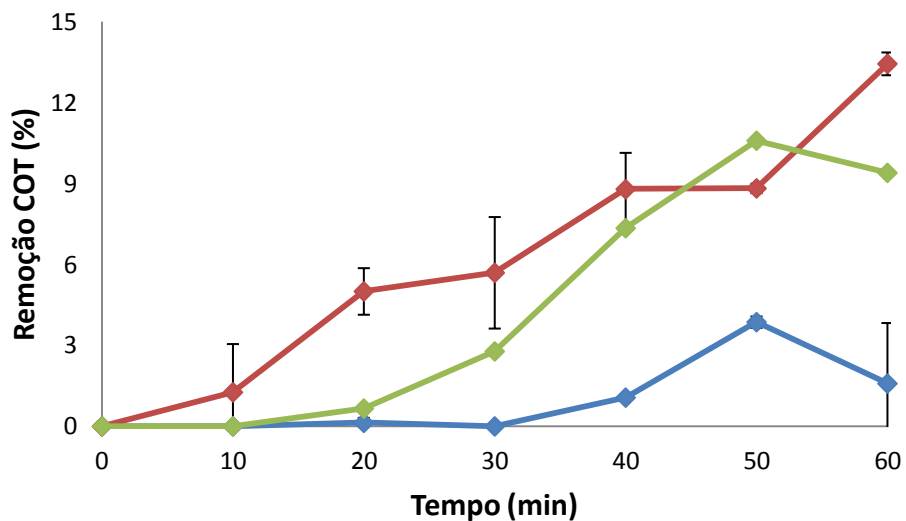


Figura 5.12 Influência da concentração de O₃ na remoção de COT - Lâmpada de 15 W
 (♦) [O₃] = 3 mg/L (♦) [O₃] = 6 mg/L (♦) [O₃] = 10 mg/L

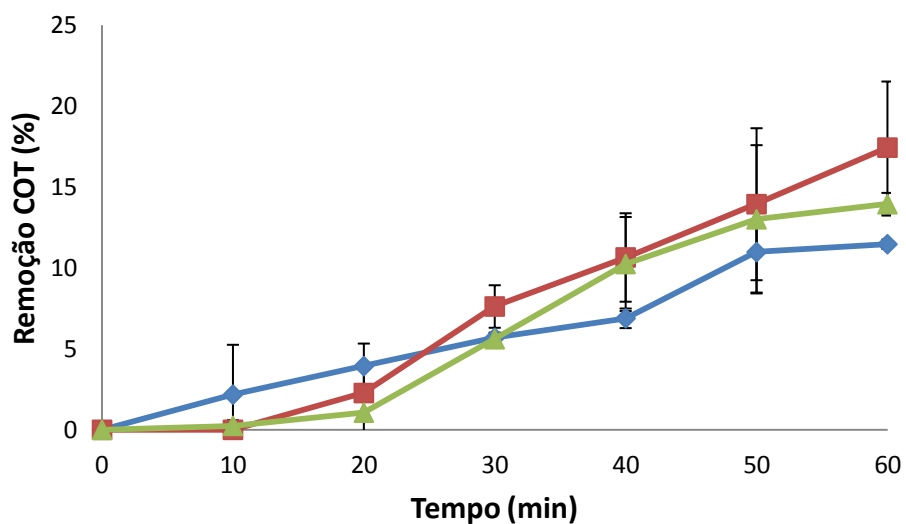


Figura 5.13 Influência da concentração de O₃ na remoção de COT - Lâmpada de 55 W
 (♦) [O₃] = 3 mg/L (♦) [O₃] = 6 mg/L (♦) [O₃] = 10 mg/L

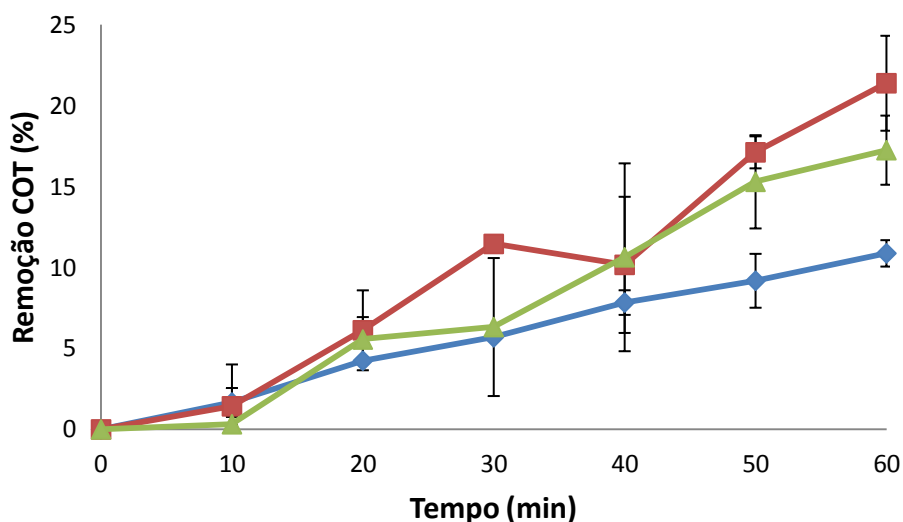


Figura 5.14 Influência da concentração de O₃ na remoção de COT - Lâmpada de 95 W
 (◆) [O₃] = 3 mg/L (◆) [O₃] = 6 mg/L (◆) [O₃] = 10 mg/L

O aumento da concentração de ozônio, nas condições utilizadas neste estudo, teve impacto positivo na remoção de COT, sendo este fato atribuído à maior concentração do ozônio dissolvido na matriz aquosa. No entanto, por se estar trabalhando com concentrações muito baixas de ozônio, é relativamente difícil quantificar este impacto já que as remoções acabam se tornando próximas.

Este aumento de remoção de COT se deve à decomposição do ozônio em radicais hidroxila, favorecido pela utilização de radiação ultravioleta. O mecanismo radicalar se apresenta relevante nas concentrações de 6 e 10 mg/L, enquanto que na concentração de 3 mg/L o mecanismo de reação predominante é via ozônio molecular, como foi mencionado anteriormente.

A concentração de ozônio de 10 mg/L apresentou a mesma remoção de COT que a concentração de 6 mg/L, possivelmente devido a limitações de transferência de massa no reator, impedindo uma maior dissolução de ozônio na matriz aquosa.

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17, por sua vez, ilustram o impacto da concentração de ozônio na redução de ABS₂₅₄ (Lâmpadas de 15, 55 e 95 W, respectivamente).

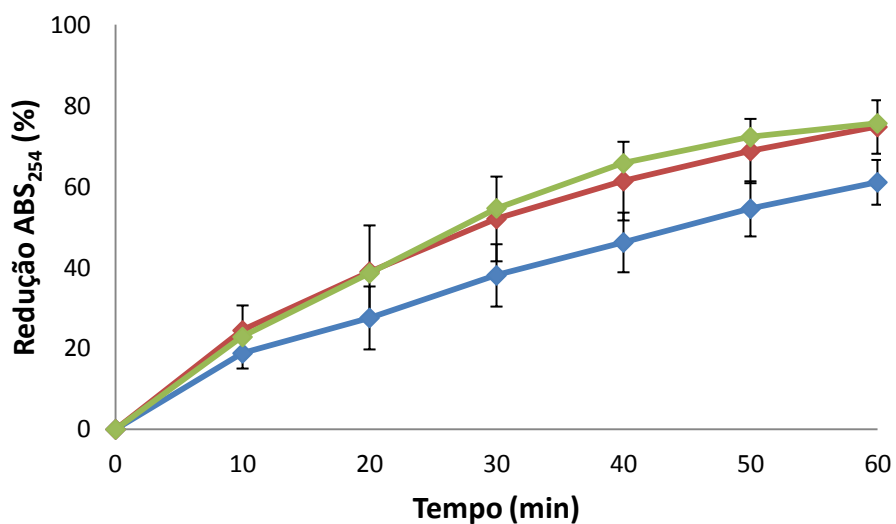


Figura 5.15 Influência da concentração de O₃ na redução de ABS₂₅₄ - Lâmpada de 15 W
 (♦) [O₃] = 3 mg/L (♦) [O₃] = 6 mg/L (♦) [O₃] = 10 mg/L

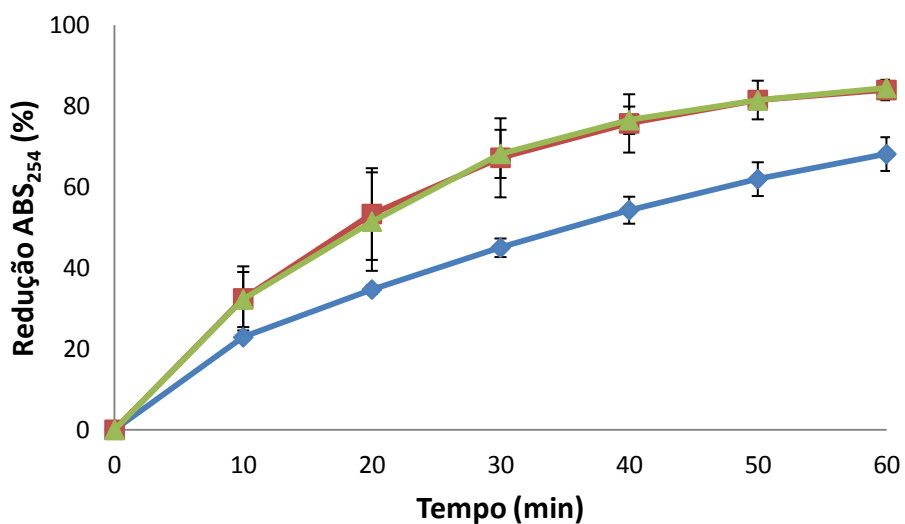


Figura 5.16 Influência da concentração de O₃ na redução de ABS₂₅₄ - Lâmpada de 55 W
 (♦) [O₃] = 3 mg/L (♦) [O₃] = 6 mg/L (♦) [O₃] = 10 mg/L

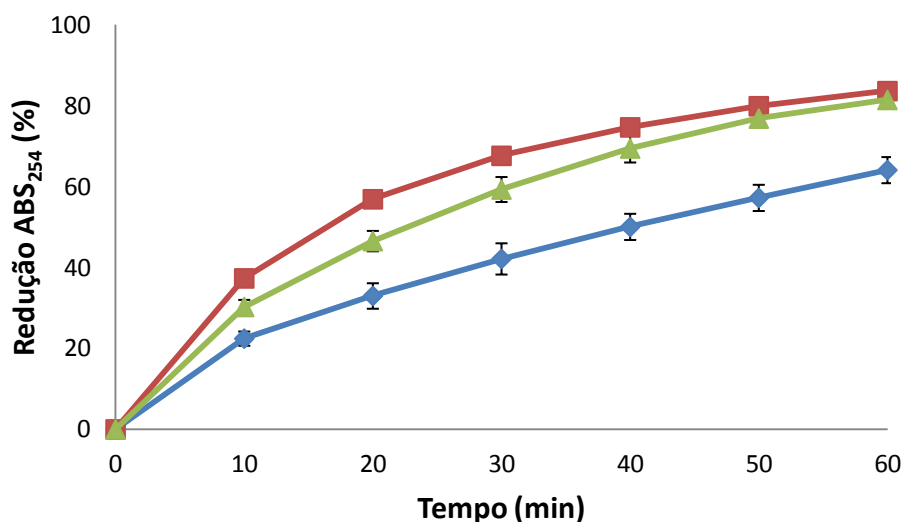


Figura 5.17 Influência da concentração de O₃ na redução de ABS₂₅₄ - Lâmpada de 95 W
 (♦) [O₃] = 3 mg/L (♦) [O₃] = 6 mg/L (♦) [O₃] = 10 mg/L

O aumento da concentração de ozônio, nas condições utilizadas neste estudo, assim como na remoção de COT, teve impacto positivo na redução de ABS₂₅₄, devido ao aumento da concentração do ozônio dissolvido na fase líquida. Como citado anteriormente, provavelmente devido a limitações de transferência de massa no reator fotoquímico, a remoção de ABS₂₅₄ não foi favorecida pela utilização da concentração de ozônio de 10 mg/L.

5.3.5 Efeito da intensidade de luz UV na eficiência do processo O₃/UV

A utilização de lâmpadas UV-C com diferentes potências permitiu a avaliação do efeito que a intensidade da luz UV acarreta na eficiência do processo O₃/UV. As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 representam este efeito na remoção de COT para todas as concentrações de ozônio.

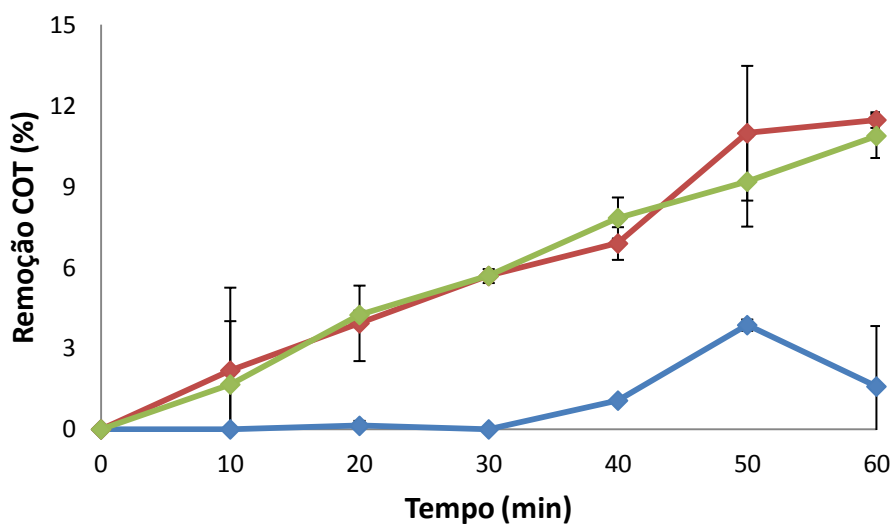


Figura 5.18 Influência da intensidade de luz UV na remoção de COT – [O₃] = 3 mg/L
 (♦) Lâmpada de 15 W (♦) Lâmpada de 55 W (♦) Lâmpada de 95 W

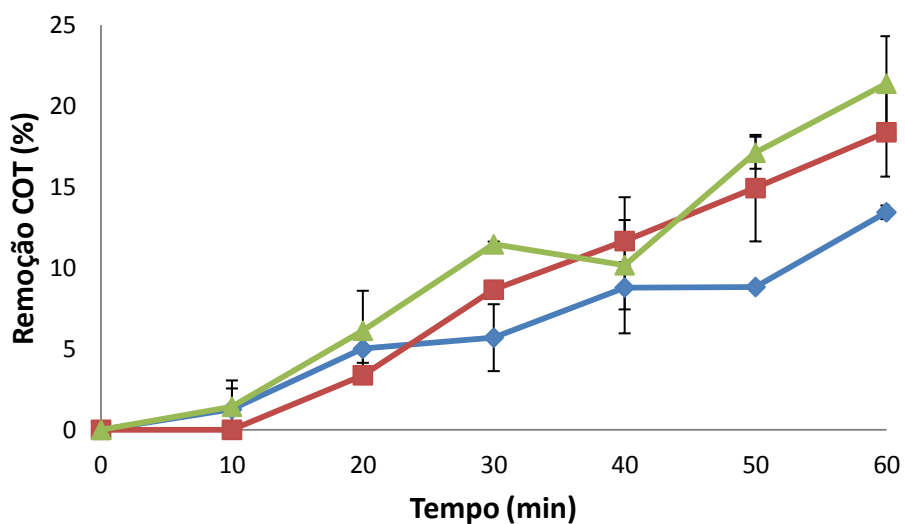


Figura 5.19 Influência da intensidade de luz UV na remoção de COT – [O₃] = 6 mg/L
 (♦) Lâmpada de 15 W (♦) Lâmpada de 55 W (♦) Lâmpada de 95 W

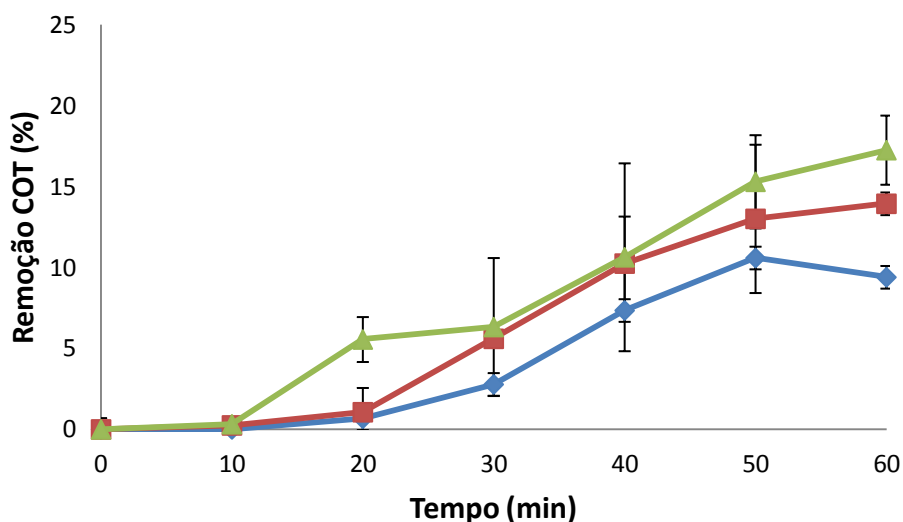


Figura 5.20 Influência da intensidade de luz UV na remoção de COT – $[O_3] = 10 \text{ mg/L}$
 (◆) Lâmpada de 15 W (◆) Lâmpada de 55 W (◆) Lâmpada de 95 W

O aumento da intensidade de luz UV impactou positivamente na remoção de matéria orgânica e, conseqüentemente, na eficiência do processo O_3/UV , como pode ser observado pelas remoções de COT. Esta maior remoção está diretamente atrelada à geração dos radicais hidroxila, que além de possuir maior poder oxidante, são altamente reativos, não apresentando seletividade aos compostos orgânicos.

Isto porque, como citado anteriormente, na condição de concentração de ozônio de 3 mg/L e lâmpada UV-C de 15 W , o mecanismo de degradação da matéria orgânica se dá predominantemente via ozônio molecular, visto que a remoção de COT se assemelha à obtida pelo processo de ozonização. Com isto em mente, pode ser inferido que, ao propiciar o aumento da remoção de COT pela utilização de lâmpada com maior intensidade de luz UV, o mecanismo de degradação via radicais hidroxila passa a ser relevante, atuando na decomposição radicalar do ozônio pela luz ultravioleta.

Observando este fenômeno, pode-se supor que exista uma concentração de ozônio mínima e necessária para que ocorra a geração de radicais hidroxila.

A utilização da lâmpada de 95 W não melhorou a eficiência do processo, apresentando os mesmos valores de remoção de COT que a lâmpada de 55 W . Este fato pode sugerir que, nas condições experimentais utilizadas, esteja ocorrendo um excesso de fótons, já que são empregadas no trabalho baixas concentrações de ozônio.

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam o efeito da intensidade de luz UV sobre a remoção de ABS_{254} :

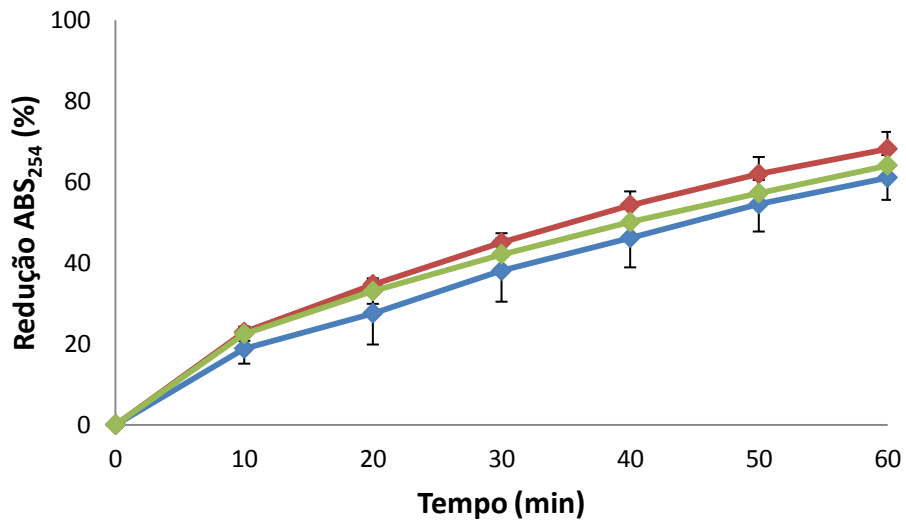


Figura 5.21 Influência da intensidade de luz UV na redução de ABS_{254} – $[O_3] = 3$ mg/L
(◆) Lâmpada de 15 W (◆) Lâmpada de 55 W (◆) Lâmpada de 95 W

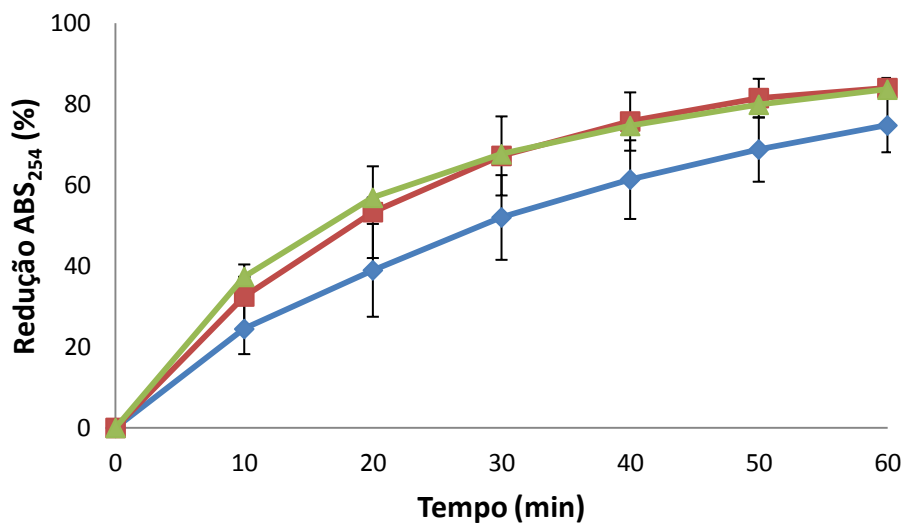


Figura 5.22 Influência da intensidade de luz UV na redução de ABS_{254} – $[O_3] = 6$ mg/L
(◆) Lâmpada de 15 W (◆) Lâmpada de 55 W (◆) Lâmpada de 95 W

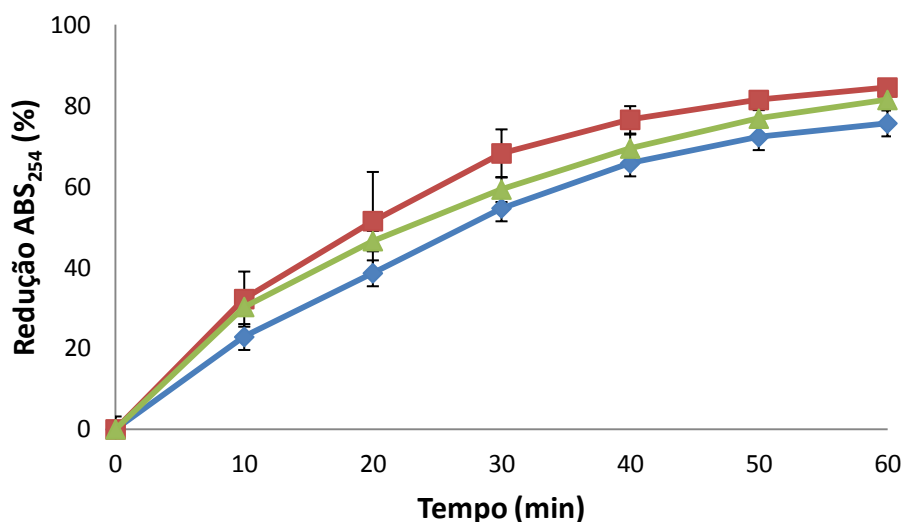


Figura 5.23 Influência da intensidade de luz UV na redução de ABS_{254} – $[O_3] = 10\text{mg/L}$
 (◆) Lâmpada de 15 W (◆) Lâmpada de 55 W (◆) Lâmpada de 95 W

Nas condições empregadas neste trabalho, a intensidade de luz UV não apresentou impacto significativo na redução de ABS_{254} , talvez pelo fato das reduções já apresentarem boa redução para todas as lâmpadas UV-C utilizadas.

5.3.6 Escolha da melhor condição de operação para a etapa de POA

Após a realização de todos os ensaios de O_3/UV , a melhor condição de operação foi selecionada com base na remoção de COT. A Tabela 5.6 concentra todos os resultados obtidos na etapa de oxidação avançada.

Tabela 5.6 – Remoções de Cor, COT, ABS₂₅₄ e SUVA para o processo O₃/UV em diferentes condições de operação após 60 minutos de irradiação

[O ₃] (mg/L)	Potência da Lâmpada UV-C (W)	Eficiência de remoção (%)			
		Cor	COT	ABS ₂₅₄	SUVA
3	15	78,0 ± 9,0	3,6 ± 0,6	56,3 ± 1,2	56,0 ± 3,0
6	15	89,0 ± 1,4	13,4 ± 0,4	74,7 ± 6,6	70,8 ± 7,5
10	15	90,0 ± 1,0	10,6 ± 0,5	75,6 ± 0,3	73,6 ± 0,3
3	55	79,9 ± 13,5	11,5 ± 0,3	68,1 ± 4,2	64,0 ± 4,6
6	55	93,1 ± 2,0	18,4 ± 2,7	84,0 ± 2,7	80,7 ± 2,2
10	55	91,7 ± 0,6	16,5 ± 2,1	84,5 ± 0,1	81,9 ± 0,1
3	95	90,0 ± 2,0	10,9 ± 0,8	64,1 ± 3,2	60,1 ± 4,6
6	95	94,5 ± 4,0	21,4 ± 2,9	83,6 ± 1,5	79,1 ± 1,1
10	95	93,4 ± 1,5	17,3 ± 2,1	81,4 ± 2,1	77,7 ± 0,7

Analisando os resultados pode-se observar que as maiores remoções de COT são obtidas na concentração de 6 mg/L. Concomitantemente, observou-se que a utilização da lâmpada de 95 W não acarretou melhora significativa na remoção de COT quando comparada com a lâmpada de 55 W. Portanto, a condição experimental de 6 mg/L de O₃ com a lâmpada de 55 W foi a condição experimental escolhida para as etapas posteriores pois apresentou a mesma remoção de COT que a lâmpada de 95 W porém com menor gasto energético.

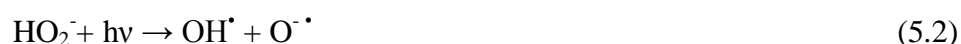
5.3.7 Ensaios complementares – O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV

Como ficou evidenciado, mesmo a melhor condição do processo O₃/UV proporcionou baixa remoção de COT. Portanto, visando-se melhorar a remoção de matéria orgânica e, conseqüentemente diminuir possíveis incrustações na membrana de osmose inversa, foram feitos ensaios complementares empregando-se um tempo de reação de 180 minutos para o processo O₃/UV, além da adição de peróxido de hidrogênio nas proporções C:H₂O₂ de 1:1 e 1:2. A Tabela 5.7 resume os resultados obtidos para os ensaios complementares realizados a partir da melhor condição operacional observada na etapa de O₃/UV.

Tabela 5.7 – Ensaios complementares para a condição experimental de
 $[O_3] = 6 \text{ mg/L}$ e Lâmpada UV-C de 55 W

Processo	Proporção C:H ₂ O ₂	Tempo de reação (min)	Eficiência de remoção (%)	
			COT	ABS ₂₅₄
O ₃ /UV	-	60	18 ± 3	84 ± 3
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	1:1	60	42 ± 1	90 ± 1
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	1:2	60	67 ± 1	92 ± 1
O ₃ /UV	-	180	50 ± 1	90 ± 1
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	1:1	180	68 ± 1	92 ± 1
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	1:2	180	80 ± 2	93 ± 1

A adição de peróxido de hidrogênio ao processo O₃/UV causou grande impacto na remoção de COT, tanto para a proporção C:H₂O₂ de 1:1 quanto para 1:2. Na proporção C:H₂O₂ de 1:1, a adição de H₂O₂ causou um aumento de 133% na remoção de COT, enquanto que a adição de maior quantidade de H₂O₂ (proporção C:H₂O₂ de 1:2) ocasionou aumento de 272% na remoção de COT. Este fato já era esperado, pois a fotólise do H₂O₂ gera mais radicais hidroxila para o sistema, aumentando seu poder oxidativo e contribuindo para a remoção de matéria orgânica (SOUZA, 2010). As reações 5.1, 5.2 e 5.3 são decorrentes da adição de H₂O₂:



Por outro lado, a cinética do processo O₃/UV é bastante favorecida pelo aumento do tempo de reação, como pôde ser observado pela Tabela 5.7. A utilização do tempo de reação de 180 minutos acarretou num aumento de 178% na remoção de COT. Este aumento também já era esperado.

Portanto, a reação de O₃/UV com a adição de H₂O₂ na proporção de C:H₂O₂ de 1:2 e um tempo de reação de 180 minutos proporcionou alta remoção de matéria orgânica (80% de remoção de COT e 93% de remoção de ABS₂₅₄) e um aumento de 515% na eficiência de remoção comparado com o processo O₃/UV realizado com 60

minutos de reação. Estes resultados comprovam que a oxidação via radical OH é muito mais eficiente para este efluente do que a reação via ozônio molecular para a remoção de COT, ainda que pequenas quantidades de peróxido tenham sido adicionadas.

Resultados semelhantes também foram observados por KUSIC *et al.* (2006), POPIEL *et al.* (2008), LUCAS *et al.* (2010), entre outros autores.

5.4 Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)

Os ensaios de Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) foram realizados para os efluentes tratados pela etapa de oxidação avançada e para o efluente biotratado visando avaliar a redução do potencial incrustante do efluente para a utilização na posterior etapa de osmose inversa. O SDI realizado foi o SDI padrão de 15 minutos (SDI₁₅) e os ensaios foram feitos em triplicata.

5.4.1 Ensaios de SDI do efluente biotratado

Foram feitos ensaios com o SDI₁₅ do efluente biotratado, antes do tratamento por oxidação avançada. O SDI₁₅ do efluente ficou na faixa de $5,9 \pm 0,1$ (pH = 7,5 e T = 25 °C) o que caracteriza a necessidade de um pré-tratamento antes da etapa de osmose inversa (MOSSET *et al.*, 2008; DIAS, 2011).

5.4.2 Ensaios de SDI do efluente tratado após o POA

Foram feitas análises de SDI₁₅ dos efluentes tratados pelos processos O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV visando avaliar a redução do SDI em relação ao efluente biotratado. A Tabela 5.8 apresenta os resultados de SDI₁₅ obtidos no estudo.

Tabela 5.8 Resultados de SDI₁₅ do efluente após tratamento oxidativo
(Condição experimental de [O₃] = 6 mg/L e Lâmpada UV-C de 55 W)

Processo	Proporção C:H ₂ O ₂	Tempo de reação (min)	pH	T (°C)	SDI ₁₅
O ₃ /UV	-	180	7,7	25	4,9 ± 0,1
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	1:2	180	8,3	25	5,3 ± 0,1

Os resultados de SDI_{15} obtidos se apresentaram em torno do valor de 5,0, faixa requerida para a utilização em equipamentos como a osmose inversa. A Figura 5.24 representa uma comparação visual entre uma membrana nova e a membrana utilizada no ensaio de SDI.

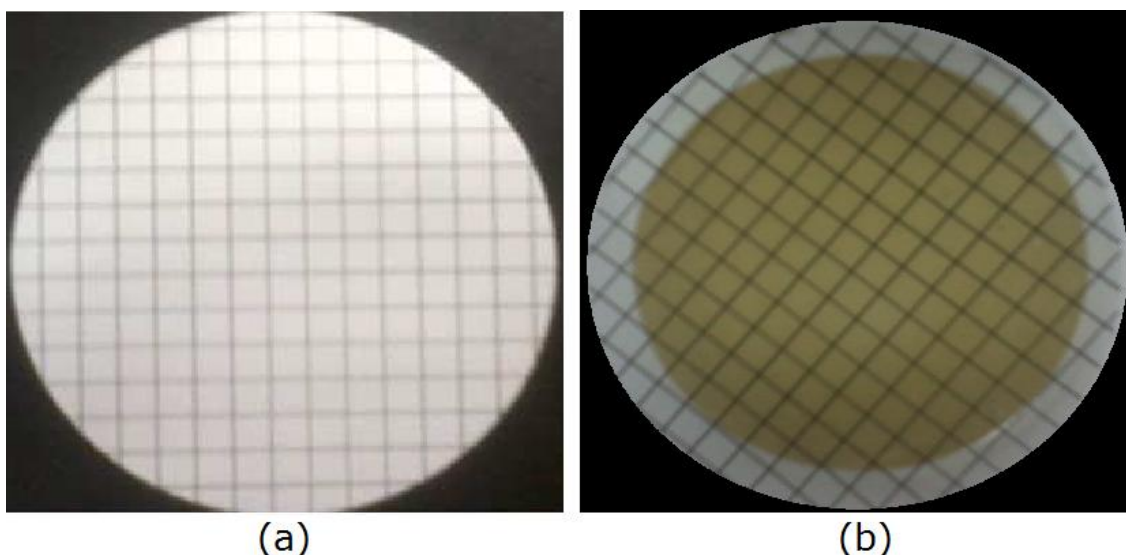


Figura 5.24 Comparação visual entre as membranas após o ensaio de SDI.

(a) membrana nova, (b) membrana após o ensaio de SDI (Adaptado de DIAS, 2011)

A membrana utilizada na Figura 5.24b foi a membrana tratada pelo processo $O_3/H_2O_2/UV$. De acordo com MOSSET *et al.* (2008), a coloração marrom da membrana pode ser proveniente de incrustações de origem orgânica na superfície da membrana polimérica. DIAS (2011) utilizou um efluente de refinaria tratado por processo biológicos (MBBR seguido de filtro lento de areia) obtendo SDI_{15} de 5.

De um modo geral, a matéria orgânica presente em efluentes provenientes de processos biológicos pode ser dividida em frações hidrofóbicas (ácidos húmicos), frações transfílicas e frações hidrofílicas (SCHON *et al.*, 2006). Com isto em mente, a redução do potencial incrustante do efluente, através dos valores de SDI, se dá pela remoção da matéria orgânica ou conversão das frações hidrofóbicas em hidrofílicas, constituídas por compostos de baixa massa molar.

Esta afirmação está relacionada com a redução de SUVA observada ao longo do pré-tratamento com POA, pois, segundo GONG *et al.* (2008), os maiores valores de SUVA são observados em ácidos hidrofóbicos e os menores em compostos hidrofílicos.

5.4.3 Escolha do efluente a ser encaminhado para a etapa de osmose inversa

Como mencionado anteriormente, a condição operacional que proporcionasse maior eficiência de remoção de COT seria escolhida para a etapa de osmose inversa. Além disso, os ensaios de Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) dos efluentes tratados pelo processo oxidativo foram realizados de modo a corroborar esta escolha, indicando o efluente com menor potencial incrustante.

Isto posto, o efluente encaminhado para a etapa de osmose inversa foi o efluente tratado pelo processo $O_3/H_2O_2/UV$ na condição experimental de $[O_3] = 6$ mg/L, lâmpada UV-C de 55 W, proporção C:H₂O₂ de 1:2 e tempo de reação de 180 minutos. O efluente tratado foi encaminhado para esta etapa com uma concentração final de COT de aproximadamente 4 mg/L.

5.5 Osmose Inversa

A seguir serão apresentados os resultados de osmose inversa para o efluente pós-processo oxidativo. Esta etapa de osmose inversa tem o intuito de adequar o efluente aos mais exigentes padrões de reúso industrial através da remoção dos sais dissolvidos e da matéria orgânica presente no efluente.

5.5.1 Ensaios com Grau de Recuperação (R)

Para os ensaios de permeação foram avaliados a pressão de operação e o grau de recuperação no qual o efluente estaria apto para reúso. A pressão de operação foi escolhida com base em informações do fabricante do equipamento, sendo escolhidas as pressões de 25 e 30 bar. Devido a limitações do equipamento não foi possível a avaliar pressões menores. Foram utilizados no estudo graus de recuperação de até 25 % e volume de efluente de 4 L. O valor de grau de recuperação de 25 % é apropriado para sistemas em escala bancada, já que industrialmente pode-se aumentar o grau de recuperação através do acoplamento com outros módulos (DIAS, 2011).

Durante os ensaios foram analisadas as características da alimentação, do permeado e do concentrado, além do fluxo de permeado. Os parâmetros utilizados para a caracterização do efluente foram pH, condutividade, COT e nitrogênio amoniacal. Todos os ensaios de permeação foram realizados em triplicata.

5.5.1.1 Ensaio para a pressão de 25 bar

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a pressão de 25 bar. As Figuras 5.25 e 5.26 ilustram o comportamento da condutividade e do COT, respectivamente, ao longo do ensaio, para as correntes de concentrado e permeado.

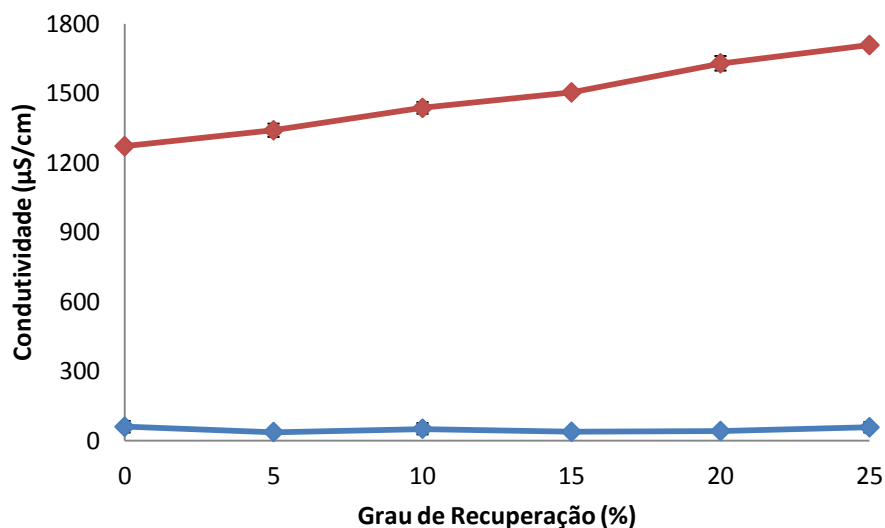


Figura 5.25 Valores de condutividade das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 25 bar (◆) Permeado (◆) Concentrado (Efluente pós-O₃/H₂O₂/UV e irradiação por 180 min)

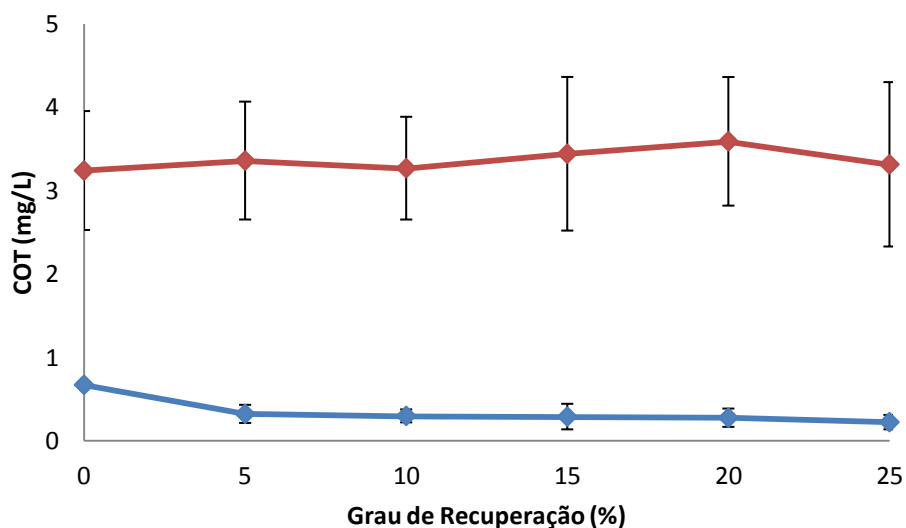


Figura 5.26 Valores de COT das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 25 bar (◆) Permeado (◆) Concentrado (Efluente pós-O₃/H₂O₂/UV e irradiação por 180 min)

Pelos gráficos pode-se evidenciar a eficiência da etapa de osmose inversa, que apresentou remoções de 95 % de COT e condutividade. A remoção de nitrogênio amoniacal foi de 73 %. Os valores de remoção são para um grau de recuperação de 25 %. O fluxo de permeado se manteve em torno de $95 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, não apresentando queda significativa durante a realização do ensaio.

As características da alimentação, do permeado e do concentrado estão resumidas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Características da alimentação, permeado e concentrado para o ensaio de osmose inversa – $P = 25 \text{ bar}$ e $R = 25\%$ com efluente pós- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e irradiação por 180 minutos

	pH	λ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	COT (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)
Alimentação	$7,2 \pm 0,5$	1314 ± 152	$4,1 \pm 0,3$	$1,04 \pm 0,09$
Permeado ($R = 25\%$)	$6,0 \pm 0,7$	58 ± 23	$0,2 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,01$
Concentrado ($R = 25\%$)	$7,6 \pm 0,1$	1707 ± 1	$3,3 \pm 1,0$	$0,49 \pm 0,02$

5.5.1.2 Ensaio para a pressão de 30 bar

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a pressão de 30 bar. O acompanhamento da condutividade e do COT, respectivamente, durante o ensaio, para as correntes de concentrado e permeado estão ilustrados nas Figuras 5.27 e 5.28.

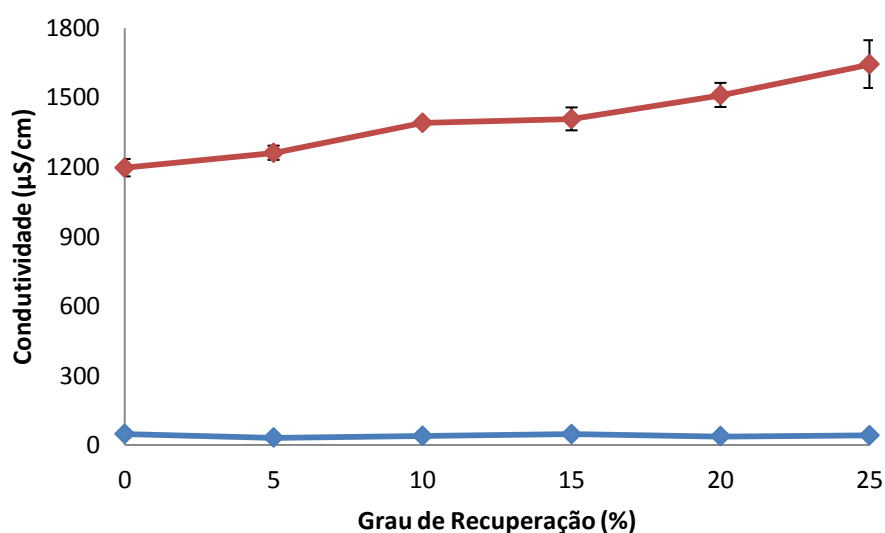


Figura 5.27 Valores de condutividade das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para $P = 30 \text{ bar}$ (◆) Permeado (◆) Concentrado (Efluente pós- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e irradiação por 180 min)

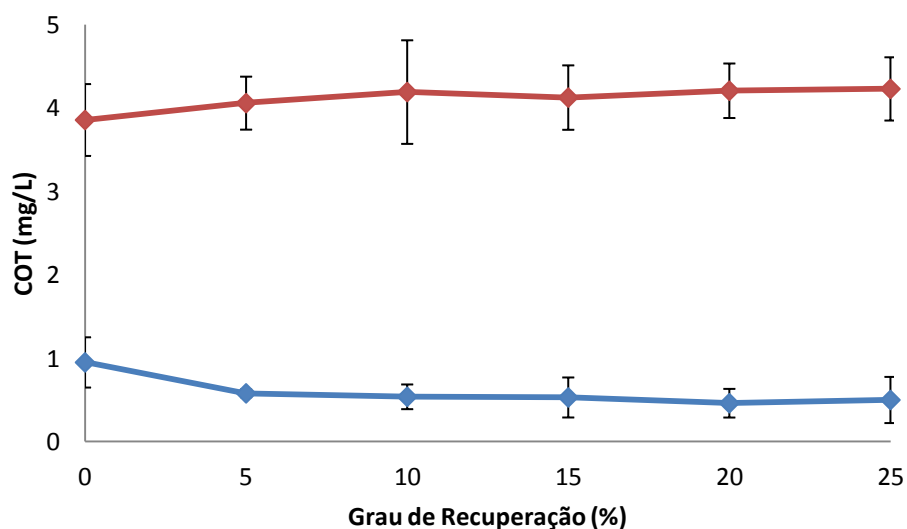


Figura 5.28 Valores de COT das correntes de concentrado e permeado ao longo do ensaio de OI para P = 30 bar (◆) Permeado (◆) Concentrado (Efluente pós-O₃/H₂O₂/UV e irradiação por 180 min)

Nos ensaios com a pressão de 30 bar, as eficiências de remoção foram de 96 % de remoção de condutividade e 88 % de remoção de COT, com remoção de 77 % de remoção NH₄⁺, valores estes para o grau de recuperação de 25 %. Novamente o fluxo de permeado se manteve relativamente constante em torno de 96 L h⁻¹ m⁻².

A Tabela 5.10 apresenta as características das correntes de alimentação, permeado e concentrado para o ensaio na pressão de operação de 30 bar.

Tabela 5.10 – Características da alimentação, permeado e concentrado para o ensaio de osmose inversa – P = 30 bar e R = 25% com efluente pós-O₃/H₂O₂/UV e irradiação por 180 minutos

	pH	λ (μS/cm)	COT (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
Alimentação	7,5 ± 0,1	1184 ± 15	4,0 ± 0,3	0,52 ± 0,17
Permeado (R = 25%)	7,9 ± 0,1	42 ± 8	0,5 ± 0,3	0,12 ± 0,05
Concentrado (R = 25%)	7,7 ± 0,1	1643 ± 103	4,2 ± 0,4	0,37 ± 0,09

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

Os testes de permeação da etapa de osmose inversa possibilitaram a redução da condutividade do efluente em mais de 95%. O grau de recuperação de 25 % não foi

suficiente para acarretar queda na qualidade do permeado, nas condições estudadas, como pôde ser observado. A redução da pressão de 30 bar para 25 bar também não teve impacto significativo na qualidade do permeado, como mostrado nas Figuras 5.29 e 5.30.

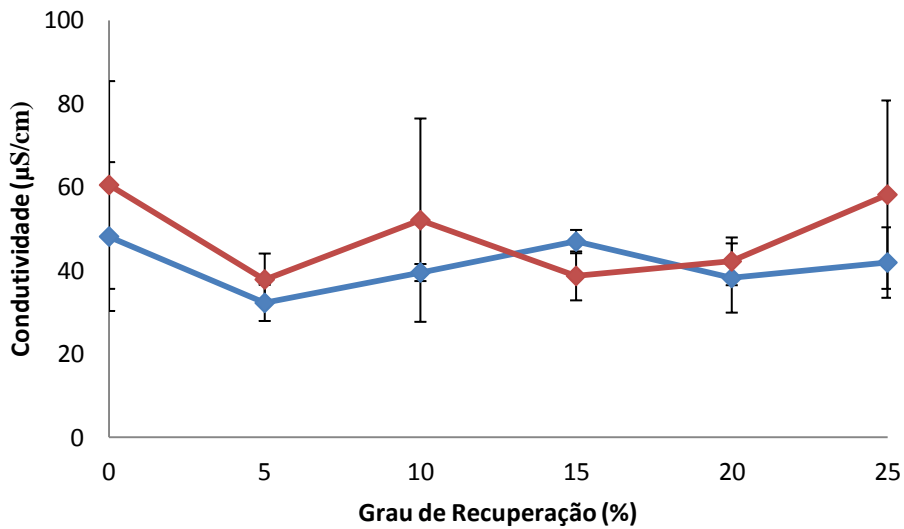


Figura 5.29 Valores de condutividade da corrente de permeado para os ensaios de permeação (♦) P = 30 bar (♦) P = 25 bar (Efluente pós-O₃/H₂O₂/UV e irradiação por 180 min)

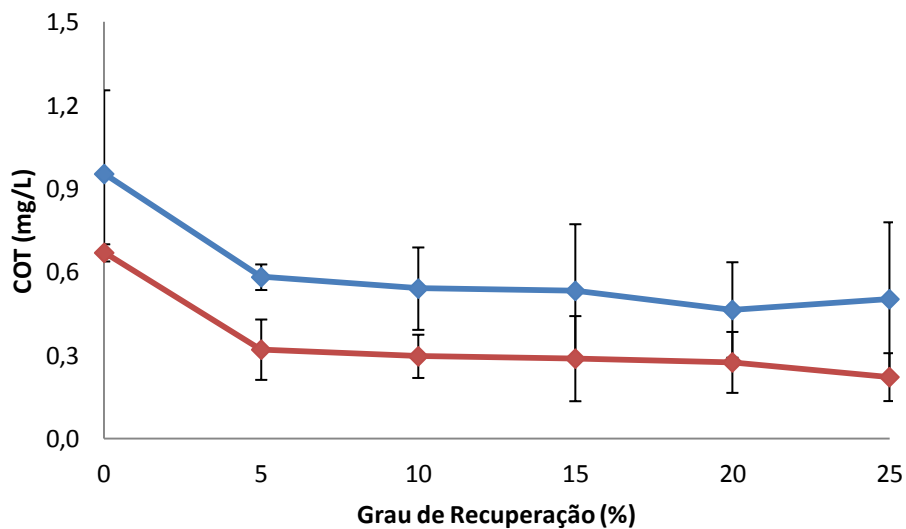


Figura 5.30 Valores de COT da corrente de permeado para os ensaios de permeação (♦) P = 30 bar (♦) P = 25 bar (Efluente pós-O₃/H₂O₂/UV e irradiação por 180 min)

Após a etapa de osmose inversa, as características do efluente gerado foram analisadas visando sua possibilidade de adequação aos padrões requeridos para o reúso industrial. A Tabela 5.11 apresenta o padrão de qualidade necessário para o reúso em torres de resfriamento e para geração de vapor em caldeiras, unidades que, juntas, são responsáveis por mais de 70 % do consumo de água em refinarias.

Tabela 5.11 Parâmetros requeridos para o reúso de águas em torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de DIAS, 2011)

Parâmetro	Torre de Resfriamento	Caldeira Baixa Pressão (< 10 bar)	Caldeira Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira Alta Pressão (> 50 bar)
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	12.000	4.000	600-1.000	60
Turbidez (UNT)	50	-	-	-
pH	6,9-9,0	7,0-10,0	8,2-10,0	8,2-9,0
Sólidos dissolvidos	500	700	500	200
SST	100	10	5	0,5
DQO	75	5	5	1
NH_4^+	20	1	1	1

* Parâmetros na unidade de mg/l, salvo quando mencionado

Analisando os parâmetros de qualidade do permeado ficou evidenciado que a etapa de osmose inversa forneceu efluente apto para reúso nas condições mais exigentes, como caldeiras de alta pressão, como mostrado pela Tabela 5.12:

Tabela 5.12 Comparação entre os parâmetros de qualidade do efluente gerado através do acoplamento POA-OI e os requeridos para o reúso em caldeiras de alta pressão

Parâmetro	Efluente biotratado	Efluente após etapa de POA	Efluente após etapa de OI	Caldeira de Alta Pressão
pH	6,73-7,61	7,3-8,2	7,9 \pm 0,1	8,2-9,0
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1127-1953	1368-1463	42 \pm 8	60
Turbidez (UNT)	0,02-0,26	-	-	-
DQO (mg/L)	39-81	-	-	1
COT (mg/L)	12,2-16,6	3,2-4,8	0,5 \pm 0,3	-
ABS_{254}	0,33-0,39	0,026-0,030	-	-
Amônia (mg/L)	1-17	3-17	0,12 \pm 0,05	1
SST (mg/L)	7-57	-	-	0,5

Vale ressaltar que o concentrado da osmose apresentava características que permitiam seu descarte em corpos receptores.

5.5.3 Teste de Permeação de Longa Duração

Testes contínuos de permeação foram realizados de modo a avaliar a tendência da membrana para formação de biofilme. Os testes de longa duração consistiram na permeação do efluente de modo contínuo por 150 horas, anotando-se o fluxo de permeado de tempos em tempos.

Foram realizados testes de permeação de longa duração para o efluente tratado pelos processos O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$, na pressão de 30 bar. O fluxo de permeado está representado na Figura 5.31.

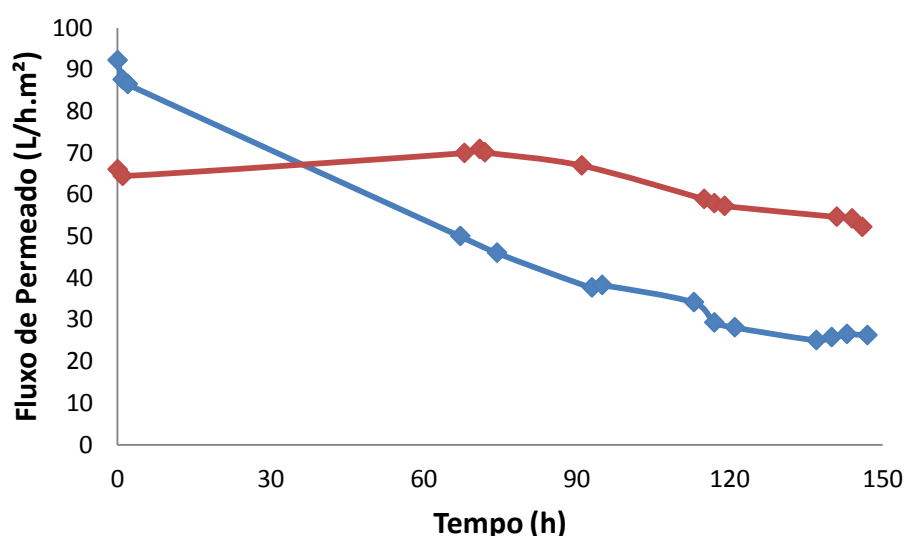


Figura 5.31 Avaliação da queda do fluxo de permeado durante teste de permeação de longa duração (◆) O_3/UV e (◆) $O_3/H_2O_2/UV$

O processo O_3/UV , apesar da boa remoção de matéria orgânica, não foi capaz de evitar a formação de biofilme na membrana de osmose inversa, apresentando acentuada queda no fluxo de permeado após 150 horas. Este resultado, no entanto, está de acordo com o que obteve DIAS (2011), que empregou processos biológicos para tratar um efluente de refinaria e apresentou queda de fluxo de permeado semelhante a encontrada pelo processo O_3/UV .

O processo $O_3/H_2O_2/UV$, no entanto, não apresentou queda acentuada do fluxo de permeado, corroborando os resultados de remoção de matéria orgânica. A Tabela

5.13 apresenta um resumo dos valores de queda de fluxo de permeado, enquanto a Figura 5.32 apresenta o aspecto visual da membrana após o teste de permeação de longa duração com o efluente do processo O₃/H₂O₂/UV.

Tabela 5.13 – Valores de fluxo de permeado após o teste de permeação de 150 h.

Processo	Fluxo Inicial (L h ⁻¹ m ⁻²)	Fluxo Final (L h ⁻¹ m ⁻²)	Queda do fluxo (%)
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	66	52	21
O ₃ /UV	92	26	71

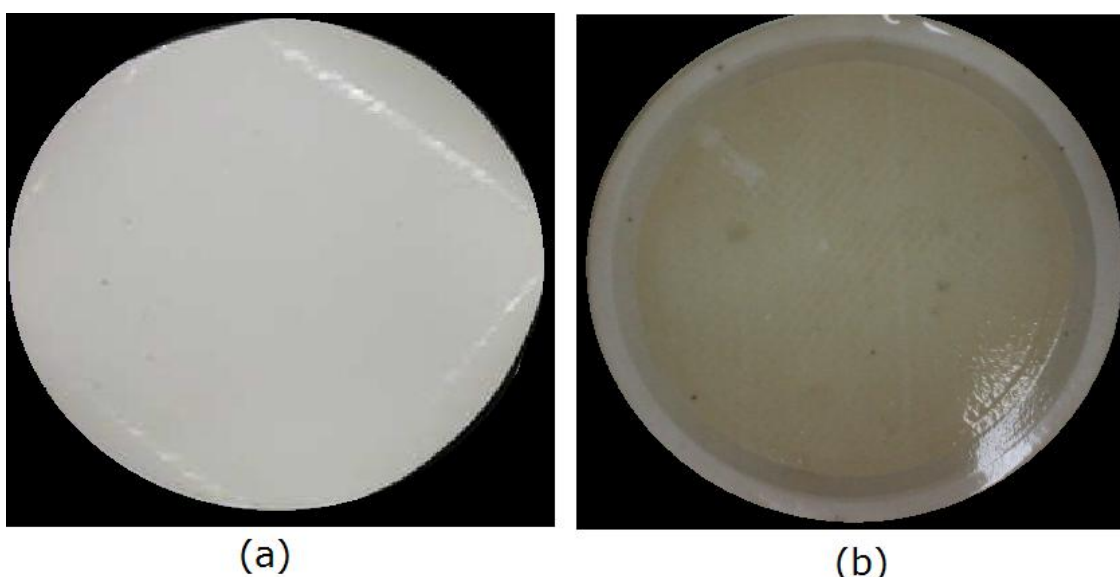


Figura 5.32 Ilustração visual da membrana de OI após o teste de permeação de longa duração: (a) Membrana limpa (b) Membrana após permeação com efluente pós-O₃/H₂O₂/UV

5.5.4 Microscopia de Epifluorescência

Foi feita a microscopia de epifluorescência das membranas após os ensaios de osmose inversa de modo a analisar as células viáveis, formadoras de biofilme. Nestes ensaios, as células vivas ficam coradas de verde e as células mortas, de vermelho.

Foi realizada a microscopia de epifluorescência do efluente biotratado e do efluente pré-tratado pelo processo O₃/H₂O₂/UV (Figura 5.33):

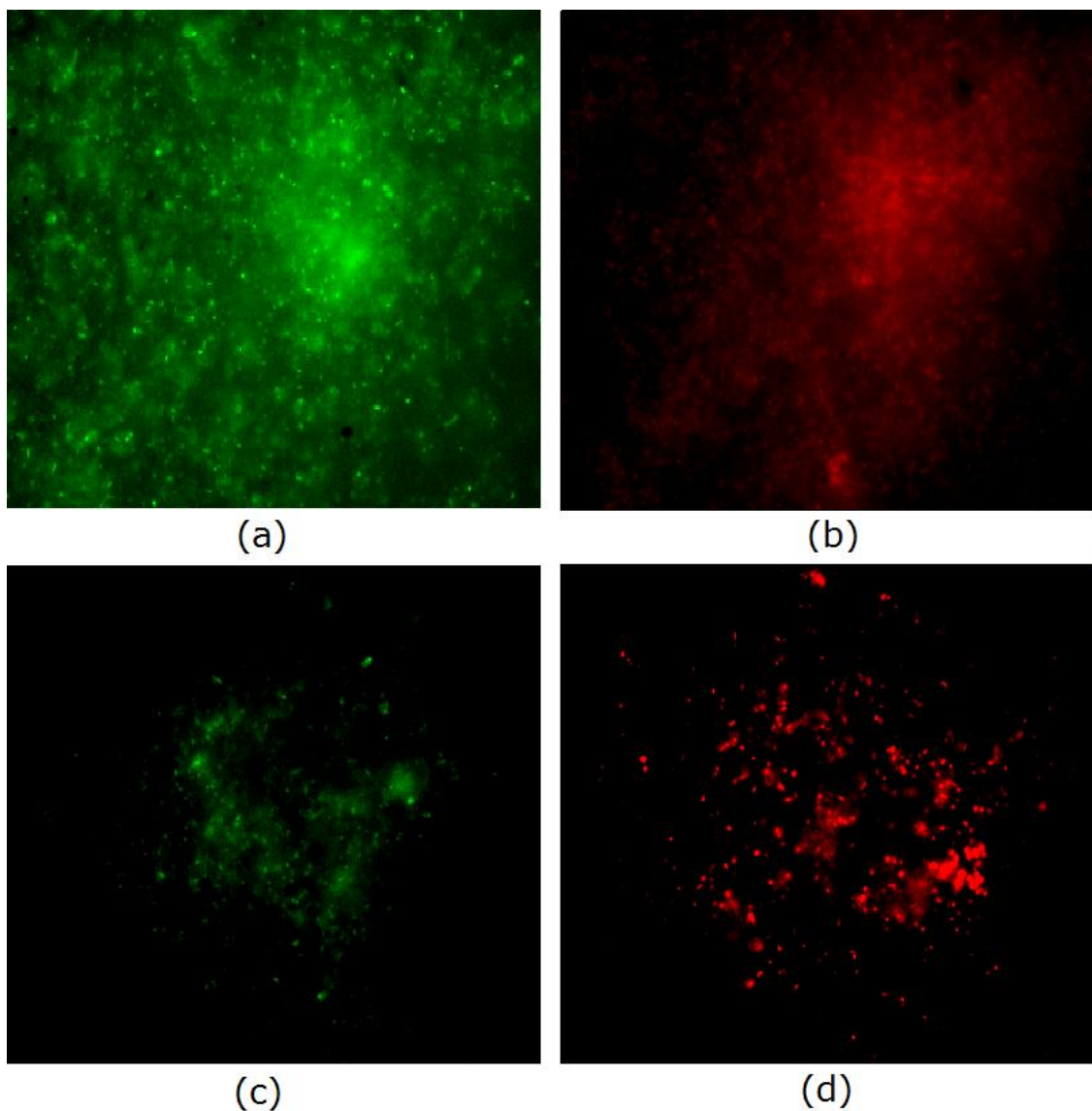


Figura 5.33 Análise de microscopia de epifluorescência das membranas: (a) e (b) Efluente biotratado; (c) e (d) Efluente pós-processo $O_3/H_2O_2/UV$

Pode-se observar que mesmo o efluente pré-tratado por POA apresentou a formação de biofilme. No entanto, a presença de microorganismos foi menor na membrana tratada pelo processo $O_3/H_2O_2/UV$, comprovando a eficiência do pré-tratamento. Ao compararem-se as Figuras 5.33c e 5.33d pode-se observar que houve maior presença de células mortas do que vivas na membrana após o tratamento oxidativo. Tal conclusão não pode ser feita para a membrana após o efluente biotratado.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho, juntamente com sugestões a serem consideradas em trabalhos futuros.

6.1 Ensaios com Processos Oxidativos Avançados

Os ensaios de ozonização não apresentaram remoção de matéria orgânica significativa. No entanto, a redução de ABS_{254} sugere uma modificação da natureza do efluente, possivelmente gerando compostos biodegradáveis.

A utilização de radiação ultravioleta acoplada com o ozônio comprovou o efeito sinérgico do processo O_3/UV , elevando as remoções de todos os parâmetros analisados. A eficiência de remoção de COT, no entanto, apresentou valores baixos, para as condições de oxidação empregadas, indicando que não foi possível obter a mineralização dos compostos presentes no efluente. Com esses resultados, pode-se concluir que a oxidação pelo radical OH^\bullet foi muito mais efetiva que a oxidação pelo ozônio. Esta afirmação foi suportada pelos resultados obtidos quando se adicionou peróxido de hidrogênio no meio reacional.

Foi observado um pequeno aumento do pH do efluente durante os ensaios oxidativos, possivelmente devido ao aumento da concentração de amônia gerada pela reação do ozônio com os compostos nitrogenados presentes. A condutividade se manteve constante ao longo dos ensaios.

Os melhores resultados de remoção de COT foram obtidos para o processo O_3/UV com concentração de ozônio de 6 mg/L e lâmpada de 55 W. A adição de H_2O_2 na proporção molar C: H_2O_2 de 1:2 aumentou consideravelmente a eficiência do processo, caracterizando esta como a condição escolhida para a etapa de osmose inversa.

6.2 Ensaios de Osmose Inversa

A análise do Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) do efluente tratado pelos processos O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$ apresentou valores dentro da faixa aceitável para operação em equipamentos de osmose inversa. O valor de SDI do efluente biotratado se

apresentou fora desta faixa, caracterizando a necessidade da etapa de oxidação avançada.

O teste de Índice de Densidade de Sedimentos não foi conclusivo visto que o resultado obtido pelo teste de permeação de longa duração do efluente pós-processo $O_3/H_2O_2/UV$ não foi refletido pelo valor de SDI_{15} .

Foi observada queda do fluxo de permeado durante os ensaios de osmose inversa, indicando a formação de incrustações na membrana. A formação de biofilme na membrana foi evidenciada pela etapa de microscopia de epifluorescência para ambos os processos, porém, a queda de fluxo de permeado foi muito menos acentuada no processo $O_3/H_2O_2/UV$.

Os ensaios de osmose inversa apresentaram ótimos resultados de remoção de condutividade, nitrogênio amoniacal e carbono orgânico total, adequando o efluente aos padrões de reúso mais exigentes, como para geração de vapor em caldeiras.

6.3 Sugestões

Alguns tópicos que não foram abordados neste trabalho, podem ser explorados em trabalhos futuros. São eles:

- Identificação e caracterização da matéria orgânica gerada pelo processo oxidativo;
- Avaliação da toxicidade crônica do efluente após a etapa de oxidação avançada;
- Quantificação da intensidade de fluxo de fótons emitida pelas lâmpadas UV-C;
- Quantificação dos radicais hidroxila gerados pelo sistema;
- Utilização de outras técnicas de acompanhamento de incrustações além do SDI ;
- Investigação de pressões menores na etapa de osmose inversa;
- Investigação de maiores graus de recuperação para a etapa de osmose inversa;
- Análise da viabilidade econômica do processo $O_3/H_2O_2/UV$.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A. J. B., SCHIPPERS, J. C. *et al.*, “SDI Normalization and Alternatives”, **Desalination**, n. 279, pp. 390-403, 2011.

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., “The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition”, **Chemical Engineering Journal**, v. 8, pp. 33-46, 2007.

AMAT, A. M., ARQUES, A., MIRANDA, M. A., *et al.*, “Use of Ozone and/or UV in the Treatment of Effluents from Board Paper Industry”, **Chemosphere**, n. 60, pp. 1111-1117, 2005.

AMORIM, R. S., 2005, *Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: Caso REPLAN*, Dissertação de Mestrado, UFF, Niterói, RJ, Brasil.

ANP, Agência Natural do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=15699&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1328907113541>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2012 às 18:54.

ANP, Agência Natural do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. In: **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2011**, Rio de Janeiro, 2011.

APHA, AWWA, WPCF, **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, 1992.

APHA, AWWA, WEF, **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, 2005.

AQUAPOLO, Disponível em:

<<http://www.fozdo brasil.com.br/fozwp/aquapolo/institucional/quem-somos/>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2012 às 02:55.

ASANO T., BURTON F. L., LEVERENZ H. L. *et al.*, **Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications**, Metcalf & Eddy / AECOM, 1 ed., United States of America, 2007.

BAGASTYO, A. Y., KELLER, J., POUSSADE, Y. *et al.*, “Characterisation and Removal of Recalcitrants in Reverse Osmosis Concentrates from Water Reclamation Plants”, **Water Research**, n. 45. pp. 2415-2427, 2011

BIXIO, D., THOEYE, C., DE KONING, J. *et al.*, “Wastewater Reuse in Europe”, **Desalination**, n. 187, pp. 89-101, 2006.

BOLTON, J.R, **Light Compendium: Ultraviolet Principles and Applications**. In: EPA-Newsletter, n.66, pp. 9-37, 1999.

BONGIOVANI, M., C., 2010, *Aplicação do Processo de Lodos Ativados com Posteriores Processos Físico-Químicos no Tratamento de Efluente Industrial Salino visando ao Reúso*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BÜHLER, R. E., STAEHELIN, J., HOIGNÉ, J., “Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as Intermediates”, **J. Phys. Chem.**, n. 88, pp. 2560–2564, 1984.

BUXTON , G.V. , GREENSTOCK , C.L. , HELMAN , W.P. *et al.*, “Critical View of Rate Constants for Oxidation of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in Aqueous Solutions”. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, n. 17, pp. 513–884, 1988.

CHIN, Y.P., AIKEN, G., O’LOUGHLIN, E., “Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances”. **Environ. Sci. Technol.** n. 28, pp. 1853–1858, 1994.

COLLARES, S., 2004, *Avaliação do Uso de Recursos Hídricos em Refinarias de Petróleo: Um Estudo de Caso na Petrobras*, Dissertação de Mestrado, UFF, Niterói, RJ, Brasil.

DE LA CRUZ., N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. *et al.*, “Degradation of 32 Emergent Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge”, **Water Research**, n. 6, v. 46, pp. 1947-1957, 2012.

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

DIAS, I. N., 2011, *MBBR Acoplado a Filtro Lento de Areia e a Osmose Inversa para o Tratamento de Efluente da Indústria de Petróleo Visando Reúso*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GAROMA T., GUROL M. D., OSIBODU O., *et al.*, “Treatment of Groundwater Contaminated with Gasoline Components by an Ozone/UV Process”, **Chemosphere**, n. 73, pp. 825-831, 2008.

GLAZE, W. H., “Drinking–water Treatment with Ozone”, **Environmental Science Technology**, v. 21, pp. 224-230, 1987.

GONÇALVES, R. F., **Desinfecção de Efluentes Sanitários, Remoção de Organismos Patógenos e Substâncias Nocivas. Aplicações para Fins Produtivos como Agricultura, Aquicultura e Hidroponia**. In: Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, ABES, 2003.

GONG, J., LIU, Y., SUN, X., “O₃ and UV/O₃ Oxidation of Organic Constituents of Biotreated Municipal Wastewater”, **Water Research**, n. 42, pp. 1238-1244, 2008.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A., **Ozonation of Water and Waste Water – A Practical Guide to Understand Ozone and its Applications**, 2 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

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

HARRISON, J. F., **Ozone for Point-of-Use, Point-of-Entry, and Small Water System Water Treatment Applications – A Reference Manual**. Water Quality Association, 2000.

HESPANHOL, I., **Água e Saneamento Básico – Uma Visão Realista**. In: *Águas Doces do Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação*, Escrituras, São Paulo, 1999

HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C., RODRIGUES, L. D. B. *et al.*, 2007, **Manual de Conservação e Reúso de água na Indústria**. In: *Divisão de Documentação e Normas – Sistema FIRJAN*, 1 ed. Rio de Janeiro, 2007

HESPANHOL, I., GONÇALVES, O. M. *et al.*, **Conservação e Reúso de Água - Manual de Orientações para o Setor Industrial**. In: *Relatório Agência Nacional de Águas*, v. 1, Ministério do Meio Ambiente, 2010.

HOIGNÉ, J., BADER, H., “The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions”, **Water Research**, n. 10, pp. 377-386, 1976.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo Demográfico de 2010, Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2012 às 15:37.

JENKINSON, H.F., LAPPIN-SCOTT, H. M., “Biofilms Adhere to Stay”, **Microbiology**, v. 9, pp. 9-10, 2001.

KARTHIKEYAN, S., TITUS, A., GNANAMANI, A. *et al.*, “Treatment of Textile Wastewater by Homogeneous and Heterogeneous Fenton Oxidation Processes”, **Desalination**, n. 281, pp. 438–445, 2011.

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L., “Minimization of Organic Pollutant Content in Aqueous Solution by Means of AOPs: UV-and Ozone-based Technologies”, **Chemical Engineering Journal**, n. 123, pp. 127–137, 2006.

LENNTECH, Disponível em: <<http://www.lenntech.com/sdi.htm>>. Acesso em: 26 de fevereiro de 2012 às 23:53.

LI, L., ZHANG, P. ZHU, W. *et al.*, “Comparison of O₃-BAC, UV/O₃-BAC and TiO₂/UV/O₃-BAC Processes for Removing Organic Pollutants in Secondary Effluents”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 171, pp. 145–151, 2005.

LI, N. N., FANE, A. G., HO, W. S. W. *et al.*, **Advanced Membrane Technology and Applications**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.

LOVATO, M. E., MARTÍN C. A., CASSANO A. E., “A Reaction Kinetic Model for Ozone Decomposition in Aqueous Media Valid for Neutral and Acidic pH”, **Chemical Engineering Journal**, v. 146, pp. 486-497, 2009.

LUCAS M. S., PERES J. A., PUMA G. L., “Treatment of Winery Wastewater by Ozone-based Advanced Oxidation Processes (O₃, O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV) in a Pilot-scale Bubble Column Reactor and Process Economics”, **Separation and Purification Technology**, n. 72, pp. 235-241, 2010.

MANCUSO P. C. S. & SANTOS H. F., **Reúso de Água**, 1 Ed. Manole, Barueri, SP, 2003.

MARIANO, J. B., 2001, *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., *Água na indústria - Uso racional e reúso.*, In: **Oficina de Textos**, São Paulo, 2005

MONTGOMERY J. M., **Water Treatment Principles & Design**, Nova York, John Wiley & Sons, 1985.

MOSSET, A., BONNELYE, V., PETRY, M. *et al.*, “The Sensitivity of SDI Analysis: from RO Feed Water to Raw Water”, **Desalination**, n. 222, pp. 17-23, 2008.

NEIVA, J., **Conheça o Petróleo**, 4 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1983.

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 Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A. *et al.*, “Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review”, **Applied Catalysis Environmental**, n.47, pp 219-256, 2004

PETROBRAS, Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/>>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2012 às 16:00.

PETROBRAS, Disponível em:

<<http://fatosedados.blogspot.com.br/2011/05/03/comperj-utilizara-projeto-inedito-de-reuso-de-agua/>>. Acesso em 18 de fevereiro de 2012 às 03:00.

POMBO, F. R., 2011, *Gestão da Demanda de Água na Indústria de Refino de Petróleo: Desafios e Oportunidades de Racionalização*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

POPIEL, S., WITKIEWICZ, Z, CHRZANOWSKI, M., “Sulfur Mustard Destruction using Ozone, UV, Hydrogen Peroxide and their Combination”, **Journal of Hazardous Materials**, n. 153, pp. 37–43, 2008.

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.

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

SABESP, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=129>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2012 às 02:30.

SCHON, H. K., VIGNESWARAN, S., KIM, IN S. et al., “Fouling of Ultrafiltration Membrane by Effluent Organic Matter: A Detailed Characterization using Different Organic Fractions in Wastewater”, **Journal of Membrane Science**, n. 278, pp. 232-238, 2006.

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 Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, J. A., **Direito Ambiental Constitucional**, 5 ed. São Paulo: Malheiros, 2004.

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 Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SUHETT, R., **Avaliação de Tecnologias Visando ao Reúso de Efluentes**. In: Revista Efluentes Hídricos: Resultados em P & D. n. 6, 2004.

TOMIYASU, H., FUKUTOMI, H., GORDON, G., “Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution”, **Inorg. Chem.**, n. 24, pp. 2962–2966, 1985.

TUHKANEN, T. A., **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. In: IWA Publishing, Ed. Parsons, London, pp. 86-110, 2004.

USBR, United States Bureau of Reclamation, **Desalting Handbook for Planners**, In: Desalination Research and Development Program Report, n. 72, 3 ed. United States Department of the Interior, Bureau of Reclamation, 2003.

USEPA, United States Environmental Protection Agency, **Advanced Photochemical Oxidation Processes**, Office Research and Development, Washington, DC, 1998.

VARGAS, A. K. N., 2010, *Modelagem e Otimização de Sistemas de Eletrodiálise*, Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, SP, Brasil.

VONGUTEN, U., “Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation”. **Water Research**, v. 37, pp. 1443-1467, 2003.

WBSCD, **Factos e Tendências – Água**. In: Relatório World Business Council for Sustainable Development, BDSC Portugal, Lisboa, 2012.

WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Reuse of Effluents: Methods of Wastewater Treatment and Health Safeguards**. In: Technical Report Series, n. 517, Genebra, 1973

WWF, WWF-Brasil. Disponível em:

<http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/questoes_ambientais/desenvolvimento_sustentavel/>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2012 às 14:30.

ZAIDI, A., SIMMS, K., KOK, S., 1992, “The Use of Micro/Ultrafiltration for the Removal of Oil and Suspended Solids from Oilfield Brines”, **Water Science and Technology**, v. 25, pp. 163-176. 1992.

ZHU, H., WEN, X., HUANG, X., “Membrane Organic Fouling and the Effect of Pre-ozonation in Microfiltration of Secondary Effluent Organic Matter”, **Journal of Membrane Science**, n. 352, pp. 213–221, 2010.