



COPPE/UFRJ

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

Bianca Miguel de Souza

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

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de
Cerqueira

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2010

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

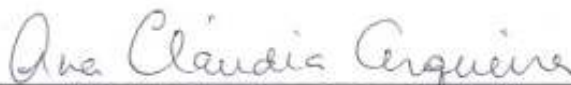
Bianca Miguel de Souza

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

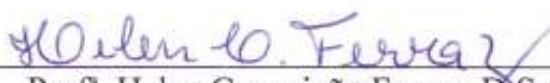
Examinada por:



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



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



Prof.^a Helen Conceição Ferraz, D.Sc.



Prof.^a Lídia Yokoyama, D.Sc.



Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

Souza, Bianca Miguel de

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

XIX, 160 p.: il.; 29,7 cm.

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

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 139-160.

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

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

Soberano Deus, Pai Altíssimo,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bianca Miguel de Souza

Fevereiro/2010

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Ana Cláudia Figueiras Pedreira de Cerqueira

Programa: Engenharia Química

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

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

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

Bianca Miguel de Souza

February/2010

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

Department: Chemical Engineering

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

ÍNDICE

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

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

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

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

ÍNDICE DE FIGURAS

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

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

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

ÍNDICE DE TABELAS

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

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

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

ABREVIATURAS

ABS254 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm

ANA – Agência Nacional de Águas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASME – *American Society of Mechanical Engineers*

BRM – Biorreator com Membranas

C:H₂O₂ – Proporção Molar de Carbono:H₂O₂

CAB – Carvão Ativado com Biofilme

CAG – Carvão Ativado Granulado

CAP – Carvão Ativado em Pó

Cl⁻ – Cloretos

CNRH - Conselho Nacional de Recursos Hídricos

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EPA – *Environmental Protection Agency*

ER – Eficiência de Remoção

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

H₂O₂/UV– Peróxido de Hidrogênio com radiação UV

HAA - Ácidos haloacéticos

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LABPOL – Laboratório de Controle de Poluição de Águas

MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MF – Microfiltração

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

NF – Nanofiltração

NH₃ – Amônia

NIRAE - Núcleo Integrado de Reúso de Águas e Efluentes

O₃ – Ozônio

O₃/UV – Ozonização com radiação UV

O&G - Óleos e Graxas

OI – Osmose Inversa

POA - Processos Oxidativos Avançados

PSM – Processo de Separação por Membranas

REDUC – Refinaria de Duque de Caxias

REGAP - Refinaria Gabriel Passos

SINGREH - Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos

SISNAMA - Sistema Nacional de Meio Ambiente

SST - Sólidos em Suspensão Totais

SSV - Sólidos Suspensos Voláteis

THM – Trihalometanos

UF – Ultrafiltração

UTN - Unidade de Turbidez Nefelométrica

UV - Ultravioleta

I. INTRODUÇÃO

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

Martin Luther King Jr.,

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

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

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

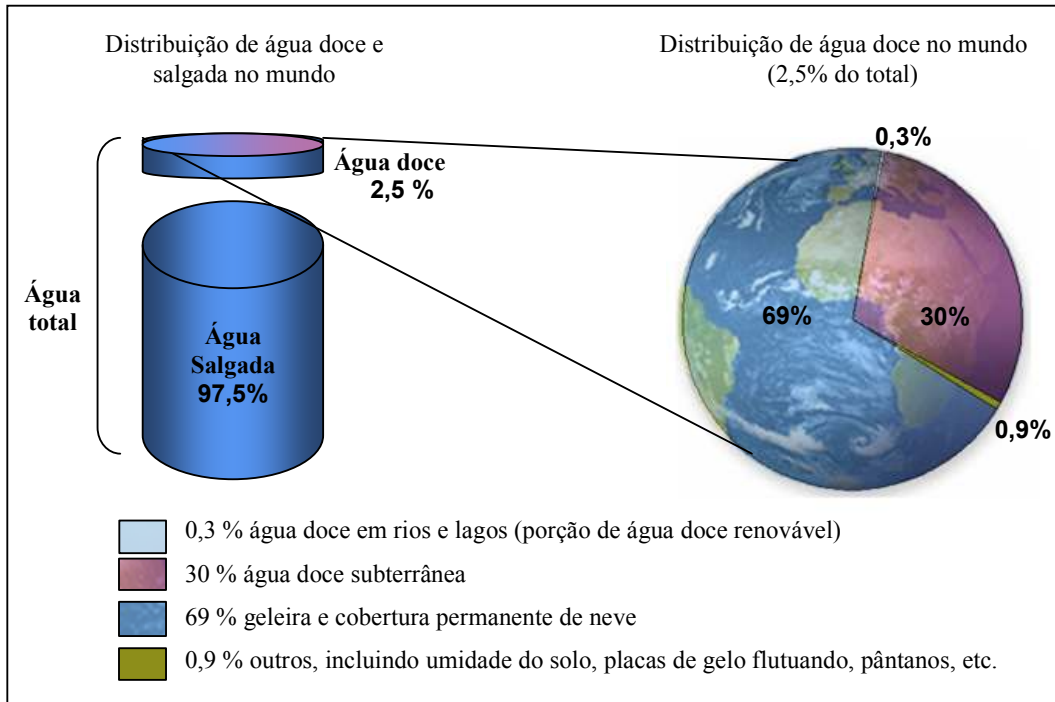


Figura I.1. Distribuição da água no mundo (SANTOS, 2005)

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

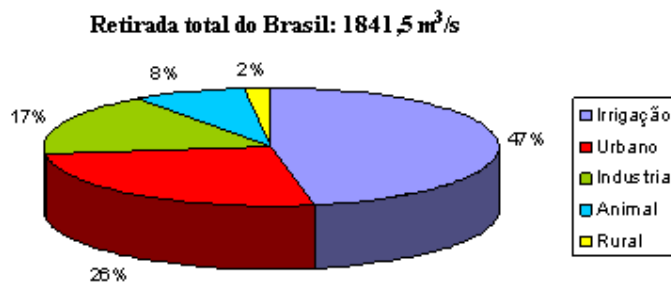


Figura I.2. Captação de água no Brasil por setor (ANA, 2009)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

II. OBJETIVOS

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

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

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

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica é de fundamental importância para a compreensão dos conceitos básicos que envolvem qualquer estudo. Este capítulo apresenta uma visão geral da indústria de petróleo, aborda alguns aspectos teóricos que envolvem reúso de água em refinarias, processos oxidativos avançados, carvão ativado granulado com as técnicas modernas de sua aplicabilidade com biofilme e isothermas de adsorção. Alguns conceitos sobre tratamento de efluentes e processos de separação com membranas serão brevemente apresentados em função do seu uso na unidade geradora do efluente estudado e pela possibilidade de associação com os processos propostos.

III.1. Indústria de Petróleo

III.1.1. Considerações iniciais

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos leves e pesados, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas formam o óleo cru. Oxigênio, nitrogênio e enxofre, também podem ser encontrados no petróleo bruto, porém em quantidades menores. Diferentes combinações desses elementos dão origem aos diversos tipos de petróleo encontrados na natureza e a quantidade de hidrocarbonetos é o que diferencia os vários tipos de petróleo existentes no mundo.

A indústria de petróleo engloba vários segmentos desde a retirada do óleo do poço até o refino e a comercialização dos produtos. A etapa de refino abrange diversos processos químicos e físico-químicos e a grande variabilidade dos efluentes gerados e descartados pela indústria de petróleo se deve, não apenas às diferentes origens do óleo cru, mas também ao processamento, produtos utilizados e ao arranjo operacional da indústria.

III.1.2. As refinarias

O parque nacional de refino de petróleo engloba, atualmente, 14 refinarias, sendo 11 destas pertencentes à Petrobras, de acordo com dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) referente ao ano de 2008. A Tabela III.1 apresenta as refinarias nacionais e suas capacidades instaladas.

Uma pesquisa realizada pela ANP mostrou que o volume total de petróleo refinado no país chegou a mais de 1,7 milhões de barris/dia em 2008, sendo a capacidade de refino nacional acima de 2 milhões de barris/dia.

Tabela III.1. Refinarias nacionais e suas capacidades de refino (ANP, 2009)

Refinaria	Local	Capacidade instalada (10 ³ bpd)
REPLAN – Refinaria de Paulínia	Paulínia, SP	383,7
RLAM - Refinaria Landulpho Alves	São Francisco do Conde, BA	295,3
REVAP - Refinaria Henrique Lage	São José dos Campos, SP	251,6
REDUC - Refinaria Duque de Caxias	Duque de Caxias, RJ	242,2
REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas	Araucária, PR	220,2
REFAP S/A - Refinaria Alberto Pasqualini	Canoas, RS	188,7
RPBC - Refinaria Presidente Bernardes	Cubatão, SP	169,8
REGAP - Refinaria Gabriel Passos	Betim, MG	151
RECAP - Refinaria de Capuava	Mauá, SP	53,5
REMAN – Refinaria Issac Sabá	Manaus, AM	45,9
Refinaria de Petróleo Ipiranga	Rio Grande, RS	13,8
Refinaria de Manguinhos (Repsol - YPF)	Rio de Janeiro, RJ	13,8
LUBNOR - Lubrificante e Derivados e Petróleo do Nordeste	Fortaleza, CE	8,2
UNIVEN Refinaria de Petróleo	Itupeva, SP	6,9

Conforme já citado por PIRAS (2000), para cada m³ de óleo refinado são gerados de 0,4 a 1,6 m³ de efluente líquido. Levando-se em consideração o volume total de óleo refinado por ano, de 102 milhões de m³ segundo a ANP (2009), gera-se aproximadamente de 40 a 163 milhões de m³ de efluente líquido por ano em refinarias de petróleo. Estes valores estão de acordo com os apresentados por ARGÁEZ *et al.* (2007), que mencionaram que durante o processo de refino do petróleo são utilizados em média de 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru.

O grande volume de água gerada e consumida pelas refinarias e o aumento da preocupação com a qualidade dos recursos hídricos no Brasil e no mundo são os pontos

de partida para avaliar a questão do uso da água e o seu descarte (BARBOSA, 2007). Além disso, a descoberta da camada pré-sal e os novos desafios de extração do petróleo mostram que a tendência do setor petrolífero é aumentar os investimentos de pesquisa e produção e, conseqüentemente, a quantidade de efluentes gerados e a serem tratados.

A descoberta de indícios de petróleo na camada pré-sal foi anunciada pela Petrobras em 2006, entretanto a suspeita só foi confirmada em 2007, onde a empresa anunciou a existência de petróleo na camada pré-sal do litoral de Santa Catarina até o Espírito Santo (PETROBRAS, 2009). Vários campos e poços de petróleo já foram descobertos no pré-sal, dentre eles o de Tupi, considerado o principal, localizado na costa de São Paulo. Em maio de 2009 a Petrobras deu início ao teste de longa duração da área de Tupi, com capacidade de processamento de até 30 mil barris de petróleo por dia. No mês seguinte, a RECAP refinou o primeiro volume de petróleo extraído da camada pré-sal da Bacia de Santos, um marco histórico na indústria petrolífera mundial.

Diante de tantos desafios e novas tecnologias, é válido lembrar que, assim como é crescente a quantidade de petróleo, a quantidade de efluentes líquidos gerados também tende a aumentar e a fiscalização dos órgãos ambientais tende a ficar ainda mais rigorosa. O reúso de água em refinarias pode ser, portanto, uma alternativa muito importante para que as refinarias consigam aumentar a capacidade de refino.

III.1.3. O processo de refino

O refino de petróleo engloba um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação do petróleo em seus derivados (ANP, 2009). Uma refinaria pode conter processos de separação e de conversão, sendo que as principais operações unitárias encontradas são: dessalinização, destilação atmosférica, destilação à vácuo, desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação e desoleificação (MARIANO, 2001). Os processos de separação fracionam o óleo cru, enquanto os processos de conversão transformam determinadas frações do petróleo em outras de maior interesse econômico. As aplicações comerciais para o óleo refinado são muito abrangentes, enquanto o óleo bruto serve quase somente como óleo combustível. O processo de refino visa a produção de produtos energéticos (como combustíveis e gases), produtos não-energéticos (como parafinas e óleos lubrificantes) e petroquímicos.

Devido à alta demanda por combustíveis, a produção fica mais direcionada à obtenção de gasolina, diesel, querosene, óleo combustível, entre outros.

A importância do refino dentro de toda a cadeia produtiva do petróleo envolve não apenas aspectos estratégicos, mas também ambientais. As refinarias geram grandes volumes de efluentes, consomem grandes quantidades de água e energia e liberam diversos gases nocivos à atmosfera e à saúde da população. Por este motivo, as leis ambientais têm sido cada vez mais restritivas com as indústrias de refino (BARBOSA, 2007; MARIANO, 2001).

III.1.4. O tratamento de efluentes em refinarias

Os sistemas de tratamento de efluentes têm como objetivo evitar a poluição e a contaminação dos corpos receptores devido ao lançamento de efluentes líquidos. A etapa de tratamento de efluentes industriais visa melhorar a eficiência de remoção dos constituintes indesejáveis. De forma geral, inclui etapas denominadas de tratamento primário, secundário, terciário e quaternário.

O tratamento primário envolve processos físico-químicos para remover sólidos grosseiros, sólidos coloidais e óleo livre e disperso. O tratamento secundário busca, através do tratamento biológico, remover materiais solúveis. Os tratamentos terciário e quaternário são etapas de polimento do efluente para remoção de contaminantes específicos não removidos nas etapas de tratamento primário e secundário, sendo que nesta etapa, técnicas mais avançadas de tratamento, tais como processos oxidativos avançados, adsorção e alguns processos de separação com membranas podem ser empregadas (SONUME & GHATE, 2004).

Um efluente de refinaria contém diferentes concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos provenientes do petróleo. Segundo SAIEN & NEJATI (2007), a fração aromática não é facilmente degradada pelos tratamentos convencionais, além de ser a fração mais tóxica. Técnicas avançadas para remoção desse tipo de poluente têm sido avaliadas e empregadas em muitas refinarias. Os tratamentos primários, como a separação água e óleo em separador API e os tratamentos secundários, como o sistema de lodos ativados, são comumente utilizados em refinarias.

Além dessas etapas de tratamento, as refinarias empregam estágios de polimento, onde se busca melhorar a qualidade do efluente a ser descartado, considerando os limites de descarte previsto pelos órgãos ambientais. Esta etapa pode envolver o uso de processos oxidativos avançados (LI *et al.*, 2006), carvão ativado (DALMACIJA *et al.*, 1996), osmose inversa (REZNIK *et al.*, 2008) ou outros processos que removam as impurezas remanescentes.

III.2. O Reúso de Água

III.2.1. Considerações iniciais

O reaproveitamento ou reúso da água é o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada para a mesma ou outra finalidade. De uma maneira geral, a prática do reúso implica em identificar as demandas para o efluente disponível e avaliar os requisitos de qualidade exigidos na aplicação de interesse, confrontando com as características do efluente disponível.

No que diz respeito ao meio ambiente, a implantação de um programa de reúso de água pode contribuir para a preservação dos recursos hídricos, favorecendo o desenvolvimento sustentável. Sob a ótica social, reduzir a captação de água gera um aumento da disponibilidade hídrica à população. No aspecto econômico, o reúso pode reduzir os custos com insumos em geral, como água, energia e produtos químicos, e ainda racionalizar custos operacionais e de manutenção (LEMES, 2007). Percebe-se, portanto, que o reúso de águas pode beneficiar não apenas um setor específico, mas diversas áreas quando bem aplicado.

III.2.2. Legislação e reúso da água

A crise econômica do final do século XIX e início do século XX mudou o modelo econômico do país, que passou de agrário para industrial. Desde o início do século passado, o Brasil vem, então, elaborando legislações e políticas que buscam consolidar uma forma de valorização de seus recursos hídricos. Neste contexto sócio econômico, foi publicado em 10 de julho de 1934 o decreto 24.643, que aprovou o Código de Águas

Brasileiro com o objetivo de estabelecer um regime jurídico de gestão das águas, dispondo sobre a classificação, utilização e aproveitamento do potencial hidráulico do país.

Visando ao suporte institucional e técnico para a gestão ambiental do país, surge a Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. A lei institui o Cadastro de Defesa Ambiental e constitui o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA), conjunto articulado de órgãos, entidades, regras e práticas responsáveis pela proteção e pela melhoria da qualidade ambiental. Este sistema foi estruturado em níveis político-administrativos, dentre eles o CONAMA, órgão consultivo e deliberativo com a finalidade de assessorar, estudar e propor ao conselho de governo, diretrizes de políticas governamentais para o meio ambiente e os recursos naturais e deliberar, no âmbito de sua competência, sobre normas e padrões compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial à sadia qualidade de vida.

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

Com base na Constituição de 1988, elaborou-se através da Lei 9.433 de 1997, a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) que define a água como um bem de domínio público, um recurso natural limitado dotado de valor econômico, cuja gestão deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades. O Capítulo IV da Lei 9.433 trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança por este uso. A cobrança pelo uso da água é também um incentivo a sua racionalização visando a melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis.

De acordo com HESPANHOL *et al.* (2007), a norma técnica NBR-13.696 de 1997 da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – foi a primeira regulamentação que tratou de reúso de água no Brasil. Essa norma aborda o reúso de esgotos domésticos tratados para fins que exigem qualidade de água não potável.

Através da Lei 9.984 de julho de 2000 foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA), entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), que promove o desenvolvimento desse sistema como previsto no inciso XIX do art. 21 da Constituição e criado pela Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997.

Em 2005 o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), embasado nas Leis 9.433/97 e 9.984/00, publicou a resolução nº 54 que estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água. No artigo 3º desta resolução são definidas cinco modalidades de reúso de água: o reúso para fins urbanos, para fins agrícolas e florestais, para fins ambientais, para fins industriais e, por fim, o reúso na aquicultura.

Através das resoluções nº 20 de 1986, nº 274 de 2000 e nº 357 de 2005, o CONAMA adota as definições de água doce, salobra e salina e dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes e os níveis máximos de poluentes permissíveis nos despejos hídricos industriais.

Apesar do crescente interesse pelo tema, ainda não foi decretada nenhuma legislação sobre reúso. Considerando os aspectos de qualidade e quantidade de água, os altos custos de tratamento da água e ainda que a prática de reúso não objetiva apenas a racionalização, mas também a preservação do meio ambiente, torna-se importante estabelecer diretrizes, critérios e padrões de qualidade e procedimentos que regulem a prática de reúso no Brasil. Segundo SANTOS (2005), é nesse sentido que a Superintendência de Cobrança e Conservação (SCC) da Agência Nacional de Águas inova dando início aos processos de gestão a fim de difundir tecnologias e investigar formas de se estabelecer bases políticas, legais e institucionais para o reúso de água no país. Quando se trata de reúso industrial há uma facilidade maior, uma vez que a própria indústria pode estabelecer os padrões para determinados fins.

Na Tabela III.2 é apresentado um resumo acerca da legislação vigente no país que envolve a água e alguns aspectos do reúso. Apesar de ainda não existir uma legislação

própria para o reúso de águas e efluentes no país, algumas indústrias já estabelecem seus próprios critérios e diversos programas, tais como o Núcleo Integrado para o Reúso de Águas e Efluentes (NIRAE) no Rio de Janeiro e o Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) em São Paulo, estão sendo implantados com a finalidade de propagar ações que instituam e incentivem a prática do reúso de águas no país.

Tabela III.2. Legislação de águas no Brasil – Principais leis e suas abordagens

Política Brasileira sobre as Águas		
Constituições, Normas e Leis	Abordagem	Observações
CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) – 1981	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.	Estabelece os níveis máximos de poluentes permissíveis nos despejos hídricos industriais. (Res. 20/1986, Res. 274/2000 e Res.357/2005)
Constituição de 1988	Estabelece que a água é um bem da União ou dos estados, ressaltando que o seu aproveitamento econômico e social deve buscar a redução de desigualdades.	Compete a ela e aos estados registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos e minerais em seus territórios
Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei 9.433 de 1997)	Define a água como um bem de domínio público, dotado de valor econômico. A Política também estabelece diretrizes para o melhor aproveitamento.	Na Lei 9.433, o Capítulo IV trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança correspondente. Essa lei criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.
ABNT NBR-13.696, de setembro de 1997	O reúso é abordado como uma opção à destinação de esgotos de origem essencialmente doméstica ou com características similares.	Quatro classes de água de reúso e seus respectivos padrões de qualidade foram definidos na norma
ANA (Agência Nacional de Águas) Lei 9.984/2000	Implementar a Política Nacional de Recursos Hídricos e coordenar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.	Função básica de promover o desenvolvimento do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos previsto no inciso XIX do art. 21 da Constituição e criado pela Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997
Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) – Resolução 54 em 2005	Estabelece os critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água	São definidas as cinco modalidades de reúso de água, inclusive a de reúso para fins industriais.

III.2.3. Tipos de reúso

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2004), bem como o artigo 3º da Resolução nº 54 da legislação brasileira, distingue cinco modalidades de reúso de água: o reúso para fins urbanos, agrícolas, recreacional no meio ambiente, industriais e reúso na aqüicultura.

Um dos conceitos mais antigos sobre reúso de água veio através da Organização Mundial de Saúde (WHO, 1973), que define o reúso direto, indireto e reciclagem da água, decorrentes de ações planejadas ou não-planejadas.

O reúso direto é o uso planejado e deliberado de efluentes tratados, que são diretamente encaminhados de seu ponto de descarga até o local do reúso. O reúso direto já vem sendo praticado na irrigação (HAFEEZ *et al.*, 2008), em usos industriais (KANG *et al.*, 2003), recarga de aquíferos (PI & WANG, 2006) e água potável (PISANI, 2006).

O reúso indireto pode ser planejado ou não-planejado. O reúso indireto planejado é aquele no qual os efluentes, após tratamento, são descarregados de forma planejada nos corpos hídricos do meio ambiente para serem utilizadas à jusante, de maneira controlada, no atendimento de alguma necessidade. De acordo com MARKS (2006), esse tipo de reúso pressupõe a existência de um controle sobre as eventuais descargas de efluentes, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que também atendam aos requisitos de qualidade do reúso avaliado. Já o reúso indireto não planejado é aquele em que a água já usada em alguma atividade é descarregada em águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente à jusante, de forma diluída, de maneira não intencional e não controlada (OENNING & PAWLOWSKY, 2007).

A reciclagem de água é o reúso interno da água, antes de sua descarga em um sistema geral de tratamento ou outro local de disposição. Funciona como fonte suplementar de abastecimento do uso original. É um caso particular do reúso direto planejado (OENNING & PAWLOWSKY, 2007).

É importante ressaltar que o tipo de reúso a ser empregado depende do nível de potabilidade da água que se quer alcançar (HESPANHOL & PROST, 1994). Segundo MARKS (2006), a reutilização de água para fins potáveis requer exigências mais rigorosas do que para fins não-potáveis. No caso de efluentes líquidos industriais, devido a sua grande variabilidade e à impossibilidade de identificação adequada, a maioria dos mananciais que recebem esses efluentes por longos períodos são considerados desqualificados para a prática de reúso para fins potáveis. HESPANHOL (2001) ilustra, conforme esquematizado na Figura III.1, algumas possibilidades de reúso de efluentes domésticos e industriais tratados em áreas do setor urbano e rural.

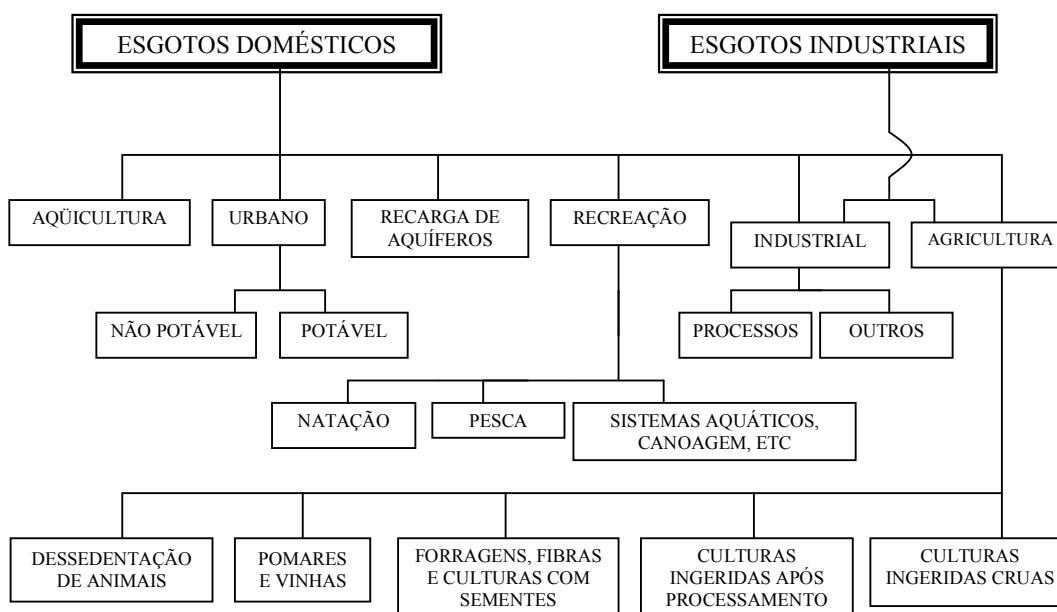


Figura III.1. Potenciais de reúso de efluentes domésticos e industriais (Adaptado de HESPANHOL, 2001)

Os elevados custos da água industrial associados às crescentes demandas têm levado as indústrias a avaliar as possibilidades de reúso interno. De acordo com o Manual de Conservação e Reúso da Água na Indústria (HESPANHOL *et al.*, 2007), o reúso dentro da própria indústria pode ser feito, por exemplo, em cascata ou com efluentes tratados. No reúso em cascata o efluente gerado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado, sem tratamento, em um outro subsequente, pois o efluente gerado atende aos requisitos de qualidade da água exigidos pelo processo subsequente. Uma outra forma é a mistura do efluente com a água de qualquer outro sistema de coleta

convencional. Este caso ocorre quando o efluente gerado apresenta características de qualidade próximas das necessárias para uma determinada aplicação, não sendo, entretanto, suficiente para possibilitar o reúso, ou quando a vazão desse efluente não atende à demanda total. A qualidade da água de reúso é um fator preocupante para quaisquer tipos de reúso em cascata, principalmente quando as características do efluente variam significativamente.

A reutilização de efluentes tratados é a forma de reúso mais utilizada na indústria e consiste na utilização de efluentes gerados na própria indústria, após tratamento adequado para a obtenção da qualidade necessária aos usos pré-estabelecidos. O potencial de reúso dos efluentes tratados é avaliado através do aumento da concentração de contaminantes que não são eliminados pelas técnicas de tratamento empregadas. Muitas vezes, para viabilizar o reúso, é necessário um tratamento adicional a fim de compatibilizar a concentração de um poluente específico com o processo o qual será encaminhado (HESPANHOL *et al.*, 2007).

III.2.4. Reúso industrial em refinarias de petróleo

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), criada em 1997 pela Lei n ° 9.478, é o órgão responsável pela regulamentação, fiscalização e contratação das atividades econômicas do setor petrolífero brasileiro. De acordo com a ANP, a composição da água residual nas refinarias de petróleo é muito variável, dependente do tipo e da quantidade de óleos processados. Os efluentes líquidos gerados podem ser constituídos de água de processo, efluentes sanitários, água de chuva e água de refrigeração e variam tanto em qualidade e quantidade. Alguns contaminantes específicos, como os contaminantes orgânicos, são característicos de efluentes de refinaria, o que torna comum a alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o alto teor de Óleos e Graxas (O&G), sulfatos, sólidos em suspensão (SS), compostos fenólicos, metais pesados e substâncias oxidáveis encontradas nesses rejeitos líquidos. A Tabela III.3. apresenta os principais contaminantes orgânicos gerados em alguns processos industriais.

Tabela III.3. Principais contaminantes orgânicos gerados pelos processos industriais
(Adaptado de ROSA, 2003)

Indústria	Contaminantes Orgânicos
Exploração de petróleo, terminais e refinarias	Hidrocarbonetos, álcoois, éteres, fenóis, sulfeto de carbono, ácidos sulfônicos, etc
Beneficiamento de ágatas e ametistas	Óleos de origem mineral, corantes orgânicos, etc
Tratamento de minérios e não metálicos e Metalurgia extrativa	Solventes orgânicos de processos de extração por solventes, reagentes de flotação: espumantes, coletores e modificadores de superfície.
Metalurgia	Óleos de corte, solventes, lavagem de máquinas e peças
Química e Petroquímica	Óleos e graxas diversos, emulsões, reagentes orgânicos, tensoativos

Antes de viabilizar o reuso, é necessário minimizar a quantidade de efluente gerado durante o processo. WANG & SMITH (1994) desenvolveram uma nova abordagem para a minimização de águas residuais usando a tecnologia *pinch* de água. A abordagem dos autores é baseada na utilização de um perfil de água que identifica o limite máximo de entrada e saída de concentrações de poluentes na água utilizada no processo. Se a quantidade de águas residuais for minimizada, o consumo de água doce pode ser reduzido e, ao mesmo tempo, a capacidade do sistema de tratamento de águas residuais é aumentada. No Brasil, muitos estudos relacionados à tecnologia *pinch* de água também tem sido ampliado pelo Núcleo Integrado de Reuso de Águas e Esgotos (NIRAE) situado no centro de tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ROSAIN (1993) faz uma avaliação sistemática para reutilização da água em instalações da indústria de processos químicos. O autor discute a possibilidade de implementar um plano de reutilização e estabelecer uma base de dados sobre as plantas, avaliando estratégias e técnicas de reutilização de água, desenvolvendo e selecionando alternativas para o reuso de água.

De um modo geral, as refinarias geram uma quantidade de efluentes líquidos proporcional à quantidade de óleo refinado. Os efluentes são tratados em estações de tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias, sendo então descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores, desde que atendam à legislação ambiental (MARIANO, 2001). O uso de efluentes tratados em processos

onde as exigências de água de alta qualidade não são tão rigorosas pode ser, portanto, uma alternativa interessante. Ações visando à racionalização devem ser adotadas buscando garantir a sustentabilidade ambiental do processo de refino. É necessário identificar as possibilidades de reúso, o que requer uma boa caracterização da qualidade da água que sai do processo industrial e dos critérios de qualidade necessários para estes processos dentro da refinaria. Reduzir o desperdício e minimizar o consumo de água é o principal objetivo das indústrias, que tem mudado a gestão e utilização da água para melhor atender suas necessidades (OENNING & PAWLOWSKY, 2007).

Diversas iniciativas para a gestão efetiva dos recursos hídricos têm sido promovidas dentro da Petrobras devido à busca pela excelência ambiental e a necessidade de minimização do uso da água. O programa “Petrobras Ambiental” confirma o compromisso da Companhia em contribuir para o crescimento sustentável, estratégia que se evidencia no enfoque integrado dos processos produtivos e do meio ambiente (PETROBRAS, 2009).

Um projeto piloto foi implantado na REGAP da Petrobras visando tratar e reaproveitar 525 milhões de litros do efluente para reúso na torre de resfriamento da unidade de coque. Na REVAP mais de 2,5 bilhões de litros do efluente industrial podem ser reaproveitados por ano. Já na RECAP estima-se o reúso de 700 milhões de litros de efluentes por ano (LEMES, 2007).

Dentro do critério de estabelecer prioridades para usos que já possuam demanda imediata e que não exijam níveis elevados de tratamento, é recomendado para as indústrias iniciar o reúso em torres de resfriamento ou caldeiras, pois o consumo de água nessas etapas, em geral, é mais significativo. Posteriormente o reúso pode ser implementado para outros fins, como construção civil, irrigação de áreas verdes, e lavagens de pisos.

III.2.5. Reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras.

Segundo CROOK (1996), os sistemas de utilidades respondem, em média, por mais de 60% do consumo de água nas indústrias. A maior parte do consumo de água industrial é

destinada à reposição de torres de resfriamento e caldeiras. A Tabela III.4 mostra o consumo de água em refinaria de petróleo de acordo com as necessidades.

Tabela III.4. Consumo de água em refinaria de petróleo (MONTEIRO *et al.*, 2004)

Reposição de Caldeira	30%
Reposição de Torre de Resfriamento	30%
Água de Processo e Serviço	28%
Água Potável	5%
Outros usos	7%

As águas de reposição devem possuir qualidade que possibilite gerar uma água de alimentação compatível com os limites usualmente adotados e fixados por instituições de notório reconhecimento, como a ASME (*American Society of Mechanical Engineers*), proporcionando viabilidade técnica e econômica do ponto de vista operacional.

O código ASME recomenda alguns limites de água de alimentação para caldeiras industriais, de acordo com as pressões de trabalho. Tratamentos químicos podem ser necessários para a reutilização de águas em caldeiras com o objetivo de impedir a formação de incrustações, minimizar os processos corrosivos e evitar a ocorrência de arrastes de água para a seção pós-caldeira.

Segundo a empresa KURITA, no caso das torres de resfriamento, a não conformidade da água pode causar problemas no processo, como corrosão com a formação de óxidos e sais, deposição de materiais não incrustantes, incrustações com a deposição de cristais duros e aderentes sobre as paredes de tubos devido a uma super-saturação de um mineral na água, crescimento biológico com a formação de depósitos de origem orgânica por algas, bactérias e fungos que afetam a incrustação, a deposição e a corrosão.

O emprego do reúso direto bruto em águas de resfriamento deve ser analisado com muito cuidado, principalmente quando a água residuária provém de tratamento secundário de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Podem ocorrer sérios danos de ordem operacional e ambiental, além da necessidade de maior consumo de

produtos de tratamento. Para o caso de caldeiras, o reúso direto bruto é praticamente inviável e a utilização de reúso com regeneração (com pré-tratamento) deve ser analisada de forma técnica e econômica bastante criteriosa. (VEIGA, 2009). A Tabela III.5 apresenta alguns valores de concentrações limites na água de alimentação de torres de resfriamento e alguns tipos de caldeiras de baixa, média e alta pressão.

Tabela III.5. Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996 *apud* OENNING & PAWLOWSKY, 2007)

Parâmetro	Unidade	Água de Resfriamento	Pressão em caldeiras		
			Caldeira Baixa Pressão (< 10 bar)	Caldeira Média Pressão (10-50 bar)	Caldeira Alta Pressão (>50 bar)
Cloretos	mg/L	500	+	+	+
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	500	700	500	200
Dureza	mg/L	650	350	1,0	0,07
SST	mg/L	100	10	5	0,5
Dureza	mg/L	650	350	1	0,07
Alcalinidade	mg/L	350	350	100	40
pH	-	6,9 a 9,0	7,0 – 10	8,2 - 10	8,2 – 9,0
DQO	mg/L	75	5	5	1
Turbidez	UTN	50	-- x --	-- x --	-- x --
DBO	mg/L	25	-- x --	-- x --	-- x --
Compostos Orgânicos*	mg/L	1	1	1	0,5
Amônia	mg/L	1	0,1	0,1	0,1
Fosfato	mg/L	4	-- x --	-- x --	-- x --
Sílica	mg/L	50	30	10	0,7
Ferro total	mg/L	0,5	< 0,1	< 0,025	< 0,02
Cálcio	mg/L	50	+	0,4	0,01
Cobre	mg/L	-- x --	0,5	0,05	0,05
Oxigênio Dissolvido	mg/L	-- x --	2,5	0,007	< 0,0007

+ Aceito como recebido, desde que atenda outros valores limites

* Substâncias ativas ao azul de metileno

III.2.6. Aspectos econômicos do reúso

Para a implantação de um projeto associado ao reúso é necessário que sejam identificadas as tecnologias disponíveis para tratamento de efluentes e seus respectivos custos. De acordo com o Manual de Conservação e Reúso da Água na Indústria (HESPANHOL *et al.*, 2007), o período de retorno do investimento permite avaliar o tempo necessário para a recuperação do capital investido. Esse tempo de retorno é diretamente proporcional à diferença entre o valor do investimento e o custo operacional

e inversamente proporcional à economia apresentada mediante a implantação do projeto, conforme mostra a equação III.1.

$$t = \frac{(V - O)}{E} \quad \text{(III.1)}$$

Onde:

t = tempo de retorno (anos)

V = Valor total de investimento (global)

O = Custo operacional (anual)

E = economia apresentada mediante implantação do projeto (anual)

De acordo com o manual, há disponibilidade de outros modelos econômicos que levam em consideração os custos de capital, de operação e manutenção, da taxa e o período de retorno de investimento. A definição da viabilidade econômica do programa de conservação e reúso de água é atribuição da área financeira. No entanto, além dos aspectos monetários, deve ser considerada a disponibilidade futura de água para a manutenção das atividades no local.

III.3. Tratamento de Águas e Efluentes Industriais

III.3.1. Considerações iniciais

As Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) são locais destinados ao tratamento das águas residuárias tanto de origem doméstica quanto de origem industrial. Essas águas passam por vários processos de tratamento com o objetivo de separar e diminuir a quantidade de materiais poluentes presentes.

De acordo com DEZOTTI (2008), muitas vezes são necessários vários processos de tratamento para o enquadramento de um efluente dentro dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental. Esses processos incluem métodos convencionais com tratamentos primários, secundários e terciários que são aplicados de acordo com a natureza do efluente a ser tratado.

No caso de efluentes industriais, alguns apresentam alta concentração de matéria orgânica e podem conter inúmeros compostos tóxicos e recalcitrantes. Dessa forma,

grandes desafios são enfrentados para o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento dessas águas. Devido à diversidade de efluentes gerados em cada indústria, existem muitas variáveis que dificultam a padronização dos processos de tratamento.

III.3.2. Métodos Convencionais

De uma maneira geral, os processos de tratamentos convencionais são constituídos de tratamentos primários, secundários e terciários. Os tratamentos primários visam a remoção de sólidos grosseiros, sólidos em suspensão e flutuantes. O gradeamento, caixa de areia, sedimentação, floculação e coagulação são exemplos de tratamentos primários.

O tratamento secundário é a etapa de degradação biológica dos compostos orgânicos. Os microrganismos que constituem esta etapa oxidam os poluentes orgânicos não recalcitrantes promovendo a conversão da matéria orgânica presente no efluente em constituintes inorgânicos e ainda transformam ou removem nutrientes, como nitrogênio e fósforo. O grau de remoção de compostos orgânicos é bastante dependente da remoção de sólidos suspensos pelo processo de sedimentação primária. A remoção de poluentes orgânicos durante o tratamento biológico inclui a adsorção nos flocos microbianos e posterior remoção no lodo biológico, degradação química e biológica, e transformação e volatilização durante a aeração (BILA, 2005; DEZOTTI, 2008).

Os tratamentos biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios. O tratamento aeróbio de efluentes ocorre na presença de oxigênio molecular e a remoção dos compostos de carbono é feita por uma biomassa altamente heterogênea que metaboliza as substâncias orgânicas gerando como produtos principais o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O). Já o tratamento anaeróbio de efluentes ocorre na ausência de oxigênio molecular, onde bactérias facultativas ou estritamente anaeróbias degradam compostos orgânicos complexos, os quais sofrem uma série de processos oxidativos sequenciais até serem convertidos em metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e outros subprodutos mineralizados (DEZOTTI, 2008). De acordo com LEDAKOWICZ *et al.* (2001), o processo anaeróbio pode gerar compostos cancerígenos e subprodutos tóxicos.

O tratamento biológico pode apresentar muitas dificuldades operacionais, pois é dependente do meio e das características do efluente. A matéria orgânica dissolvida no

efluente secundário é uma mistura heterogênea de materiais orgânicos complexos, incluindo os ácidos hidrofílicos, substâncias húmicas, proteínas, ácidos carboxílicos, lipídios, polissacarídeos, aminoácidos e hidrocarbonetos (LEENHEER & CROUE, 2003; WEI *et al.*, 2005).

Embora a matéria orgânica desempenhe um papel importante no ecossistema, o potencial de conversão em subprodutos cancerígenos pode ser elevado quando a água é reutilizada após processo de cloração. Além disso, há algumas dificuldades de operação, como a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo necessário para a oxidação completa da matéria orgânica, a dificuldade de disposição do lodo, a estreita faixa de pH e a temperatura na qual o sistema biológico é ativo (VILLANUEVA *et al.*, 2003; KIM & YU, 2007; XUE *et al.*, 2008)

Os tratamentos terciários (ou etapas de polimento) têm como finalidade remover as quantidades remanescentes de poluentes provenientes do tratamento secundário. Em geral, os poluentes orgânicos não removidos no tratamento secundário são considerados recalcitrantes, de difícil degradação. Processos oxidativos empregando agentes químicos, como a cloração e a ozonização, são alternativas para a degradação desses poluentes, porém deve-se atentar aos custos e à formação de subprodutos recalcitrantes ou mais tóxicos que o composto original em algumas condições, como, por exemplo, a formação de trihalometanos (THM) pelo uso do cloro como oxidante. De acordo com VIANNA *et al.* (2008), os POA têm sido extensivamente estudados como tratamento terciário devido à alta capacidade de degradar um grande número de substâncias recalcitrantes através de procedimentos de custo relativamente baixo e de simples operação.

Os processos de tratamento de efluentes industriais podem ainda ser divididos em dois tipos: os baseados na transferência de fase e os baseados na eliminação dos poluentes (SANTOS, 2007). Processos que envolvem a transferência de fase, como a precipitação, coagulação, filtração e a adsorção, se caracterizam pela redução do volume do meio contaminado pela transferência do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Assim, obtêm-se duas fases: uma composta pela água limpa e outra pela água residual contaminada. Segundo TOOR *et al.* (2006) cada método tem suas vantagens e desvantagens, porém a principal desvantagem dos processos de transferência de fase é

de apenas transferir os poluentes ao invés de destruí-los, levando à necessidade de etapas posteriores de tratamento e elevando o custo do processo.

Neste contexto, desenvolver técnicas alternativas para o tratamento de efluentes com alta eficiência de degradação e baixo custo de processo tem se tornado um grande desafio nos últimos anos, principalmente para remoção de compostos recalcitrantes.

III.3.3. Compostos orgânicos recalcitrantes

Os poluentes orgânicos recalcitrantes, também chamados de persistentes, são compostos químicos que geralmente apresentam alta massa molar e são altamente hidrofóbicos, podendo ser ou não tóxicos, além de serem praticamente não-voláteis. Um dos principais impactos ao meio ambiente está relacionado à baixa degradabilidade e à tendência ao acúmulo no meio onde são lançados (SANTOS, 2007).

Segundo KNAPP & CHALLONER (2003), a maioria dos poluentes recalcitrantes são originados nas indústrias de produtos químicos, nas refinarias, nas indústrias carboníferas, entre outras, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais. O constante lançamento destes poluentes no ecossistema aquático pode causar diversos problemas não apenas à biota marinha, mas também à saúde humana, pois o aumento da concentração de substâncias nos tecidos dos organismos durante toda cadeia alimentar acumula a substância tóxica até o topo da cadeia, onde se encontra o homem. Além da bioacumulação, o problema de poluição pode ser também visual, causado por corantes, ou pela eutrofização, fenômeno causado pelo excesso de nutrientes que aumenta a proliferação de algas, aumentando a turbidez da água, diminuindo a penetração da luz e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de O₂ no meio, prejudicando a vida marinha.

É válido lembrar que devido ao desenvolvimento acelerado das indústrias nos últimos anos, o constante lançamento de efluentes nas águas superficiais tem contaminado cada vez mais o meio ambiente com várias classes de compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes, como solventes orgânicos voláteis, dioxinas, pesticidas e aromáticos, sendo, portanto, muito importante remover ou reduzir o máximo possível dos compostos recalcitrantes no efluente final.

III.4. Processo de Separação com Membranas

III.4.1. Considerações iniciais

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser descritos como uma variação dos processos convencionais de filtração, onde os poros das membranas são muito inferiores aos tamanhos de poro dos processos convencionais de filtração. Os PSM podem reter diferentes tamanhos de partículas utilizando diferentes tipos de membranas como, por exemplo, membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI).

Os PSM têm sido muito estudados nas últimas décadas. Esta tecnologia tem sido amplamente estudada e utilizada em refinarias para o tratamento de efluentes. Apesar das diversas vantagens dos PSM, como a geração de um efluente de alta qualidade, as desvantagens do sistema é ainda o alto custo e problemas de incrustação e entupimento dos poros do meio filtrante. A REGAP tem estudado diversos PSM, porém este trabalho enfatizará processos de BRM e OI, que antecede e sucede, respectivamente, o efluente bruto estudado.

III.4.2. Tecnologia de membranas

De acordo com HABERT *et al.* (2006), membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

As membranas apresentam uma série de vantagens que as permitem competir com as técnicas clássicas de separação. Algumas dessas vantagens são a economia de energia, pois promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, a seletividade e a simplicidade de operação e de aumento de escala, visto que os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos piloto operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente.

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes tipos e estruturas, podendo ser sintéticas ou inorgânicas, densas ou porosas (HABERT *et al.*, 2006). As membranas sintéticas são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas mais variadas. As membranas de materiais inorgânicos apresentam uma vida útil maior, porém têm custo mais elevado do que as poliméricas. Com relação à estrutura, tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

A caracterização das membranas é feita através de parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às propriedades de transporte. Os principais PSM utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico, expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial, e/ou o gradiente de potencial elétrico. Os processos de MF, UF, NF e OI, por exemplo, são processos cuja força motriz é o gradiente de pressão. Os processos de pervaporação, permeação de gases e diálise usam como força motriz o gradiente de concentração e o processo de eletrodíálise usa como força motriz o gradiente de potencial elétrico (HABERT *et al.*, 2006). Assim, em função das características da membrana utilizada e do tipo de força motriz aplicada é possível identificar os PSM mais adequados para cada fim.

De acordo com BELLONA & DREWES (2007), a NF e a OI são capazes de remover a maioria da matéria orgânica dissolvida (MOD) e componentes inorgânicos na água, apesar da necessidade de uma alta pressão de alimentação para a operação. Por outro lado, os processos de MF e UF são capazes de separar a maioria das partículas e microrganismos da água bruta, e são considerados como alternativa para a clarificação convencional e unidades de filtração (CHOI & DEMPSEY, 2004). No entanto, vários estudos mostram que ambos não removem a MOD efetivamente (ZHANG *et al.*, 2003; KARNIK *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2005).

Para aumentar a remoção de MOD e amenizar a incrustação nas membranas, uma série de processos de pré-tratamento podem ser integrados aos sistemas de MF e UF, tais como a coagulação (ZHANG *et al.*, 2008), a adsorção (HA *et al.*, 2004) e a fotocatalise

(CHOO *et al.*, 2008). Porém, nos últimos anos, a tecnologia de BRM tem se tornado uma alternativa interessante no campo do tratamento de águas residuais.

Muitos estudos têm sido direcionados também ao processo de osmose inversa. De acordo com NORBERG *et al.* (2007), as novas gerações de membranas de OI que operam com baixa pressão poderiam reduzir significativamente a pressão de operação e os custos, e ainda continuar produzindo um permeado de igual qualidade.

É válido ressaltar que muitas refinarias já estão buscando tratar seus efluentes com membranas por esta ser uma alternativa tecnológica mais limpa, gerando efluentes com boas características, possibilitando a reutilização da água e reduzindo os custos de processo. O efluente de refinaria tratado neste trabalho é proveniente da saída de um biorreator piloto com membranas submersas e segue para uma etapa de osmose inversa. Estes processos serão descritos a seguir.

III.4.3. O biorreator com membranas

De acordo com TIAN *et al.* (2009b), o BRM pode ser considerado uma combinação de processos com membrana e processos de lodos ativados. Desta forma, este reator pode ser definido como um processo que congrega reator biológico à tecnologia de membranas. O BRM oferece muitas vantagens sobre os tratamentos biológicos convencionais, tais como a construção de ETE mais compactas ocupando áreas menores em relação ao processo de lodos ativados convencional, excelente qualidade da água tratada e completa separação de sólido-líquido.

Apesar das grandes vantagens dos BRM, um dos principais obstáculos para a sua aplicação é a incrustação da membrana, que pode causar perda de permeabilidade e, então, o aumento do consumo de energia. Muitas pesquisas têm focado o comportamento dos incrustantes e os fatores que influenciam a incrustação da membrana (KIMURA *et al.*, 2005; FAN & ZHOU, 2007). Alguns parâmetros podem afetar o desempenho das membranas, tais como a pressão através da membrana, a velocidade tangencial do lodo no módulo, a porosidade da membrana, hidrofobicidade, a concentração de sólidos suspensos no tanque e a inserção de ar junto com a corrente de alimentação, a frequência e a pressão de retrolavagem e as técnicas de limpeza química.

NG *et al.* (2006b) relataram que a incrustação na membrana pode ser reduzida quando se adota estratégias adequadas e parâmetros operacionais apropriados, como por exemplo, ao operar um BRM com o fluxo abaixo do seu fluxo crítico é mais difícil de incrustar. Limpeza física e química periódica também podem atenuar a incrustação da membrana.

Os BRM estão sendo amplamente estudados e aplicados em aumento de escala no tratamento de efluentes (NELSON *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2008; DHAOUADI & MARROT, 2008). WILLIAMS & PIRBAZARI (2007) constataram que o BRM foi eficaz para a remoção de matéria orgânica biodegradável e de precursores de THM quando combinado com o ozônio e carvão ativado em pó (CAP). LI & CHU (2003) alcançaram mais de 60% de remoção de carbono orgânico total (COT) e 95% de remoção de amônia no processo BRM submerso para o tratamento de águas superficiais poluídas. No entanto, os resultados apresentados por SAGBO *et al.* (2008) não foram tão instigantes, pois a eficiência de remoção de COT obtida foi de apenas 25%, embora o BRM tenha mostrado um bom desempenho na eliminação de amônia em seu estudo.

Muitas vezes, o BRM pode gerar efluentes tratados que atendem os padrões de qualidade para o lançamento e as exigências para o reúso de água (DEZOTTI, 2008). Nos BRM, os módulos de MF ou UF funcionam como uma espécie de barreira, retendo a biomassa, permitindo o controle do tempo de retenção celular independentemente do tempo de retenção hidráulica. Módulos submersos no tanque de aeração ou módulos acoplados externamente ao reator podem ser utilizados.

O crescente interesse pelos PSM tem levado diversas indústrias a mudarem os processos biológicos e investirem nos BRM. Diversos estudos vêm sendo feitos associando o BRM com adsorção em carvão ativado. NG *et al.* (2006a) investigaram a operação do BRM com a adição de CAP para o tratamento de águas residuais e os resultados indicaram que o CAP no biorreator foi não apenas capaz de aumentar a remoção de matéria orgânica, mas também capaz de melhorar o desempenho de filtração da membrana. O aumento da remoção de matéria orgânica através da adição do CAP também foi observado por HAI *et al.* (2008) em um BRM para o tratamento de efluentes têxteis contendo corantes azóicos.

REZNIK *et al.* (2008) avaliaram, em colunas piloto e escala de laboratório, a adsorção de matéria orgânica dissolvida em carvão ativado granular (CAG), betuminoso e vegetal, como pré-tratamento para osmose inversa alimentada por efluente proveniente de BRM. O pré-tratamento com CAG resultou em 80-90% de remoção da matéria orgânica dissolvida do efluente do BRM, além de manter estável a permeabilidade da membrana e aumentar a qualidade do permeado. A matéria orgânica removida pelo pré-tratamento com CAG era composta principalmente de hidrofóbicos e componentes biodegradáveis, que constitui a principal fração causadora da incrustação biológica.

NGO & GUO (2009) desenvolveram um bio-floculante modificado (GBF) para o BRM aerado convencional mostrando que 95% do carbono orgânico dissolvido (COD) e 99,5% do fósforo total puderam ser removidos, e uma incrustação quase nula na membrana pode ser obtida com a adição do GBF. THUY & VISVANATHAN (2006) estudaram a tratabilidade de efluentes industriais contendo altas concentrações de compostos fenólicos pelo sistema BRM e perceberam que as eficiências de remoção poderiam chegar a 99% para o fenol e 95% para o 2,4-diclorofenol.

TIAN *et al.* (2009a) investigou o processo híbrido de carvão ativado com biofilme (CAB) e BRM para a produção de água potável a partir de água bruta poluída. Os resultados mostraram que o CAB removeu uma grande quantidade de matéria orgânica e de amônia através da adsorção e da biodegradação. Os autores também mostraram que, devido ao pré-tratamento com CAB, a incrustação na membrana do BRM foi amenizada e a limpeza da membrana foi menos freqüente.

III.4.4. Osmose Inversa

Convencionalmente, a osmose é definida como o movimento líquido de água através de uma membrana seletivamente permeável impulsionado por uma diferença de pressão osmótica através da membrana. Uma membrana seletivamente permeável permite a passagem de água, mas rejeita moléculas ou íons de soluto.

A OI é o processo de separação com membrana usado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como

glicose. A diferença entre OI e UF está no tamanho do soluto retido, visto que as membranas de OI são mais fechadas, apresentando uma maior resistência à permeação. Por este motivo, nos processos de OI são necessárias pressões mais elevadas do que as utilizadas em UF.

Numerosas publicações sobre o uso de OI para tratamento de água e recuperação de águas residuais aparecem na literatura, porém sua aplicação tem se estendido a diversas outras áreas. A OI têm sido usada para tratar efluentes industriais, para concentrar lixiviado e concentrar alimentos líquidos (CATH *et al.*, 2006). Também está sendo avaliada para a recuperação de águas residuais visando reutilização potável e para dessalinizar água do mar (SOUARI & HASSAIRI, 2007).

HERZBERG *et al.* (2010) avaliaram os efeitos da microfiltração (MF) como pré-tratamento para osmose inversa (OI) na incrustação das membranas de OI, utilizando efluente secundário e constataram que o biofilme desenvolvido na membrana de OI não foi influenciada pelo pré-tratamento com MF.

III.5. Processos Oxidativos Avançados

III.5.1. Considerações iniciais

Em função da baixa eficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos existentes para remoção de substâncias recalcitrantes em efluentes, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido considerados métodos promissores para a remoção de poluentes orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes em soluções aquosas.

Estes processos têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos e não seletivos, em quantidade suficiente para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes na água de efluentes, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e

H₂O (AMIRI *et al.*, 1997). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, irradiação na região UV, fotocatalise e reagente de Fenton (STEPNOWSKI *et al.*, 2002; ZALAZAR *et al.*, 2008; ROSAL *et al.*, 2009).

Para o tratamento de efluentes de refinaria, o ozônio e o peróxido de hidrogênio se mostram muito atrativos por envolverem reações com alto poder oxidante e por não gerar resíduos. Geralmente, os compostos encontrados em efluente de refinaria são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas. Estas ligações podem ser rompidas com os POA formando moléculas menores, tornando o efluente mais biodegradável. Os POA com O₃, H₂O₂ e irradiação UV serão enfatizados neste trabalho.

III.5.2. Ozonização

O ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX (GOTTSCHALK *et al.*, 2000). É produzido por descarga elétrica no ar ou oxigênio puro e esta reação pode ser catalisada por radiação, ultra-som, H₂O₂ e catalisadores homogêneos (metais). O ozônio apresenta duas grandes vantagens: além de ser um forte agente oxidante podendo oxidar uma série de compostos orgânicos e inorgânicos, o ozônio não é uma fonte intrínseca de poluição. Na Tabela III.6 pode-se observar que o ozônio é um dos oxidantes mais fortes.

Tabela III.6. Potencial de oxidação de algumas substâncias químicas (*pH=0) (LOBO & RIED, 2008)

Substância/Composto	Potencial de Oxidação (V)
Radical ·OH	2,80
Ozônio	2,07*
Peróxido de Hidrogênio	1,79*
Permanganato	1,70*
Hipoclorito	1,49*
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27*
Oxigênio Molecular	1,23*

Outros oxidantes comumente empregados, como KMnO_4 e Cl_2 , costumam levar à formação de sub-produtos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser ainda mais tóxicos que os compostos poluentes originais (MAHMOUD & FREIRE, 2007). Assim se evidencia a segunda propriedade vantajosa do ozônio, pois seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos.

A molécula de ozônio possui uma geometria triangular, onde o átomo de oxigênio central utiliza orbitais sp^2 para formar ligações σ com os demais oxigênios. De acordo com LEE (2001), os orbitais p_z dos três oxigênios são utilizados para formar uma ligação π deslocalizada, sendo que as duas ligações desta molécula são equivalentes, com comprimentos iguais. Devido a este arranjo, o ozônio é dipolar e pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados como alquenos, alquinos, anéis aromáticos, etc. O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via ozonólise (GOTTSCHALK *et al.*, 2000), como apresentado na Figura III.2.

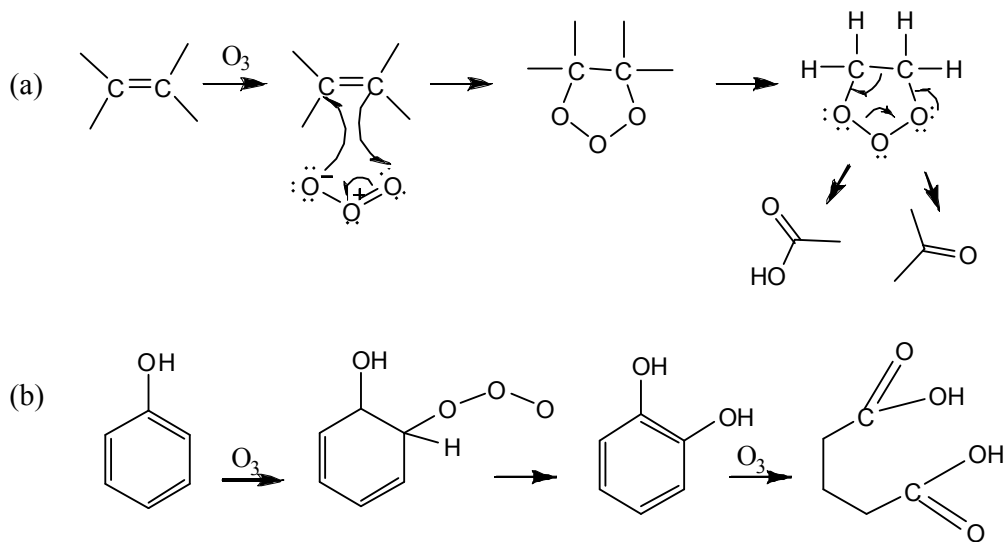


Figura III.2. (a) Reação direta do ozônio com a matéria orgânica via ozonólise. (b)

Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.

(Adaptado de GOTTSCHALK *et al.*, 2000)

MAHMOUD & FREIRE (2007) ressaltam ainda que compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxila. Em geral, as formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que as formas neutras não dissociadas. De acordo com GOTTSCHALK *et al.* (2000), as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO₂ e H₂O, sendo os aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação.

É importante ressaltar que para o bom rendimento do processo de ozonização, deve-se buscar uma maior área de transferência entre as bolhas de O₃ e o efluente. Para tal, diversos desenhos de reatores são propostos na literatura: colunas de borbulhamento em contra-corrente, leito recheado, coluna com pratos, misturadores estáticos, reatores com jatos de O₃ e vasos agitados, por exemplo.

Uma maneira de contornar a limitação cinética, a alta seletividade na degradação e a baixa eficiência na mineralização dos poluentes é usar a alta reatividade e as reações indiretas do ozônio em meio aquoso, onde o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (HO^-), sendo que a reação entre O₃ e HO^- desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza e/ou concentração de espécies químicas presentes. De maneira simplificada, GOTTSCHALK *et al.* (2000) apresenta três etapas do mecanismo de reação da ozonização: iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação, a reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido O_2^- e do radical hidroperoxila $HO_2\cdot$, que apresenta um equilíbrio ácido-base, como mostram as equações III.2 e III.3.



Na etapa de propagação, o ânion radical ozonóide ($\cdot O_3^-$) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($\cdot O_2^-$) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila, como apresentado nas equações III.4, III.5 e III.6.



O radical $HO \cdot$ pode reagir com o ozônio de acordo com as equações III.7, III.8 e III.9.



Com o decaimento de $HO_4 \cdot$ para O_2 e $HO_2 \cdot$, a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem $HO \cdot$ para radicais superóxidos $\cdot O_2^-$ e/ou $HO_2 \cdot$ promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas também podem agir como promotoras.

Por fim, na etapa de terminação algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila (equações III.10 e III.11) e formam radicais secundários que não produzem $\cdot O_2^-$ e $HO_2 \cdot$ atuando como inibidores das reações em cadeia.



Outra possibilidade para reação de terminação segue a equação III.12, entre dois radicais:



A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxilas (equação III.13):



A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (O_3), via radicais $HO\cdot$ ou ainda uma combinação desses dois oxidantes. O caminho da oxidação é determinado pela razão das concentrações de ozônio e radicais $HO\cdot$ e as correspondentes cinéticas de reação. O ozônio é um oxidante muito seletivo, porém os radicais $HO\cdot$ são espécies muito reativas e com baixa seletividade, que reagem com a maior parte das moléculas orgânicas com velocidades bem maiores (GLAZE, 1987; ANDREOZZI *et al.*, 1999). Devido a estas vantagens, o emprego do ozônio visando a formação de radicais hidroxila é muito mais versátil e costuma ser a forma mais empregada, principalmente por ser muito eficiente para promover a completa oxidação dos compostos orgânicos.

É importante mencionar que a variação do pH costuma ser a metodologia utilizada mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Segundo GOTTSCHALK *et al.* (2000), sob condições ácidas ($pH < 4$) o mecanismo direto predomina, porém acima de 10 o mecanismo se torna predominantemente indireto, ou seja, via radicalar. Para águas superficiais ou subterrâneas com pH em torno de 7, ambos os mecanismos – direto e indireto – podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles. A Figura III.3 mostra as duas vias pelas quais o O_3 pode reagir com compostos orgânicos poluentes.

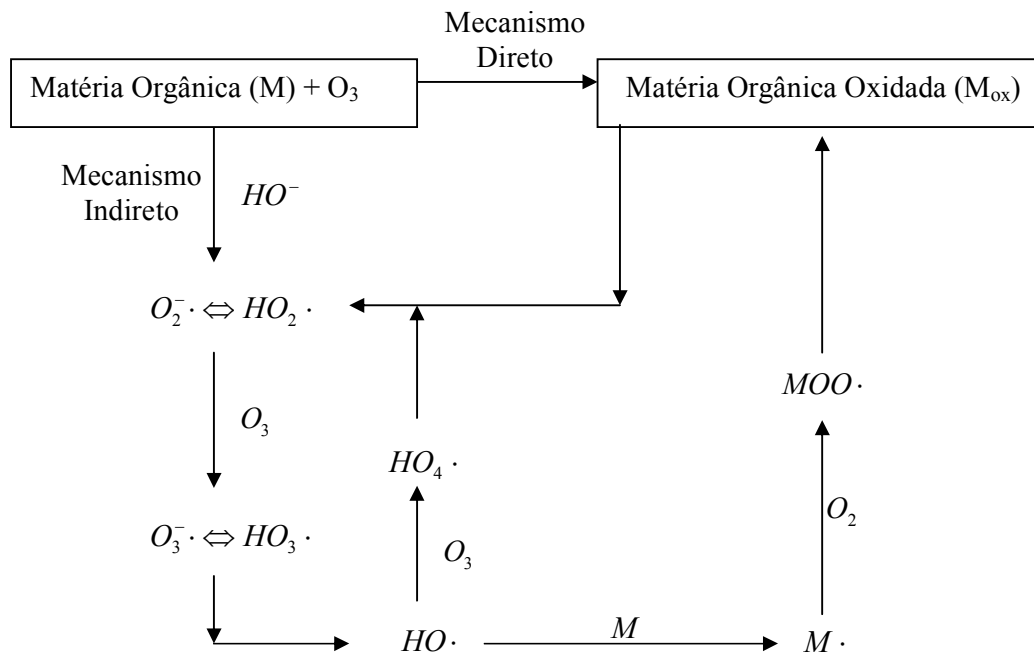


Figura III.3. Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso.
(Adaptado de DEZOTTI, 2008)

Além da inativação de uma série de organismos patogênicos, os efeitos depuradores do ozônio são mais pronunciados na remoção de cor e formação de moléculas menores, com maior hidrofiliabilidade e menor toxicidade, pois as etapas oxidativas tendem a fragmentar macromoléculas poluentes (MORAES *et al.*, 2000). Estas oxidações podem contribuir para a transformação dos poluentes em produtos mais facilmente metabolizados pelos microrganismos, aumentando a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes aos tratamentos biológicos.

Como agente químico no processo de desinfecção, o ozônio apresenta vantagens e desvantagens (NGO & SAHGAL, 1989). Algumas delas são descritas abaixo:

Vantagens:

- É um agente oxidante mais forte do que o cloro;
- Mata bactérias mais rapidamente do que o cloro e também destrói vírus;
- A ação é menos sensível ao pH em relação ao cloro;
- As cinéticas de oxidação são frequentemente rápidas e não impõem limitações no tratamento de água;
- Pode eliminar odores e oxida a matéria orgânica;

- As algas, após tratamento com o cloro, crescem com o tempo, porém o ozônio controla o crescimento das algas pelo mecanismo indireto (oxidação dos nutrientes).

Desvantagens:

- O transporte é potencialmente perigoso;
- Ação de oxidação não seletiva;
- Tempo de decomposição curto;
- O custo da aquisição do gerador é relativamente alto;
- Alto consumo de energia;
- Explosivo quando concentrado.

Embora alguns estudos mostrem que os processos de ozonização podem promover certa redução na DQO e no teor de COT, geralmente os níveis de redução de matéria orgânica são menores que os obtidos com outros POA ou necessitam de um dispêndio maior de reagentes e/ou energia, tornando-os desfavoráveis do ponto de vista econômico.

Devido a estas limitações, estudos buscam aumentar a eficiência dos processos de ozonização, principalmente com relação às taxas de mineralização dos compostos orgânicos poluentes. Neste sentido, o uso de POA combinando ozônio com H_2O_2 e radiação UV, por exemplo, vem sendo avaliado por diversos grupos de pesquisa.

III.5.3. Processos Oxidativos Avançados

Os POA são alternativas tecnológicas para degradação de substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos em baixas concentrações. São considerados como tecnologias limpas, pois não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes e, além disso, os produtos finais da reação são CO_2 e H_2O , íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos.

Sabendo que o princípio dos POA envolve a geração de radicais hidroxilas ($HO\cdot$), um forte oxidante, que promove reações de degradação nas moléculas orgânicas presentes nas águas contaminadas, quanto maior a eficiência na geração destes radicais, maior

será o poder oxidativo do sistema. Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a Tabela III.7.

Tabela III.7. Sistemas típicos de POA

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO ⁻	O ₃ /Catalisador
	O ₃ / H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Algumas das vantagens dos POA são a mineralização das substâncias presentes no efluente e não apenas transferência de fase; podem levar à mineralização completa dos poluentes, se necessário, ou formas biodegradáveis; possibilitam tratamento *in-situ*; são muito usados para compostos refratários a outros tratamentos; possibilidade de combinação com carvão ativado, processos biológicos e outros, diminuindo o custo total do tratamento; geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final; são eficientes para uma grande faixa de contaminantes e concentrações; tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada e podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente (MOLINARI *et al.*, 2002; KUSIC *et al.*, 2006; SAIEN & NEJATI, 2007).

KUSIC *et al.* (2006) investigaram as melhores condições experimentais para reações com O₃ e H₂O₂ variando pH inicial e concentração de H₂O₂, a fim de encontrar as condições com maior degradação e maior mineralização de fenol. Os processos foram avaliados com base nos critérios de custo-eficiência e os resultados serviram de comparativo para este trabalho.

III.5.3.1. Radiação UV

No espectro das ondas eletromagnéticas provenientes do sol, a radiação ultravioleta (UV) está entre os raios-X e a luz visível (Figura III.4). A radiação UV é a parte do espectro eletromagnético referente ao comprimento de onda entre 100 e 400 nm.

Conforme a intensidade com que a radiação UV é absorvida pelo O₂ e pelo O₃, divide-se a região UV em três faixas, conforme a Tabela III.8.

Tabela III.8. Intervalos da região ultravioleta (INPE, 2010)

Nome	Intervalo espectral (nm)	Características
UV-C	100 – 280	Completamente absorvida pelo O ₂ e O ₃ estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. É utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos.
UV-B	280 – 320	Fortemente absorvida pelo O ₃ estratosférico. É prejudicial à saúde humana, podendo causar queimaduras e a longo prazo câncer de pele.
UV-A	320 – 400	Sofre pouca absorção pelo O ₃ estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém o excesso de exposição pode causar queimaduras e a longo prazo causa o envelhecimento precoce.

Segundo CAVALCANTE (2005), as faixas UV-A e UV-C são mais usadas em aplicações ambientais. A radiação UV-A, também conhecida como radiação de ondas longas, tem seu pico de emissão em 365 nm e algumas em 350 nm. A radiação UV-C, também conhecida como radiação de ondas curtas, é usada pra desinfecção de águas e efluentes.

O espectro da radiação emitida por lâmpadas UV-C usadas para fins de desinfecção tem pico de emissão em aproximadamente 254 nm (CASTRO, 2004). Comprimentos de onda específicos podem atuar no material genético dos microrganismos causando danos ao DNA ou RNA. A extensão dos danos depende da exposição à radiação UV. A inativação ocorre pelo fato dos microrganismos não conseguirem se multiplicar (MIERZWA, 2008).

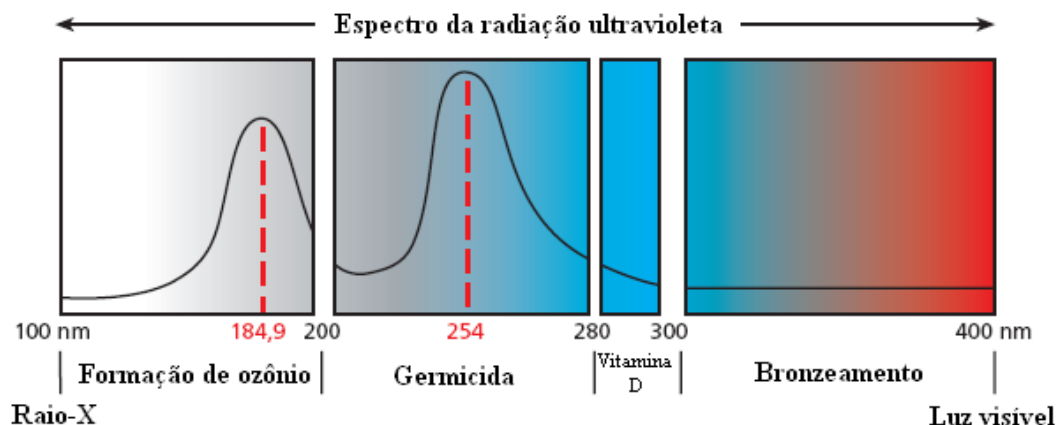


Figura III.4. Espectros da radiação UV (Adaptado de UVTA, 2006)

De acordo com MIERZWA (2008), a água pode absorver a radiação UV. Em geral a absorvância de radiação UV varia com o comprimento de onda. Quanto maior o comprimento de onda menor é a absorção. A absorvância em 254 nm (ABS254) é uma medida da quantidade de radiação absorvida pela água, assim a quantidade efetiva de radiação UV disponível é menor que a intensidade fornecida pela lâmpada.

Conforme dados da empresa EDSTROM INDUSTRIES (2003), os níveis de concentração máxima recomendados para tratamento de água por radiação UV são apresentados na Tabela III.9.

Tabela III.9. Requisitos de qualidade da água para desinfecção com radiação UV (EDSTROM INDUSTRIES, 2003)

Característica da água	Nível máximo permitido para tratamento de água com UV
Turbidez (UTN)	5
Sólidos Suspensos (mg/L)	10
Cor	*
Ferro (mg/L)	0,3
Manganês (mg/L)	0,05
pH	6,5 – 9,5

* a cor da água não afeta a desinfecção por radiação UV

É interessante mencionar que a principal diferença entre a lâmpada germicida e a fluorescente é que a germicida é construída com quartzo, ao passo que a fluorescente é feita com vidro, com camada interna de fósforo que converte a luz UV para luz visível.

As colisões entre os elétrons e os átomos de mercúrio provocam as emissões de radiação ultravioleta que não são visíveis ao olho humano. Quando esses raios colidem com o fósforo, eles “fluorescem” e se convertem em luz visível. O tubo de quartzo transmite 93% dos raios UV da lâmpada ao passo que vidro emite muito pouco (TARRÁN, 2002).

HILSDORF (2002) apresenta algumas vantagens e desvantagens da radiação ultravioleta na desinfecção.

Vantagens:

- Eficiente na maioria das vezes;
- Não requer transporte e armazenamento de produtos químicos;
- Não forma subprodutos;
- Processo de fácil operacionalização.

Desvantagens:

- Efeito limitado sobre outros contaminantes;
- Sólidos suspensos e a turbidez interferem na eficácia da desinfecção;
- Destruição limitada de microrganismos e vírus (254 nm);
- Técnica de polimento pode ser prejudicada se a concentração de orgânicos na água de alimentação for muito alta.

III.5.3.2. Fotólise do ozônio (O₃/UV)

Quando associado à radiação ultravioleta, o poder oxidante de ozônio aumenta significativamente, em função da geração do forte oxidante radical hidroxila, como mostram as equações III.14 a III.17:



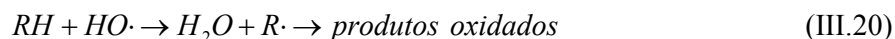
Uma das limitações que o processo apresenta é de que o meio não deve ser opaco, conter sólidos em suspensão, uma vez que a transmissão da luz UV no meio é fundamental para a formação de radicais $\cdot OH$. Segundo GOTTSCHALK *et al.* (2000), as lâmpadas de raios ultravioleta devem ter emissão de radiação máxima em 254 nm para uma fotólise do ozônio eficiente. O autor ainda acrescenta que a oxidação direta de H_2O_2 normalmente pode ser negligenciada em condições normais (pH entre 5 a 10 e temperatura ambiente), no entanto a fotólise direta do poluente pode ocorrer se ele absorve o comprimento de onda utilizado.

Recentemente, alguns pesquisadores como PENGYI *et al.* (2003) e JEONG *et al.* (2005) têm proposto a utilização deste sistema para degradação de compostos orgânicos voláteis, em fase gasosa. Entretanto, a utilização desta técnica na destruição de poluentes voláteis em fase aquosa está sujeita a um fator limitante, representado pela liberação das moléculas voláteis da solução por adição de O_3 , de forma similar à prática de “ar stripping”.

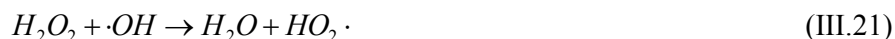
III.5.3.3. Fotólise do peróxido de hidrogênio (H_2O_2/UV)

Segundo ANDREOZZI *et al.* (2000) e ANDREOZZI *et al.* (2003), unindo-se o mecanismo de degradação por fotólise com radiação UV ao mecanismo químico oxidativo com H_2O_2 , o tratamento híbrido H_2O_2/UV fornece, em geral, uma degradação maior do que a obtida com a aplicação dos processos separadamente.

A formação de radical $HO\cdot$ ocorre devido à oxidação direta do peróxido através da irradiação UV. As equações III.18 a III.20 mostram formação do radical $HO\cdot$ e a oxidação de um composto R.



O peróxido também pode ser agir como capturador de $\cdot OH$. Por este motivo, altas concentrações de H_2O_2 podem reduzir a eficiência, através da reação III.21.



Segundo BANDARA *et al.* (1997), a taxa de adição de H₂O₂ pode influenciar na mineralização. Os autores observaram um aumento na taxa de mineralização com a adição de peróxido aos poucos na reação, ao invés de adicioná-lo no início da reação. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo fato do H₂O₂, mesmo em condições ótimas de operação, poder atuar como capturador de ·OH (equação III.21), e ainda pela forte ocorrência de intermediários que dificulta o alcance do estado pseudo-estacionário. Assim, haverá competição entre os intermediários e o poluente alvo do radical ·OH. É interessante, portanto, avaliar uma modificação experimental da batelada simples para a batelada alimentada com pequenas taxas de aplicação do H₂O₂ no decorrer da reação (CRUZ, 2000).

ANDREOZZI *et al.* (1999) relataram que a fotólise do H₂O₂ aquoso depende do pH e cresce à medida que condições mais alcalinas são utilizadas por causa do coeficiente de absorvidade molar do ânion HO₂⁻. Em pH ácido o efeito dos “seqüestradores” de radicais, principalmente carbonatos e bicarbonatos, é anulado e, por isso, baixos valores de pH são normalmente preferidos para o processo H₂O₂/UV. A Tabela III.10. apresenta algumas vantagens e desvantagens do processo.

Tabela III.10. Vantagens e desvantagens do processo H₂O₂/UV

Vantagens	Desvantagens
Solubilidade do H ₂ O ₂ em água	Custo do processo
Geração de dois radicais ·OH por molécula de H ₂ O ₂ fotolisada	H ₂ O ₂ funciona como um “capturador” de radicais hidroxilas
Estabilidade térmica	
Procedimentos de operações simples	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas
Inexistência de problemas de transferência de massa	

Conforme descrito no tópico III.5.2, a ozonização direta envolve a degradação de compostos orgânicos por molécula de ozônio sob condições ácidas, enquanto que a ozonização indireta considera o mecanismo de degradação de compostos orgânicos via radicais hidroxila e ocorre sob condições básicas. No mecanismo direto, peróxido de hidrogênio participa de reações redox, onde ele pode se comportar como um oxidante ou como redutor, enquanto mecanismo indireto considera a formação de radicais livres

durante as reações de outros compostos inorgânicos, como íons ozônio ou quando é fotolizada (TARR, 2003). Em ambos os mecanismos diretos, os oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio tem potencial redox padrão muito mais baixos que os radicais hidroxila, formado por espécies dos mecanismos indiretos dos oxidantes (ORMAD *et al.*, 1997). Através da combinação de radiação UV com O_3 ou H_2O_2 , ou ambos, o poder de oxidação dos sistemas de degradação de poluentes orgânicos pode ser significativamente melhorado.

LOBO & RIED (2008) apresentam, de maneira esquematizada, os principais caminhos para a formação do radical hidroxila utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV, conforme Figura III.5.

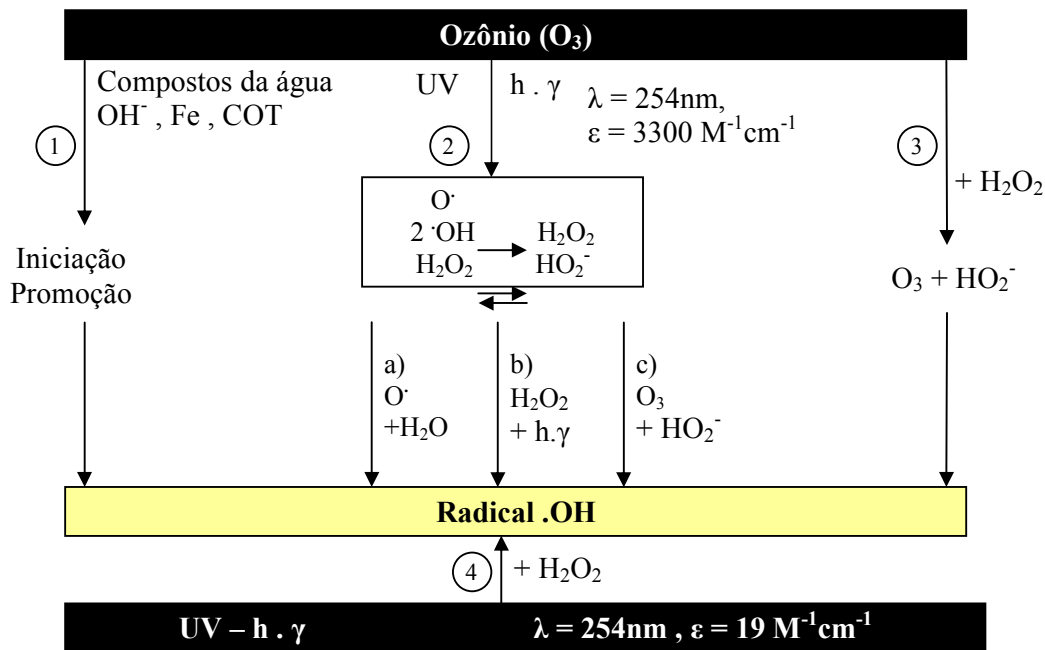


Figura III.5. O_3 , H_2O_2 e UV – possíveis mecanismos para formação do radical $\cdot OH$.

(Adaptado de LOBO & RIED, 2008).

No mecanismo 1, os compostos da água (ânions hidroxila, íons ferro e matéria orgânica) podem iniciar/promover a decomposição do O_3 dissolvido e gerar o radical $\cdot OH$. Entretanto, é difícil prever o caminho de formação do radical.

No mecanismo 2, diferentes espécies oxidadas são geradas durante o processo. O comprimento de onda típico para esse processo é 254nm. O coeficiente de extinção

molar (também chamado de coeficiente de absorção molar), que descreve a soma dos fótons absorvidos por molécula de ozônio, é de $3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Quanto maior o coeficiente de extinção, mais fácil é para determinar a absorção da radiação UV da molécula e, dependendo dos intermediários gerados (átomo de oxigênio excitado (a), peróxido de hidrogênio (b) ou a base conjugada do peróxido de hidrogênio HO_2^- (c)), há diferentes caminhos para a geração do radical $\cdot\text{OH}$. Na prática existem muitos outros caminhos além dos mencionados, entretanto o processo O_3/UV é complexo e pouco prático para descrever todas as reações químicas e cinéticas de produção de $\cdot\text{OH}$.

No mecanismo 3, com H_2O_2 o ozônio reage com a base conjugada do H_2O_2 para formar o radical.

No mecanismo 4, a radiação UV leva diretamente à formação do radical $\cdot\text{OH}$. Para a produção estequiométrica (1 mol de H_2O_2 : 2 mol de $\cdot\text{OH}$), esse processo teoricamente é o mais eficiente, porém o coeficiente de extinção molar para o H_2O_2 (a 254nm) é de apenas $19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Isso indica que esse processo é altamente dependente da transmitância UV (UV-T) e então, quando os raios UV-T diminuem, o baixo coeficiente resulta em menor rendimento do radical $\cdot\text{OH}$, podendo chegar a uma produção 20 vezes menor que o processo O_3/UV (LOBO & RIED, 2008). Uma alternativa para compensar esse baixo coeficiente é utilizar altas concentrações de H_2O_2 (>10 mg/L) para esse processo.

KUSIC *et al.* (2006) avaliaram comparativamente a eficiência do ozônio e/ou processos baseados em UV (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) para a minimização de fenol como um modelo de poluentes perigosos em águas residuais. Para todos os POA aplicados foram determinadas as melhores condições experimentais sobre os parâmetros do processo selecionado. Os autores estabeleceram que a remoção completa de fenol poderia ser obtida através do ajuste do pH e da dosagem de H_2O_2 e concluíram que o grau de mineralização total dependia do tipo de processo, número e tipo de oxidantes e/ou luz UV, e dos parâmetros estudados. O grau mais alto de mineralização obtido foi de 58% de remoção de COT pelo processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, que se mostrou o processo mais adequado para o efluente contendo fenol.

III.5.3.4. Literatura sobre POA

Além de KUSIC *et al.* (2006), diversos estudos têm sido realizados aplicando POA com ozônio, H₂O₂, radiação UV e outros elementos. A Tabela III.11 apresenta uma série de estudos que vêm sendo desenvolvidos e aplicados em diversas indústrias, com várias combinações e para diferentes setores, demonstrando a grande aplicabilidade dos POA, inclusive para o reúso industrial e como pré-tratamento para membranas, com diversas funções. A primeira parte da tabela apresenta as aplicações dos POA nos diferentes setores, enquanto a segunda parte apresenta estudos de POA para fins de reúso.

Tabela III.11. Principais fontes bibliográficas utilizadas para o estudo sobre POA

(Elaboração própria)

Referência	Abordagem	Observações/Resultados
HOIGNÉ, J., BADER, H. (1981)	Apresenta um método para avaliar a concentração aquosa de ozônio pela descoloração do trissulfonato índigo (anil) a 600 nm e pH<4 sempre que o ozônio não puder ser medido diretamente por absorção UV.	O método é estequiométrico e rápido. Analisou-se a variação da absorvância com o ozônio adicionado. O método foi aplicado na análise do ozônio residual.
NICOLE, I., LAAT, J., DORE, M., DUGUET, J.P., BONNEL, C. (Resumo) (1990)	Revelaram que a velocidade da fotólise do H ₂ O ₂ em água e temperatura fixas pode ser diretamente ligada às características espectrais de lâmpadas UV baixa pressão de vapor de mercúrio (fluxo incidente fotônicos 253,7 nm) e às características tecnológicas dos reatores.	O estudo mostrou que o H ₂ O ₂ é um interessante reagente para a determinação do fluxo incidente fotônicos de lâmpadas ultravioletas 253,7 nm baixa pressão de vapor de mercúrio e da refletividade da parede interna dos reatores fotoquímicos.
BANDARA, J., NADTOCHENKO, V., KIWI, J., PULGARIN, C. (1997)	Os autores observaram que se consegue obter um aumento da taxa de mineralização quando o peróxido não é totalmente adicionado no início da reação. (Batelada alimentada). Este trabalho serviu de embasamento para os estudos de processos com H ₂ O ₂ /UV em batelada alimentada.	Duas hipóteses foram sugeridas: o H ₂ O ₂ mesmo em condições ótimas atua como um capturador de ·OH e a ocorrência de um forte acúmulo dos intermediários, dificultando a formação do estado pseudo-estacionário. (Competição entre intermediários e alvos).
GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A. (2000)	Apresenta aspectos relacionados ao ozônio, demonstrando suas aplicações e mecanismos de reação.	Os autores apresentam uma descrição detalhada dos diferentes mecanismos de reação com O ₃ , H ₂ O ₂ e UV, descrevendo as variações de pH no processo.
STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., JASTORFF, B. (2002)	Estudaram a influência do tratamento com baixa concentração de H ₂ O ₂ combinado com UV na degradação de componentes orgânicos presentes em refinaria de petróleo. Vários experimentos de oxidação foram feitos para testar a aplicabilidade dos processos como método de pré-tratamento adicional.	A oxidação dos hidrocarbonetos totais de petróleo ocorreu em concentrações baixas de H ₂ O ₂ , a irradiação UV acelera o processo devido à formação do radical ·OH. A menor concentração de H ₂ O ₂ usada foi de 1,17mM. A redução máxima de 83% foi obtida utilizando a mais alta concentração de peróxido aplicada de 11,76mM.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., LEAL, E. S. (2004)	Reportaram a degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em águas residuais de refinarias e em outros efluentes da indústria petroquímica.	Como resultado destacaram a completa e rápida degradação de pentaclorofenol e fenol com H_2O_2/UV . Descrevem que o sistema H_2O_2/UV apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.
ALSHEYAB, M. A., MUÑOZ, A. H. (2006)	Estudaram a ozonização combinada com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) para redução da formação de THMs. Verificaram que a DQO e o COT podem ser removidos eficazmente por ozonização na presença de H_2O_2 . Em termos de $mgO_3/mgCOT$ a eliminação de COT aumentou com o aumento da concentração de ozônio.	Com 0,78 $mgO_3/mgCOT$ e 0,088 H_2O_2/O_3 , cerca de 94% de COD e 38% do COT foram eliminados em 30 min; Com 1,35 $mg O_3/mgCOT$ e 0,04 H_2O_2/O_3 , cerca de 88% de COD e 68% COT foram eliminadas em 30 min, e com 1,92 $mgO_3/mgCOT$ e 0,61 H_2O_2/O_3 , cerca de 79% de COD e 75% COT foram eliminados em 30 min.
KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L. (2006)	Comparam a eficiência dos processos com O_3 , H_2O_2 e UV combinados ou não para degradação de poluente orgânico, dando ênfase ao fenol.	Os resultados mostram que o processo de melhor remoção e mais econômico foi o de $O_3/H_2O_2/UV$, com remoção final de COT de 58% e custo de 1,41 Euros/grama com tempo menor que 30 minutos. O reator proposto nesta dissertação e os POA utilizados neste trabalho foram embasados na metodologia e nos resultados desta publicação.
MAHMOUD, A., FREIRE, R. S. (2007)	Apresentam alternativas para minimizar problemas decorrentes do emprego do ozônio no tratamento de compostos poluentes em meio aquoso. Avaliam a ozonização catalítica.	Como resultado, tem-se que os metais de transição aumentam a eficiência desse processo, principalmente por meio de espécies radiculares com características fortemente oxidantes e não seletivas.
YASAR, A., AHMAD, N., KHAN, A. A. A., YOUSAF, A. (2007)	Investigaram a eficiência dos POAs (Fenton, ozonização e H_2O_2/UV) na descoloração do corante azul CL-BR.	Os resultados mostraram que as eficiências de remoção de cor por UV ou H_2O_2 por si só não foram tão eficientes. Foi possível atingir 98% de remoção de cor com 30 minutos de ozonização em pH=9.
IBARRA, D. F. E., RAMIREZ, H. C., ALONSO, J. M., MAYOR, G. A., CASTAÑO, A. G. (2008)	Apresentam a implementação de um gerador de ozônio de alta voltagem e alta frequência de retorno para tratamento de água em um hospital na Colômbia.	Apresentam mecanismos de reação de um gerador de ozônio através da descarga de barreira dielétrica (DBD).
LOBO, W. S., RIED, A. (2008)	Fornecem um panorama geral de vários processos oxidativos avançados disponíveis no mercado e fornecem uma comparação dessas tecnologias para identificar qual POA é melhor para dada aplicação.	Um estudo de custo operacional das tecnologias de processos avançados é realizado e os autores apresentam o esquema dos possíveis mecanismos de reação com H_2O_2 , O_3 e UV.
WU, J. J., MURUGANANDHAM, M., CHANG, L. T., CHEN, S. H. (2008)	Investigaram a degradação do composto orgânico foto-resistente recalcitrante e o COT foi removido através de processos de O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , e H_2O_2/UV .	O melhor processo foi o de O_3/UV que chegou a remover 100% do COT em 60 minutos de reação em pH = 10.

CAÑIZARES, P., PAZ, R., SÁEZ, C., RODRIGO, M. A. (2009)	Avaliaram a capacidade técnica e econômica de três POAs: oxidação eletroquímica, ozonização e oxidação Fenton. A comparação foi feita com águas residuárias sintéticas.	Todas as três tecnologias foram capazes de tratar os resíduos, mas diferentes resultados foram obtidos em termos da eficiência e da mineralização.
WANG, K., GUO, J., YANG, M., JUNJI, H., DENG, R. (2009)	Estudaram a decomposição dos ácidos dicloroacético (DCAA) e tricloroacético (TCAA) com O ₃ , UV e todas as combinações entre UV, H ₂ O ₂ e O ₃ . Investigou ainda a cinética de decomposição de influência dos ácidos húmicos na reação.	Os resultados mostraram que só O ₃ ou só UV não resultaram em decomposição perceptível dos ácidos haloacéticos e entre todos os métodos de oxidação, o O ₃ /UV mostrou-se o mais adequado para decomposição do DCAA e TCAA. As constantes de velocidade para a decomposição do DCAA e TCAA diminuíram 41,1% e 23,8%, respectivamente, quando os ácidos húmicos foram adicionados a uma concentração de COT 1,2mg/L.
<i>POA visando Reúso</i>		
WADA, H, NAOI, T. (1997)	Estudo de águas residuárias contendo agentes de superfície ativos submetidos à ozonização com radiação UV e oxidada com peróxido, segue para coluna de carvão ativado, coluna de troca aniônica e catiônica.	Pela ozonização combinada com a radiação UV e H ₂ O ₂ , as substâncias orgânicas foram oxidadas com alto rendimento e a água tratada por carvão ativado pode ser reutilizada como água para dissolver limpeza produtos químicos.
KANG, S.F., YEN, H.Y., YANG, M.H. (2003)	Avaliam a possibilidade do tratamento de efluente de indústria têxtil por oxidação com H ₂ O ₂ /UV combinada com separação com membrana de osmose inversa para reúso em processos de evaporação.	Os resultados mostraram a possibilidade da combinação, com bons resultados.
MANCUSO, P. C. S., SANTOS, H. F. (2003)	Livro sobre conceitos, potenciais, legislações, tecnologias e custos do reúso de água.	Apresentam os parâmetros importantes para o reúso de efluentes industriais, limites da legislação e informações sobre custos dos processos.
BARBOSA, F. L., SZKLO, A., MAGRINI, A. (2005)	Analisa a experiência americana no reúso da água em refinarias e aponta perspectivas para a regulamentação do reúso da água no Brasil, utilizando os atuais instrumentos de gestão de recursos hídricos.	Apresentam a demanda total de água e efluentes líquidos gerados em uma refinaria, cerca de 250 a 350 litros por barril processado, e 0,4 a 1,6 m ³ de efluente/ m ³ de óleo refinado na planta, segundo o autor PIRAS (2000).
SILVA, M. K., TESSARO, I. C., WADA, K. (2005)	Apresentam o processo de BRM e suas vantagens, buscando reduzir carga de contaminantes e otimização do processo para o reúso.	Discutem sobre a redução da quantidade de produtos químicos utilizados no tratamento convencional e os fenômenos de interação entre os diversos componentes químicos presentes nos efluentes.

HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C., RODRIGUES, L. D. B., SILVA, M. C. C. (2007)	Os autores mostram aspectos legais e institucionais, além de apresentarem planos de conservação e reúso da água.	Fizeram levantamento e compilação de dados, identificação de opções para gestão da demanda e otimização do uso da água, determinação do potencial de reúso de água e aproveitamento de águas pluviais para uma indústria qualquer.
ALMADA, R. B. (2008)	Avaliou a eficiência de processos físico-químicos, como coagulação, floculação, filtração e adsorção em carvão ativado para tratamento de efluente industrial para fins de reúso.	Utilizou carvão ativado granular (CAG) mineral e vegetal (proveniente da casca de coco). Os resultados mostraram a viabilidade do reúso do efluente tratado para fins industriais na mesma unidade onde é produzido utilizando apenas processos físico-químicos acoplados.
RODRIGUES, M. A. S., AMADO, F. D. R., XAVIER, J. L. N., STREIT, K. F., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z. (2008)	Tratamento eletroquímico de efluentes de indústria têxtil com a finalidade de reúso. Aplicaram oxidação fotoeletroquímica (PEO) e eletrodialise (ED) no efluente industrial.	A remoção de matéria orgânica após os dois processos (PEO-ED) foi de 87,3% com pH do efluente final igual a 5,5. Viabilizaram a utilização da água no reúso.
MONTEIRO, J. P., MAGRINI, A., SZKLO, A. S., NUNES, R. T. S. (2004)	Realizam análise dos principais processos produtivos para identificar a demanda de água e avaliar aqueles de maior potencial para a aplicação do uso racional e para reúso. Discutem restrições de ordem legal para gerenciar a água.	Os autores apresentam o uso racional e o reúso da água como ferramentas para o gerenciamento das águas e efluentes da refinaria. Apresentam principais consumos de água de refinaria e a qualidade de seus efluentes.

III.6. Carvão Ativado Granulado

III.6.1. Considerações iniciais

Dentre os vários métodos de remoção de matéria orgânica existentes, o uso de filtros de carvão ativado granulado (CAG) está entre os mais eficientes. Uma das principais limitações da utilização de CAG é a necessidade de troca periódica do leito filtrante, uma vez que o tempo de vida do leito para a remoção de substâncias orgânicas são geralmente curtos e a regeneração deve ser constante.

Estudos mostram a possibilidade de remoção de compostos orgânicos na água em filtros de carvão ativado granular, quando estes são naturalmente colonizados por microrganismos. O uso de filtros de carvão ativado granulado com biofilme (CAB) é um método alternativo para a remoção de matéria orgânica, uma vez que a

biodegradação ocorre em sinergia com a adsorção e diminui ou elimina a necessidade da freqüente regeneração destes sistemas (GRAHAM, 1999). Alguns estudos mostram ainda que os POA acoplados com CAG ou CAB podem melhorar a eficiência de remoção da matéria orgânica e que os processos com CAG como pré tratamento aos processos com membranas podem gerar uma água de qualidade superior e reduzir a bioincrustação na membrana.

III.6.2. Fenômeno de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente é transferido da fase líquida para a superfície de um sólido e fica vinculado a interações físicas e/ou químicas. Dentro do fenômeno da adsorção, distinguem-se duas diferentes classes de interação entre as moléculas do fluido e do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: a adsorção física e a adsorção química.

A adsorção física (ou fisissorção) é um fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida, sem que haja uma reação química. A fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo por isso classificada como reversível. Ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao sólido. A energia liberada é baixa e as moléculas do fluido podem ainda ser adsorvidas sobre as moléculas que já estão sobre o sólido, gerando as multicamadas. (RUTHVEN, 1984; VALENCIA, 2007).

Já na adsorção química (ou quimissorção) ocorre uma transformação química da molécula. A quimissorção apresenta altos valores de entalpia e nem sempre é reversível. Segundo VALENCIA (2007), a quimissorção corresponde a uma interação química, onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido sofrem reordenamento de orbitais e mudança de forma, de modo similar a uma reação química. A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física (RUTHVEN, 1984).

Quando se trata de adsorção, o termo adsorvato se refere às espécies químicas retidas na superfície e o termo adsorvente é a fase sólida sobre o qual os adsorvatos são retidos. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença

de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Em geral, o adsorvente é composto por partículas empacotadas em um leito fixo por onde a fase fluida transcorre continuamente até que não haja mais transferência de massa (VALENCIA, 2007). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

O tempo de residência da molécula sobre a superfície depende diretamente da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação às forças de campo das moléculas vizinhas (SILVA, 2006). A Tabela III.12 apresenta alguns critérios de distinção entre a adsorção física e química.

Tabela III.12. Diferenças entre a adsorção física e química (RUTHVEN, 1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons, levando à formação de ligação química

Atualmente, o carvão ativado é um dos adsorventes mais amplamente utilizados para a adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alta massa molar (PERUZZO, 2003; SILVA, 2006). A capacidade de adsorção de um composto é incrementada com o aumento da massa molar, alto número de grupos funcionais, como compostos com duplas ligações ou compostos halogênicos e aumento da polaridade da molécula.

III.6.3. Carvão Ativado

O carvão ativado pode ser utilizado não apenas como adsorvente, mas também como catalisador ou suporte. Na área de tratamento de efluentes o carvão ativado é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999). Podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de água, no controle da emissão de poluentes, na purificação e armazenamento de gases, catalisadores e suportes catalíticos (MARÍN *et al.*, 2006).

III.6.3.1. Estrutura e propriedades do carvão ativado

O carvão ativado possui uma elevada área superficial interna, que varia na faixa de 500-1500 m²/g, o que faz deste material um adsorvente muito efetivo (PERUZZO, 2003). É preparado a partir de um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina e não grafitica (CLAUDINO, 2003).

Qualquer material com alto teor de carbono pode ser transformado em carvão ativado, como, por exemplo, madeira, hulha, lignina, cascas de coco, grão de café, bambu, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), resíduos de petróleo, etc. O processo de ativação geralmente ocorre após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando a obtenção de um material poroso e com elevada área superficial. No processo de ativação, o carvão é submetido à reação com gases e, às vezes, é feita a adição de produtos químicos durante a carbonização, para aumentar a porosidade (SILVA, 2006). A superfície específica e as dimensões dos poros dependem da matéria prima e das condições de carbonização e ativação usadas.

O poder adsorvente do carvão é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma alta porosidade interna que, dependendo do tamanho do poro, são classificados em macro, meso ou microporos.

O carvão ativado pode ser produzido nas formas granulada ou pulverizada. As aplicações dos dois tipos de carvão são bastante distintas. O carvão pulverizado é usado somente em adsorções em fase líquida, onde o carvão é misturado diretamente ao

líquido a ser purificado. Após a adsorção, o carvão é separado do líquido por filtração, decantação ou centrifugação. Este tipo de carvão não permite regenerações. Já o carvão granulado é empregado tanto na adsorção em fase líquida quanto em fase gasosa. Por ser produzido a partir de matérias-primas mais duras, resulta em um produto de rígida estrutura. Isto proporciona alta dureza, permitindo regenerações sucessivas, que podem ser realizadas através de vapor, solventes ou ar comprimido (MUSTAFA, 1998).

O grau de adsorção é medido, normalmente, através de curvas que relacionam a capacidade de adsorção e a concentração do adsorvato. Estas curvas elaboradas à temperatura constante são chamadas de “isotermas de adsorção”. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão ativado necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CALGON, 2007).

III.6.3.2 Carvão ativado granulado

A eficiência de remoção de matéria orgânica foi amplamente melhorada pelo emprego de CAG como meio de filtração em substituição ao filtro de areia. O CAG oferece um meio mais efetivo para remover a matéria orgânica, devido à sua forma irregular de partículas, alta porosidade e capacidade de atrair contaminantes específicos (NISHIJIMA *et al.*, 1997). Os poros do CAG são capazes de remover material particulado em suspensão na água como uma peneira, com armadilhas que aprisionam as partículas como mostrado na Figura III.6.

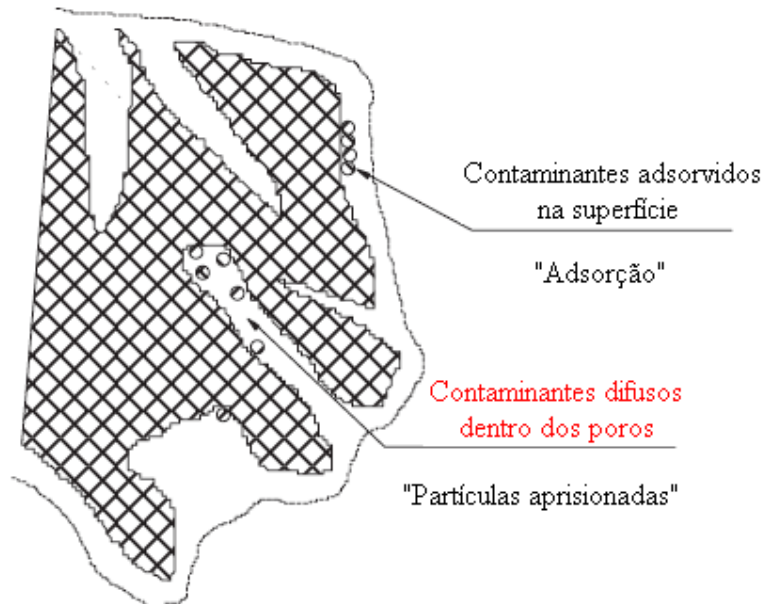


Figura III.6. Superfície de adsorção e poros para aprisionar partículas em suspensão.
(Adaptado de SIMPSON, 2008)

Uma das vantagens do CAG é que ele pode ser regenerado e/ou reativado após sua utilização. A regeneração é o processo utilizado para recuperar a capacidade de adsorção do carvão através da remoção dos materiais adsorvidos nos poros. Pode ser feita através da oxidação do material adsorvido, uso de vapor para purgar o material adsorvido, uso de solventes ou conversão biológica do material adsorvido. Já a reativação utiliza os mesmos processos utilizados para preparar o carvão, podendo haver perdas de carvão devido ao atrito e à oxidação.

A adsorção em CAG em geral ocorre em leito fixo ou leito expandido. A adsorção em leito fixo remove o particulado, porém requer retrolavagem para retirada do material acumulado. O fluxo no leito fixo é descendente para evitar o acúmulo de particulados no fundo do leito. A adsorção em leito expandido tem fluxo ascendente e quando há exaustão de carvão no fundo da coluna, uma parte do carvão é retirado e uma quantidade equivalente de carvão virgem ou recuperado é introduzido no topo da coluna. Neste leito não se realiza retrolavagem e recomenda-se que o efluente de alimentação seja isento de material particulado e alta concentração de matéria orgânica.

FLORIDO (2009) descreveu algumas características de carvões ativados já testados com efluentes de refinaria. De acordo com FLORIDO, o carvão da casca de coco, utilizado normalmente como granulado, por ser um material mais duro, apresenta alto índice de iodo (> 1000 mg/g) e alta área microporosa, ou seja, uma alta área de adsorção porém com microporos (< 2 nm). Este tipo de carvão é muito eficiente para adsorver compostos de pequena massa molar, na descloração de águas ou no tratamento de gases. Com relação ao carvão da madeira, este pode apresentar mesoporos (< 50 nm) e macroporos (> 50 nm). Normalmente utilizado como carvão em pó (mais macio), o carvão de madeira, também conhecido como “pinus”, tem apresentado alta eficiência de remoção de compostos orgânicos em água presentes em efluente de refinaria. Já o carvão betuminoso, conhecido como “turfa” e normalmente importado, apresenta forma de ativação diferente dos carvões de origem vegetal. O carvão de origem vegetal é ativado termicamente com vapor de água enquanto o carvão betuminoso é ativado quimicamente. A ativação química confere características de poros mais uniformes. Segundo FLORIDO (2009), testes realizados na REGAP e REVAP mostraram que o carvão ativado granulado betuminoso apresentou alta eficiência de remoção de compostos orgânicos no efluente de refinaria após o tratamento biológico.

Neste trabalho, alguns fatores foram relevantes na seleção do carvão ativado. Alguns testes já realizados na refinaria de estudo mostraram que o carvão ativado granular betuminoso apresentou alta eficiência de remoção de compostos orgânicos no efluente de refinaria após o tratamento biológico. Além disso, estudos com carvão ativado no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) iniciaram em 2003 e, por isso, já há um histórico de testes com o efluente de estudo. Duas unidades da companhia já definiram o carvão ativado a ser utilizado nos filtros, sendo estas a protótipo da REGAP e nova estação de tratamento de águas da REVAP (FLORIDO, 2009).

III.6.3.3. Literatura sobre carvão ativado granulado

Vários estudos vêm sendo realizados no tratamento de águas e efluentes utilizando CAG, desde o tratamento de lixiviado bruto até águas com fins potáveis. A Tabela III.13 mostra alguns trabalhos existentes na literatura envolvendo CAG.

Tabela III.13. Trabalhos da literatura envolvendo processos CAG

(Elaboração própria)

Referência	Abordagem	Observações/Resultados
TSUJIMOTO, W., KIMURA, H., IZU, T., ILIE, T. (1998)	Avaliaram o CAG como pré-tratamento para processos com membranas de ultrafiltração, examinaram o efeito do pré-tratamento de CAG para a remoção de compostos biodegradáveis, Fe e Mn para prevenir incrustações, minimizar a frequência de limpeza química e realizar operações a baixa pressão.	O teste piloto mostrou diminuição da frequência de limpeza química com o pré-tratamento e a membrana de acetato de celulose foi a mais adequada para a água do rio. Os resultados de outros testes mostraram que o pré-tratamento com CAG e o tratamento de UF com membranas de acetato de celulose possibilitou operação estável de 530 dias sem limpeza química.
POLO, M. S., GUNTEN, U. V., UTRILLA, J. R. (2005)	Avaliaram a atividade de carvão ativado para a transformação do ozônio em radicais $\cdot\text{OH}$ incluindo a influência dos parâmetros operacionais (dose de carvão, dose de ozônio, tipo de carvão e tempo de tratamento do carvão).	Mostraram que a química de superfície e as características texturais do carvão ativado determinam a sua atividade para a transformação do ozônio em radicais $\cdot\text{OH}$. Testaram tratamento só com O_3 e com processo combinado O_3/CAG , que mostrou um aumento na taxa de transformação do ozônio e redução da concentração de matéria orgânica.
TANGERINO, E. P., DI BERNARDO, L. (2005)	A remoção de substâncias húmicas com pré-oxidação com O_3 e H_2O_2 foi avaliada pelos autores, que utilizaram parâmetros indiretos como cor verdadeira, absorbância UV (254 nm) e COD para análise. Os autores utilizaram quatro filtros lentos, sendo dois com camada de CAG.	Concluíram que os filtros lentos com CAG, precedidos de oxidação com O_3 e depois H_2O_2 , apresentaram remoção média de cor verdadeira de 64%. Concluíram que o H_2O_2 afeta o desenvolvimento do biofilme, interferindo no desenvolvimento da perda de carga, na remoção de turbidez, na remoção de coliformes e na remoção de substâncias húmicas.
REZNIK, S., KATZ, I., DOSORETZ, C. G. (2008)	Estudaram a adsorção de matéria orgânica dissolvida (MOD) sobre carbono ativado granular (CAG) como um pré-tratamento de osmose inversa (OI), na dessalinização do efluente de saída do biorreator de membrana (BRM), em escala de laboratório e colunas piloto. O padrão e eficiência da adsorção da MOD e as frações hidrofóbicas e hidrofílicas foram caracterizadas, bem como seu impacto sobre a incrustação biológica das membranas de OI.	O pré-tratamento CAG em colunas piloto resultou em 80-90% de remoção da MOD do efluente do BRM, que estabilizou a permeabilidade da membrana e aumentou a qualidade do permeado. A MOD removida pelo pré-tratamento com CAG era composta principalmente de hidrofóbicos e componentes biodegradáveis, principal fração causadora da incrustação biológica.
KURNIAWAN, T. A., LO, W. H. (2009)	Investigaram o tratamento de lixiviado bruto do aterro NENT (em Hong Kong) oxidando o efluente com H_2O_2 sozinho e combinando oxidação com H_2O_2 e adsorção em CAG.	O tratamento integrado alcançou maior remoção em comparação com a oxidação com H_2O_2 sem CAG e adsorção em CAG sem H_2O_2 em condições experimentais otimizadas. Devido aos radicais $\cdot\text{OH}$, o processo integrado aumentou sinergicamente a taxa de degradação de compostos recalcitrantes, melhorando assim a biodegradabilidade do efluente.

É importante ressaltar que algumas limitações do CAG podem interferir no bom desempenho do processo. A diminuição da capacidade de adsorção do CAG ao longo do tempo, a saturação do CAG com a matéria orgânica e o uso intensivo de produtos químicos durante o tratamento de águas são exemplos dessas limitações. Quando ocorre a saturação, estado do CAG onde todos os sítios de adsorção disponíveis não seletivos estão vinculados com qualquer matéria orgânica e/ou microrganismos, a matéria orgânica pode passar através do filtro CAG e causar problemas de qualidade da água a jusante. Quando a MOD e outros nutrientes, como fósforo e amônia, não são suficientemente removidos durante o tratamento de água, as bactérias podem proliferar no sistema de distribuição. O reaparecimento de bactérias no sistema de distribuição de água pode deteriorar a qualidade da água (sabor e odor), acelerar a corrosão e promover o risco de doenças patogênicas (OKABE *et al.*, 2002).

Para contornar estes problemas, surge uma tecnologia moderna de tratamento de águas envolvendo a biotecnologia com carvão ativado. O processo conhecido como processo de carvão ativado com biofilme (CAB) supera várias limitações associadas aos processos convencionais e avançados de tratamento de água, com a adsorção e a degradação biológica ocorrendo simultaneamente na remoção dos compostos orgânicos.

III.6.3.4. Carvão ativado granulado com biofilme (CAB)

O carvão ativado granulado, neste caso, atua como adsorvente e também como suporte para o desenvolvimento de um biofilme na sua superfície. Este biofilme naturalmente ativo é capaz de processar e eliminar uma fração significativa de nutrientes aprisionados nos poros do CAG, matéria orgânica adsorvida na superfície e outros contaminantes (DUSSERT & STONE, 1994; ZHANG & HUCK, 1996).

Durante o tratamento de água em uma estação de tratamento, os sítios disponíveis de adsorção do CAG diminuem sua adsorção aos poluentes, levando à perda da capacidade adsorvente do carvão. O CAG deve ser, então, substituído ou regenerado. A biodegradação da matéria orgânica adsorvida no carvão representa uma alternativa no processo de regeneração. A atividade biológica aumenta a capacidade de adsorção do CAG para compostos de lenta degradação ou recalcitrante através da eliminação de

substâncias que, de outra forma competem por sítios de adsorção. Este processo é conhecido como bioregeneração.

O uso do CAB pode diminuir os custos de regeneração e substituição de carvão ativado através do prolongamento do tempo de vida do CAG no leito filtrante (AKTAS & ÇEÇEN, 2007; BARBOSA & MINILLO, 2008). Além disso, o processo de CAB oferece várias vantagens sobre o ambiente de tratamento de água com processos tradicionais que dependem fortemente de desinfecção química. GHOSH *et al.* (1999) enfatiza que a biodegradação microbiana de substratos orgânicos no CAG serve especificamente para diminuir a frequência de lavagem de filtro e a não-regeneração do CAG saturado devido à eficiência biológica, estendendo sua vida útil.

A Figura III.7 mostra uma representação teórica, apresentada por SIMPSON (2008), da remoção de COD do efluente ozonizado através da adsorção e degradação biológica com o tempo. As linhas pontilhada e sólida representam a quantidade de COD removido do afluente por adsorção e por degradação biológica, respectivamente. Nota-se que no período A, ocorre predominantemente adsorção física, enquanto as bactérias estão em fase de aclimatação. Durante este período, a remoção varia entre 40-90%. Uma fração em torno de 10 a 20% de matéria orgânica é não absorvível no CAG.

No período B a adsorção e degradação biológica ocorrem em paralelo. As bactérias já estão aclimatadas e a remoção por adsorção se reduz gradualmente devido à saturação dos sítios de adsorção. O período C também pode ser considerado como o período de estado estacionário. A adsorção já não ocorre mais e toda remoção de COD é feita por oxidação biológica devido à saturação dos sítios do carvão. Sob condições de estado estacionário, as eficiências de remoção de COD variam de 15 a 40%. Se a eficiência de remoção obtida sob as condições de estado estacionário atende aos objetivos do tratamento, a vida útil do CAG pode ser significativamente aumentada.

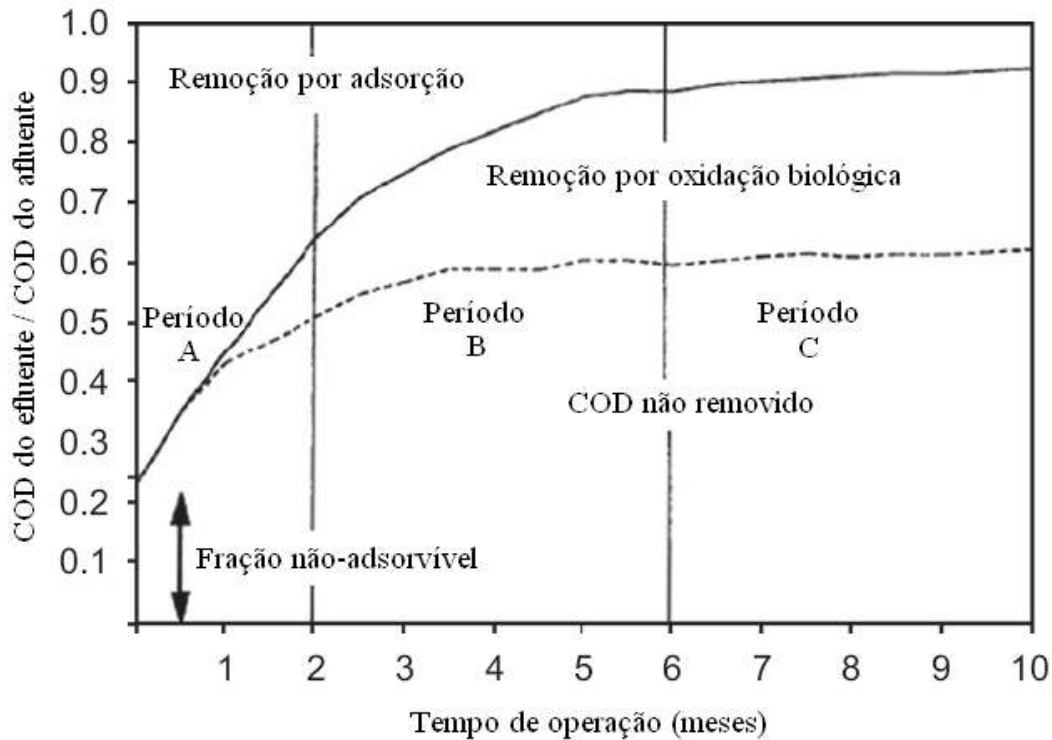


Figura III.7. Representação teórica da remoção de COD do efluente ozonizado através da adsorção e degradação biológica com o tempo (Adaptado de SIMPSON, 2008)

De acordo com DUSSERT & STONE (1994), sob condições de estado estacionário, as eficiências de remoção de THM e precursores HAA (ácidos haloacéticos) variam de 20 a 70%. As eficiências de remoção são muito maiores nas fases iniciais do processo (Período A), onde 75 a 90% dos precursores são removidos através da adsorção física.

A oxidação biológica nos filtros de CAG também pode ser eficiente para a remoção de materiais inorgânicos como a amônia. CHUNG *et al.* (2005) chegaram a 95% de remoção de amônia utilizando CAB. A amônia é um produto químico tóxico que promove o biocrescimento e reage com cloro. A remoção combinada de COD e amônia pode resultar em uma redução significativa na demanda de cloro na água tratada. O CAB também pode ser eficaz para a eliminação de produtos químicos orgânicos sintéticos tais como o benzeno, tolueno e pesticidas.

A atividade biológica no meio filtrante com CAG pode ser utilizado com outros processos, por exemplo, a pré-ozonização e pós-filtração por membranas, para formar uma multi-barreira altamente eficaz no método de tratamento de água (SIMPSON,

2008). A pré-ozonização oferece muitos benefícios para o processo de tratamento de água, como excelente desinfecção sem a formação de THM ou HAA e a remoção de cor, de ferro e de manganês. No entanto, subprodutos da ozonização são geralmente de fácil biodegradação e podem levar ao crescimento de biofilme no sistema de distribuição. A remoção destes compostos biodegradáveis dentro de filtros de CAB permite o controle do crescimento biológico e aumenta a estabilidade do cloro residual.

É válido ressaltar ainda que uma variável importante do processo CAB é o tempo de contato do fluido no leito, parâmetro importante para a remoção de matéria orgânica biodegradável. O tempo de contato a ser selecionado depende do objetivo do tratamento, do tipo de suporte e da temperatura do efluente. Tempos de contato em torno de 10 a 15 minutos foram relatados por DUSSERT & STONE (1994).

III.6.3.5. Literatura sobre carvão ativado granulado com biofilme

XING *et al.* (2008) conduziram experimentos de adsorção e bioadsorção em CAG para remoção de carbono orgânico dissolvido de efluentes, demonstrando que com os mecanismos de adsorção e biodegradação, o CAB tem a vantagem do prolongamento do tempo de vida do CAG e menores custos com regeneração.

TSUJIMOTO *et al.* (1998), WEND *et al.* (2003) e TIAN *et al.* (2009a) avaliaram a combinação dos processos de CAB e filtração com membranas. Todos observaram que os efeitos sinérgicos entre CAB e o processo de filtração em membrana melhorou a qualidade da água tratada. TIAN *et al.* (2009a) relataram ainda que o efeito do pré-tratamento com CAB reduziu a incrustação biológica na etapa subsequente de filtração com membranas.

THUY & VISVANATHAN (2006) estudaram o tratamento de efluente industrial contendo altas concentrações de compostos fenólicos combinando biorreatores com membranas (BRM) com CAB no biorreator e obtiveram eficiências de remoção de 99% para o fenol e 95% para o 2,4-diclorofenol. Por outro lado, REZNIK *et al.* (2008) avaliaram a adsorção em CAG como pré-tratamento para a osmose inversa, com a alimentação de uma corrente de BRM, assim como no presente estudo. Os resultados

mostraram que 80-90% de remoção da matéria orgânica dissolvida do efluente de saída do BRM foi removida através da adsorção com CAG sem biofilme.

Estas e diversas outras fontes da literatura foram avaliadas para a aplicação do processo CAB neste estudo. Na Tabela III.14 são apresentados alguns estudos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela III.14. Trabalhos da literatura envolvendo processos CAB

(Elaboração própria)

Referência	Abordagem	Observações/Resultados
ANDERSSON, A., LAURENT, P., KIHN, A., PRÉVOST, M., SERVAIS, P. (2001)	Utilizaram CAG de madeira e betuminoso para avaliar o impacto da temperatura sobre a nitrificação no tratamento de água potável. O estudo foi realizado em escala piloto e em grande escala.	Os resultados mostraram forte impacto na atividade de nitrificação. A capacidade de remoção de amônia variou de 40 a 90% em filtros-piloto, em temperaturas acima de 10°C, enquanto mais de 90% de amônia foi removida em filtros de grande escala para a mesma faixa de temperatura. Devido a esta informação, todos os experimentos do presente trabalho foram realizados a temperatura ambiente entre 25 e 30°C.
LI, L., ZHU, W., ZHANG, P., ZHANG, Z., WU, H., HAN, W. (2006)	O processo de carvão ativado (CA) combinado com O ₃ -CAB foi aplicado para o tratamento de efluente secundário e comparado com o processo O ₃ -CAB. Investigaram as dosagens de ozônio e o tempo de contato no leito de CAB na remoção de COD. Avaliaram as concentrações de 3, 6, 9 e 12 mg/L de ozônio.	Os resultados mostraram que a presença do CA melhorou a utilização do ozônio e a biodegradabilidade do efluente. A remoção de COD aumentou com a dosagem de ozônio e tempo de contato no leito de CAB. A dosagem de 3 mg/L de ozônio com 15 minutos de oxidação e tempo de contato no leito de 15 minutos foram mais econômicas e eficientes. Mediu também UV ₂₅₄ .
SOBECKA, B. S., TOMASZEWSKA, M., JANUS, M., MORAWSKI, A. W. (2006)	O objetivo do estudo foi preparar filtros de CAB usando carvão betuminoso. Atividade biológica nos filtros de carvão foram iniciadas após 6 meses de operação. O efeito da pré-lavagem do carvão também foi estudado. Testes de ozonização-biofiltração foram realizados.	Usou uma solução modelo de fenol, com concentração de 10mg/L. Durante o processo de ozonização, uma dose de 1,64 mgO ₃ /mgCOT foi aplicada, com tempo de contato de 5 minutos. Quatro tempos de contato, entre 2,4 e 24 minutos, foram usados para o experimento de biofiltração. O fenol foi removido e todos os parâmetros avaliados reduziram.
AKTAS, Ö., ÇEÇEN, F. (2007)	Os autores dão uma visão geral do tratamento biológico com carvão ativado, definem mecanismos de regeneração biológica, a relação entre reversibilidade da adsorção e bioregeneração, os fatores que afetam a bioregeneração, os métodos para determinação e quantificação de bioregeneração e modelos matemáticos de bioregeneração.	O trabalho faz uma revisão sobre as principais características e parâmetros que devem ser avaliados ao se trabalhar com carvão ativado. Modelagem e cinética também são apresentados no estudo.

<p>BUCHANAN, W., RODDICK, F., PORTER, N. (2008)</p>	<p>Utilizaram irradiação VUV (185nm +254nm) seguido de um tratamento biológico CAB para o tratamento de água. Segundo os autores, o sistema com radiação VUV melhora significativamente a produção de moléculas biologicamente degradáveis, antes do tratamento CAB.</p>	<p>O processo VUV/ CAB reduziu o COD total e diminuiu o potencial de formação de THM e do ácido haloacético. Os sistemas de CAB removeram efetivamente o H₂O₂ residual produzido pela irradiação VUV. Embora o tratamento VUV com matéria orgânica natural possa resultar na formação de nitrito, este não foi detectado antes ou depois do tratamento CAB.</p>
<p>BARBOSA, N. L. O., MINILLO, A. (2008)</p>	<p>Avaliaram a capacidade de filtros de carvão com atividade biológica na remoção dos ácidos húmicos, comparando com filtros CAG sem biofilme, em condições de laboratório. Utilizaram azida de sódio em concentração 4,0 g/L para inibição da atividade biológica. Ambos os filtros testados apresentaram remoção do COT.</p>	<p>Filtros CAB apresentaram melhor desempenho para remoção do carbono. A água de estudo com azida sódica promoveu os maiores valores de absorbância. A eficiência de remoção da matéria orgânica foi maior para os filtros CAB quando comparada com os filtros de carvão não colonizados (CAG). Os valores de pH, para ambos os filtros se mantiveram levemente ácidos, com valores próximos durante todo ensaio. Verificou-se um pequeno aumento do pH das amostras efluentes comparadas aos afluentes.</p>
<p>SIMPSON, D. R. (2008)</p>	<p>Apresentação geral sobre o processo CAB.</p>	<p>Faz uma revisão com introdução ao uso do CAG com biofilme, apresenta a composição, a atividade e as possíveis substâncias removidas pelo biofilme do CAB no tratamento de águas, além de descrever algumas estratégias de controle do crescimento do biofilme.</p>
<p>TIAN, J., CHEN, Z., YANG, Y., LIANG, H., NAN, J., WANG, Z., LI, G. (2009a)</p>	<p>O processo híbrido de CAB e bioreator de membrana submersa (BRMS) foi avaliado para o tratamento de água potável a partir de águas brutas poluídas, com o tempo de retenção hidráulica de 30 minutos. No processo híbrido, a adsorção em carvão ativado (CAB), dois estágios de biodegradação (CAB e BRMS), e a separação por membrana (BRMS) em conjunto contribuíram para a remoção de matéria orgânica.</p>	<p>Como resultado, o processo híbrido conseguiu eliminar o COD do afluente, UV₂₅₄, COD_{Mn}, COT, COD biodegradável e carbono orgânico assimilável (COA) em 26,3%, 29,9%, 22,8%, 27,8%, 57,2% e 49,3%, respectivamente. Devido ao efeito de pré-tratamento com CAB, a fixação da membrana no BRMS à jusante foi substancialmente mitigada.</p>

No presente estudo, o processo de remoção da matéria orgânica proveniente de POA será, portanto, resultado do acoplamento dos processos de adsorção e degradação biológica, evidenciando a capacidade dos microrganismos associados aos biofiltros de carvão em utilizarem as substâncias orgânicas como uma fonte de carbono para manterem seu metabolismo microbiano.

III.7. Isotermas de Adsorção

III.7.1. Considerações iniciais

A isoterma de adsorção é o requisito básico para a concepção de qualquer sistema de adsorção. A adsorção é um dos principais fenômenos de superfície e, por isso é importante que seja feita uma descrição satisfatória do estado de equilíbrio do sistema representando a adsorção de um composto presente no fluido para a fase sólida (XING *et al.*, 2008).

III.7.2. Equilíbrio de adsorção

Conforme descrito no item III.6.2, a adsorção é um processo que resulta na remoção de um soluto de uma solução, onde o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, até que a quantidade do soluto remanescente na solução esteja em equilíbrio com a que se encontra na superfície. Este equilíbrio por ser expresso pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_e) em função da concentração do soluto remanescente na solução (C_e).

Uma descrição matemática precisa de equilíbrio de adsorção é indispensável para prever os parâmetros de adsorção e fazer uma comparação quantitativa do comportamento da adsorção para sistemas com diferentes adsorventes (XING *et al.*, 2008). Estes parâmetros de equilíbrio geralmente fornecem informações relevantes sobre mecanismos, propriedades de superfície e afinidade do adsorvente.

ADAMSON & GAST (1997) apresentam a equação III.22 para o cálculo de equilíbrio de adsorção em reatores do tipo batelada.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{M} \quad \text{(III.22)}$$

Onde q_e (mg/g) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, C_o e C_e (mg/L) são a concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente, V (L) representa o volume da solução e M (g) é a massa do material adsorvente usado.

Muitos modelos teóricos e empíricos foram desenvolvidos para representar os diferentes tipos de isotermas de adsorção. Atualmente, não existe um modelo único satisfatório que descreva todos os mecanismos e formas. As equações de Langmuir e Freundlich são exemplos de tais modelos, que são comumente usados para descrever isotermas de adsorção de tratamento de águas e efluentes.

III.7.3. Isotermas de adsorção

Quando a capacidade de adsorção varia com a pressão em temperatura constante, é possível a obtenção de curvas chamadas isotermas. Como a adsorção é uma operação que trabalha com transferência de massa, é importante saber qual será o limite dessa adsorção, fornecida por dados de equilíbrio de transferência de massa. Esses dados normalmente são relacionados nas isotermas de adsorção. Os modelos de isotermas de fisissorção são utilizados para determinar a área superficial total e distribuição do raio dos poros.

Há muitos registros na literatura de isotermas para os diversos tipos de adsorventes. Contudo, a maioria destas isotermas resulta da adsorção física. Há cinco tipos de isotermas que diferenciam o fenômeno de fisissorção, como mostra a Figura III.8, que representa a classificação das isotermas BET, originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (ADAMSON & GAST, 1997).

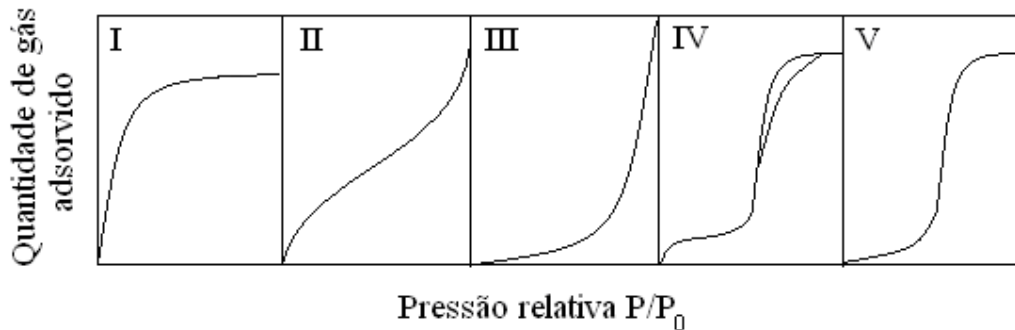


Figura III.8. Isotermas de adsorção segundo Brunauer, Emmet e Teller (BET)

(Adaptado de ADAMSON & GAST, 1997)

Cada tipo de isoterma está relacionado à porosidade envolvida. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), conseqüência da presença de finos capilares. Este fenômeno é comum na dessorção de vapores condensados em carvão ativado. Por fim, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a sistemas contendo macro e mesoporos com interações muito fracas.

III.7.4. Modelos de isotermas de adsorção

Diferentes modelos de isotermas são encontrados na literatura. Os principais modelos matemáticos que descrevem as isotermas usadas em sistemas líquido-sólido são os modelos de Langmuir e Freundlich. Estes modelos foram desenvolvidos para representar a quimissorção e são descritos abaixo.

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é usada desde as primeiras teorias de adsorção (ADAMSON & GAST, 1997). Essa isoterma é considerada um modelo de adsorção idealizado e é validada mediante algumas hipóteses, conforme descrito a seguir.

- a) Superfície do sólido com número definido de sítios de adsorção;
- b) Cada sítio pode adsorver uma única molécula;
- c) Todos os sítios são igualmente ativos e com mesma energia de adsorção;
- d) A energia liberada por um sítio não é perturbada caso os sítios vizinhos estejam ocupados;
- e) No equilíbrio, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

Com isso, a isoterma de adsorção de Langmuir é definida a partir da expressão não linear representada pela equação III.23.

$$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (\text{III.23})$$

Onde:

q_e = massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente, (mg de adsorvente.g⁻¹ de carvão ativado)

C_e = concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg.L⁻¹)

q_{\max} = constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg.g⁻¹)

b_L = Constante de equilíbrio de adsorção do modelo Langmuir.

A partir da linearização da equação de Langmuir é possível obter os valores de q_{\max} e b_L . Algumas das falhas do modelo de Langmuir estão no fato de este considerar que todos os sítios são igualmente ativos e que a energia de adsorção não depende do grau de cobertura, ou seja, que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção dos sítios vizinhos.

Isoterma de Freundlich

Apesar da isoterma de Langmuir descrever vários processos de quimissorção, as hipóteses de que todos os sítios são igualmente ativos e que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção dos sítios vizinhos não ocorre na prática. Em muitas isotermas é notória a variação da força de adsorção e um decréscimo da entalpia de adsorção com a cobertura da superfície. A isoterma de Freundlich não considera a igual atividade dos sítios e introduz constantes cujos valores dependem da entalpia inicial da adsorção, supondo um decréscimo logarítmico da entalpia de adsorção com a cobertura conforme a equação III.24 (ADAMSON & GAST, 1997).

$$q_e = b_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.24})$$

Onde:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹)

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹ ou mol.L⁻¹)

b_F , n = coeficientes do modelo de Freundlich a serem determinados empiricamente

A partir da linearização da equação de Freundlich é possível obter os valores de q_{\max} e b_F e n . O coeficiente b_F está relacionado à afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Quanto maior for o valor de b_F , tanto maior será a adsorção. O coeficiente n depende das características da adsorção. Quanto maior for este valor, menor será o termo $1/n$ e a

ligação da adsorção será mais forte. Para valores de $1/n$ muito baixos, a capacidade de adsorção independe de C_e e a relação entre q_e e C_e levam a isoterma a se aproximar da horizontal, forma que é denominada irreversível. Se o valor de $1/n$ for muito alto, a ligação na adsorção será fraca e q_e irá variar significativamente com pequenas variações de C_e . Na saturação, q_e se torna constante, independentemente do aumento de C_e , e a equação de Freundlich não deve mais ser utilizada (VALENCIA, 2007).

É válido ressaltar que a isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio de superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada. Em geral, carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich para casos em que a pressão do sistema é média, mas a altas pressões e baixas temperaturas não há um bom ajuste (CLAUDINO, 2003).

Muitas vezes o modelo de Langmuir-Freundlich é utilizado por apresentar mais parâmetros de ajuste e descrever melhor os dados experimentais. Sabendo que no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção esta isoterma, baseada nos modelos Langmuir e Freundlich, pode ser expressa pela equação III.25, não linear e proposta por AZIZIAN *et al.* (2007).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b_{LF} \cdot C_e^{1/n}}{1 + b_{LF} \cdot C_e^{1/n}} \quad (\text{III.25})$$

Onde:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

b_{LF} , n = constantes do modelo Langmuir-Freundlich a serem determinados.

III.7.5. Cinética de adsorção

Além das isotermas de adsorção, a cinética da adsorção também pode ser um fator determinante para o conhecimento do processo, já que esta controla a eficiência do processo. A cinética de adsorção ajusta os dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Segundo HAMEED *et al.* (2008) e VALENCIA (2007), os modelos de

pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os mais utilizados para a adsorção em sistemas líquido-sólido e seus modelos cinéticos são apresentados abaixo.

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem:

O modelo proposto por LAGERGREN & SVENSKA (1898) é definido pela equação III.26.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{III.26})$$

Integrando este modelo e considerando $q = 0$ em $t = 0$ e $q = q_e$ quando $t = t$, esta equação pode ser descrita pela equação III.27.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1.t \quad (\text{III.27})$$

Onde:

q_e e q_t (mg/g) se referem à quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo t (h), respectivamente, e k_1 (h^{-1}) é a constante da taxa de adsorção.

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem:

O modelo de pseudo-segunda ordem baseado no equilíbrio de adsorção pode ser expresso através da equação III.28 (HO & MCKAY, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{III.28})$$

E integrando este modelo considerando $q = 0$ em $t = 0$ e $q = q_e$ quando $t = t$, tem-se a equação III.29, descrita por

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{1}{q_e}.t \quad (\text{III.29})$$

Onde:

k_2 (g/mg.h) é a constante da taxa de adsorção de segunda ordem.

A taxa de adsorção inicial é obtida pela equação III.30.

$$h = k_2.q_e^2 \quad (\text{III.30})$$

Onde:

h = taxa de adsorção inicial ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa de algumas etapas até a adsorção em si. Estas etapas envolvem o transporte do seio da solução líquida para a camada-limite, o transporte por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa), o transporte através dos poros (difusão interna) e a adsorção efetiva, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos. A dessorção ocorre no sentido inverso destas etapas.

III.7.6. Literatura sobre isothermas de adsorção

Diversos estudos sobre isothermas de adsorção em carvão ativado são apresentados. Alguns dos estudos encontrados na literatura, que serviram de embasamento teórico para este trabalho, são apresentados na Tabela III.15.

Tabela III.15. Estudos recentes sobre isothermas de adsorção com carvão ativado.
(Elaboração Própria)

Referência	Abordagem	Observações/Resultados
AKTAS, Ö., ÇEÇEN, F. (2007)	Apresentaram o efeito do tipo de carvão ativado na extensão da adsorção, dessorção e bioregeneração no tratamento com 2-clorofenol. Testaram 4 tipos de carvão ativado. O uso de carvão ativado em pó e granular gerou resultados comparativos de adsorção e dessorção. Bioregeneração de carvão ativado carregado com 2-clorofenol não foi uma opção adequada quando 2-clorofenol foi a única fonte de carbono.	Carvões termicamente ativados adsorveram o 2-clorofenol melhor do que os quimicamente ativados. A adsorção foi mais reversível no caso dos quimicamente ativados. Biodegradação de 2-clorofenol ocorreu muito lentamente quando foi usado como única fonte de carbono em lodos ativados aclimatados e não aclimatadas. Sugere-se a remoção de 2-clorofenol através de adsorção de carvão ativo em vez de aplicar o tratamento biológico.
HAMDAOUIA, O., NAFFRECHOUX, E. (2007)	Avaliou as isothermas de equilíbrio de adsorção para 5 compostos fenólicos. Para determinar a melhor isoterma, analisou os dados de equilíbrio experimentais através de 13 modelos de isothermas com mais de 2 parâmetros.	O modelo Langmuir-Freundlich se ajustou com três parâmetros. Mostrou, ainda, que o pH não tem efeito sobre as isothermas.
HAMEED, B. H., TAN, I. A. W., AHMAD, A. L. (2008)	Avaliaram as características de adsorção de 2,4,6-triclorofenol (TCP) em carvão ativado de casca de coco sob condições otimizadas. Realizaram estudos em batelada verificando os efeitos de vários parâmetros como a concentração inicial, tempo de agitação e pH da solução na adsorção TCP. Dados de equilíbrio foram analisados pelo modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson.	Relataram que se aumenta a capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial e tempo de agitação, enquanto o pH ácido foi mais favorável para a adsorção do TCP. A isoterma de Langmuir representou melhor os dados, com capacidade máxima de adsorção de monocamada de 716,10 mg/g a 30°C. A cinética de adsorção encontrada seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. O carvão ativo de casca de coco demonstrou ser um eficiente adsorvente para a remoção de TCP a partir de soluções aquosas.

<p>XING, W., NGO, H. H., KIM, S. H., GUO, W. S., HAGARE, P. (2008)</p>	<p>Avaliou a adsorção e a bioadsorção em termo de carbono orgânico dissolvido (COD) com efluentes sintéticos e reais. Verificou a eficiência de remoção de COD com CAG e CAB. Verificou também o equilíbrio de adsorção com modelo Langmuir-Freundlich e um modelo integrado para descrever a cinética de reação.</p>	<p>Os resultados com CAB foram significativamente melhores. Artigo importante no desenvolvimento deste trabalho. Foi utilizado como base para preparo da parte experimental das isotermas de adsorção com CAG e para análise das curvas e dos resultados obtidos.</p>
<p>EL-NAAS, M. H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M. A. (2010)</p>	<p>Estudaram adsorção de águas de refinaria de petróleo em carvão ativado de caroço de tâmara e compararam a eficiência deste carvão com um comercialmente utilizado na região, o carvão ativado BDH. O equilíbrio de adsorção e dados cinéticos foram determinados para ambos os adsorventes. Os autores montaram isotermas de adsorção para os vários modelos de cinética.</p>	<p>A isoterma de Langmuir ajustou bem os dados de equilíbrio de DQO em ambos os adsorventes, porém os dados cinéticos foram melhores ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Concluíram que o carvão ativado de caroço de tâmara pode ser utilizado como um eficaz e menos dispendioso adsorvente para a redução de DQO em águas residuais de refinaria</p>

III.8. A Unidade Industrial

III.8.1. Considerações iniciais

O Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) com sede na Ilha do Fundão, no Rio de Janeiro, tem avaliado uma série de tecnologias de reúso de efluentes buscando a inserção desse recurso em suas refinarias. A Petrobras estuda técnicas para viabilizar o reúso em torres de resfriamento (parte do processo com maior consumo de água) e outras aplicações, como na geração de vapor. Após uma avaliação criteriosa sobre as diversas modalidades de reúso existentes, a empresa deu início a testes em escala piloto, inclusive na Refinaria Gabriel Passos (REGAP), situada em Betim – Minas Gerais, onde já se encontram unidades em funcionamento.

Unidades-piloto foram instaladas na REGAP visando adequar processos de tratamento e obter parâmetros de processo para o projeto de unidades industriais de tratamento de efluentes visando o reúso. Estas unidades incluem processos de flotação, filtração, processos biológicos e processos com membranas. As tecnologias com membranas, tais como BRM, OI e eletrodialise reversa, vêm se mostrando muito eficientes no tratamento do efluente industrial e já estão sendo implementadas em alguns projetos de reúso.

Atualmente a etapa de osmose inversa tem apresentado problemas de bioincrustação na membrana. Essa incrustação pode estar sendo ocasionada devido à alta concentração de matéria orgânica na saída do biorreator. Em geral, a matéria orgânica da saída de processos biológicos é considerada recalcitrante por não ter sido oxidada no processo biológico ou por ser constituída de materiais resultantes de excreção celular. Partindo desta suposição, a sugestão deste trabalho de combinar POA para oxidação destes compostos não biodegradáveis e posterior adsorção biológica em carvão ativado granulado é uma das rotas possíveis para reduzir a bioincrustação, aumentando a estabilidade do processo de dessalinização por osmose inversa.

III.8.2. A Refinaria Gabriel Passos (REGAP)

A Refinaria Gabriel Passos, mais conhecida como REGAP, é uma refinaria de petróleo da Petrobras localizada na divisa dos municípios de Betim e Ibirité, em Minas Gerais. A refinaria produz asfaltos, coque, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), óleo diesel, entre outros e possui uma estação de tratamento de despejos industriais e alguns estudos em escala piloto. A Figura III.9 mostra as etapas de tratamento de despejos industriais da refinaria, que descarta atualmente cerca de 300 m³/h de efluente.

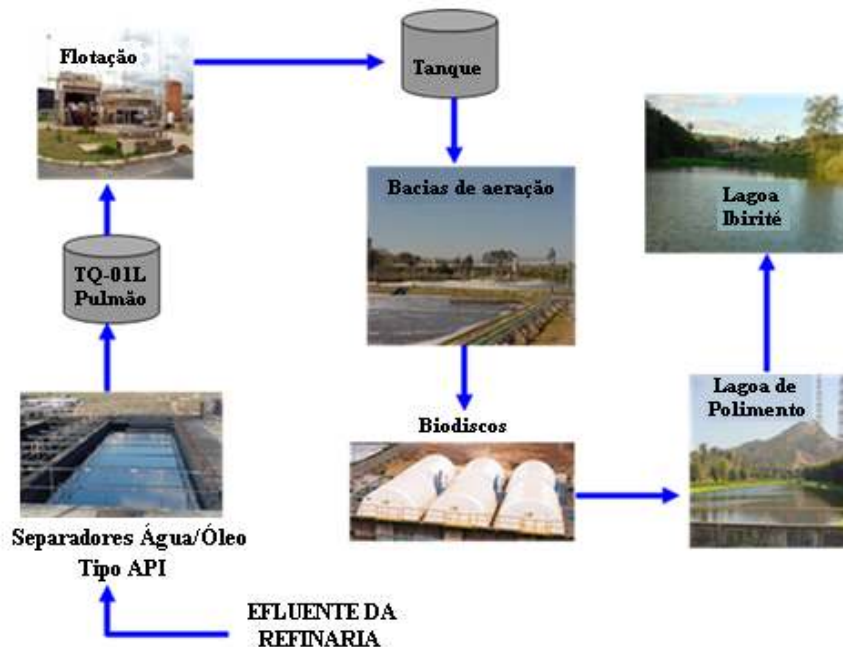


Figura III.9. Estação de tratamento de despejos industriais da REGAP

Estão sendo testadas nas unidades-piloto diversas tecnologias, como sistemas de clarificação avançada, filtros de areia de alta taxa e membranas de ultra e microfiltração para remoção de sólidos, carvão ativado para remoção de carga orgânica, BRM para avaliar diferentes fornecedores da tecnologia que empregam membranas distintas e, por fim, tecnologias de osmose inversa e eletrodialise reversa para remoção de íons.

Devido às incrustações biológicas e a redução da vida útil da membrana na etapa de osmose inversa, a linha de pesquisa para esta etapa do processo ainda precisa ser avaliada. Algumas destas unidades-piloto implantadas na REGAP são brevemente apresentadas a seguir.

A unidade-piloto de clarificação avançada visa a remoção de sólidos do efluente proveniente do processo biológico como proteção para sistemas com membranas e adequação para alimentação do filtro de carvão ativado. Segundo TORRES (2006), a unidade tem capacidade para tratar 60 m³/h de efluente, com uma taxa de aplicação em torno de 50 L/m²/h. Na saída da unidade piloto há um filtro de areia de alta taxa (4-6 mm) como pré-tratamento do efluente do processo biológico, para remoção dos sólidos suspensos, necessário para alimentação do filtro de carvão ativado e etapas de OI e ED.

O BRM utiliza módulo submerso e se destina à remoção biológica de carga orgânica e outros poluentes críticos, como amônia e fenóis, associada a processo de separação com membranas, garantindo a ausência de sólidos e microrganismos no efluente tratado. Por se tratar de um processo biológico, a matéria orgânica da saída do BRM é considerada, na maioria das vezes, recalcitrante. Uma caracterização aproximada do efluente do BRM é descrito na Tabela III.16. Algumas características e dados operacionais do BRM são apresentados na Tabela III.17.

Tabela III.16. Caracterização do efluente de entrada e saída do BRM (TORRES, 2006)

	pH	Alcalinidade (mg/L)	Amônia (mg/L)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	Turbidez (UTN)
Alimentação	7,3	257,6	34	163	412	103,7	44,7
Permeado	6,8	19,8	2	3	65	17,4	0,61
% Remoção		92	96	98	84	83	99

Tabela III.17. Características da unidade-piloto BRM com membranas da ZENON
(CENPES, 2005)

Módulo da membrana	Submersa	Área superficial de cada módulo (m ²)	23,3
Configuração da membrana	Fibra-oca	Área Total da Membrana (m ²)	70
Capacidade hidráulica (m ³ /h)	1,2 – 1,8	Diâmetro de poro (µm)	0,04
Fluxo (L/m ² h)	17 - 26	Tanque de aeração (m ³)	10
Número de módulos	3	Tanque de membranas (m ³)	0,7

A REGAP contém duas unidades-piloto de OI que visam adequar o efluente para reúso na geração de vapor. Uma das unidades, com capacidade instalada de 2,2 m³/h, é constituída por uma membrana de poliamida suportada em polisulfona microporosa (TORRES, 2006).

Os estudos com carvão ativado no CENPES iniciaram em 2003. Estudos preliminares com CAG betuminoso da marca F-400 da CALGON mostraram resultados muito bons, porém, o CAG betuminoso da marca F-200 não apresentou o mesmo desempenho. Outro fator relevante na escolha do CAG para os testes é que duas unidades da companhia já definiram o carvão ativado para os filtros, a protótipo da REGAP com carvão vegetal e a nova ETA da REVAP com o carvão F-400 (FLORIDO, 2009).

III.8.3. O efluente industrial a ser estudado

O efluente da REGAP a ser tratado neste trabalho é proveniente da saída do biorreator com membranas da ZENON, que segue diretamente para uma etapa de osmose inversa. O efluente será melhor apresentado no próximo capítulo.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

Dando continuidade às etapas do trabalho, este capítulo apresenta, em primeira instância, a caracterização do efluente e dos reatores, seguindo com a descrição dos ensaios realizados e a metodologia analítica utilizada.

IV.1. O Efluente Industrial e a Conservação das Amostras

O efluente industrial foi recebido da Refinaria Gabriel Passos (REGAP) - Petrobras, situada em Betim, estado de Minas Gerais. Após passar por um flotador e um filtro de areia, o efluente segue para um biorreator com membrana (BRM) e posteriormente para um processo de osmose inversa. Na saída do biorreator recolheu-se o efluente a ser avaliado. A Figura IV.1 apresenta um fluxograma simplificado do processo.

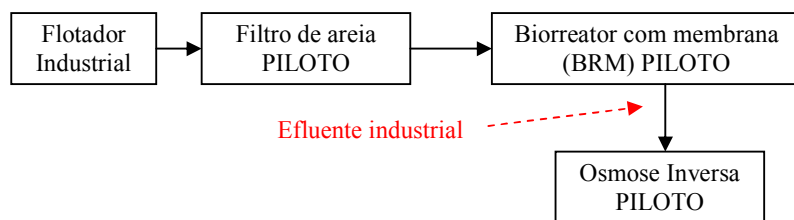


Figura IV.1. Fluxograma simplificado da planta piloto de tratamento de efluentes da REGAP

As amostras foram coletadas em bombonas de polietileno de 20 litros cada. Após a coleta da amostragem, o efluente foi transportado, levando em torno de 24 horas para chegar ao laboratório de análise, onde as amostras foram imediatamente analisadas e preservadas sob refrigeração (4 °C), até a realização do experimento. Oito remessas foram enviadas e cada remessa continha entre 40 e 80 litros de efluente.

O efluente apresenta em sua composição uma quantidade de matéria orgânica prejudicial à membrana de poliamida do processo de osmose inversa. Por isso, a proposta do estudo é acrescentar um processo oxidativo avançado com ozônio, peróxido

de hidrogênio e/ou ultravioleta, seguido de filtro de carvão ativado com biofilme para que seja possível primeiramente a oxidação da matéria orgânica recalcitrante e em seguida a degradação biológica da matéria orgânica oxidada pelo POA pelos microrganismos presentes nos filtros. O esquema da nova seqüência de processos propostos neste trabalho é apresentada na Figura IV.2.

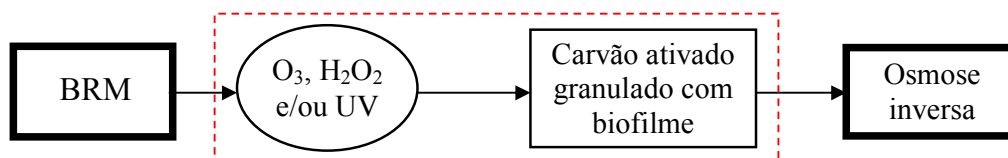


Figura IV.2: Esquema do processo proposto para o tratamento do efluente da REGAP.

Os processos de oxidação com O_3 e H_2O_2 combinados ou não com radiação UV foram selecionados por não gerarem resíduos, além da vantagem do ozônio e do radical $\cdot OH$ possuírem alto poder oxidante. Após o tratamento oxidativo, a matéria orgânica de massa molar menor se torna biodegradável e pode ser degradada numa etapa seguinte. Portanto, o processo oxidativo que apresentou maior remoção de matéria orgânica foi colocado em série com o processo de adsorção em carvão ativado granulado com biofilme. O CAG atuou como adsorvente e como suporte para o desenvolvimento de um biofilme na sua superfície, pretendendo a remoção da matéria orgânica que não foi degradada no processo oxidativo, mas que se tornou biodegradável. Com a redução da matéria orgânica, eliminam-se os problemas de bioincrustação e a avalia-se a viabilidade do reúso.

IV.2. Caracterização do Efluente e do CAG

IV.2.1. Caracterização do efluente

As amostras foram caracterizadas no Laboratório de Controle de Poluição de Águas (LABPOL) da COPPE/UFRJ, no ato da chegada de efluente e imediatamente antes de cada análise, para reduzir os erros de análise. As amostras foram caracterizadas em temperatura ambiente. É válido ressaltar que, devido a uma parada para manutenção na indústria, a primeira remessa de efluente apresentou valores discrepantes em relação às remessas seguintes. Esta remessa foi utilizada para os primeiros ensaios de ozonização

e, por este motivo, os valores da concentração de COT inicial e final destes ensaios se diferenciam dos resultados obtidos com os ensaios subseqüentes.

Os parâmetros analisados foram: carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), amônia (NH₃), cloretos (Cl⁻), pH, condutividade e temperatura, turbidez, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), absorvância em comprimento de onda de 254nm (ABS254) e fenol. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do efluente foi analisada em laboratório externo, em apenas uma das remessas, para comparação com os dados fornecidos pela indústria.

IV.2.2. Caracterização do CAG

O carvão ativado granulado utilizado neste trabalho foi fornecido pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, visto que alguns testes com este carvão já estão sendo realizados na indústria. Algumas especificações fornecidas pelo fornecedor, Calgon Carbon Corporation, são apresentadas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Dados do CAG do fornecedor

Fornecedor	Calgon Carbon Corporation
Marca	Filtrisorb 400 (F-400)
Tipo	Betuminoso
Ativação	Térmica
Número de Iodo (mg/g)	1000
Umidade (% peso)	2
Número de Abrasão (Mínimo)	75
Coefficiente de uniformidade (Máximo)	1,9
Teor de cinzas (% peso)	9
Densidade aparente (g/cm ³)	0,52

Além destas especificações, realizaram-se análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise da área superficial e volume de poros do CAG como complemento às informações do fornecedor.

IV.3. Ensaio de Oxidação

IV.3.1. Descrição dos reatores

Para todos os ensaios de ozonização utilizou-se um gerador de ozônio da marca Multivácuo, modelo MV-06/220, cujas células que o compõem funcionam baseadas no princípio de descargas por barreira dielétrica, aceitando altas tensões e vazões de gases percursoros (oxigênio puro ou ar) na faixa de 1 a 6 L/min e pressões na faixa de 0,2 a 1,2 bar. Neste trabalho o gerador foi alimentado com oxigênio puro, a uma vazão de 1 L/min, cuja medição foi feita através de um rotâmetro, conforme esquematizado na Figura IV.3.

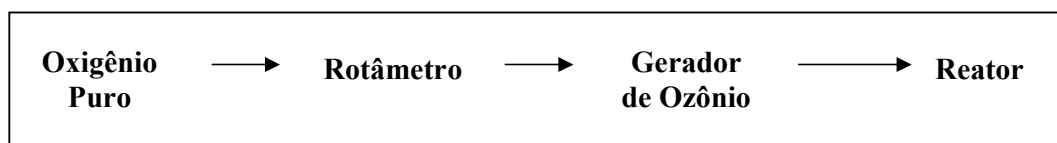


Figura IV.3. Esquema do processo de geração de ozônio

A vazão nominal de alimentação pode variar entre 0,5 e 1,5 L/min, segundo dados do fornecedor. Os limites de concentração de O_3 gerado pelo equipamento variam de 0 a 75 mg de O_3/L . Este gerador foi utilizado ao longo de todos os experimentos de ozonização, com mesma vazão de entrada de gás, variando-se apenas a concentração de O_3 gerada. Os experimentos foram realizados em capela devido à toxicidade do gás ozônio.

Os ensaios de oxidação foram realizados em três reatores diferentes, denominados reator A, reator B e reator C. O reator A foi utilizado apenas para ensaios de ozonização. Apesar da praticidade e do fácil manuseio do reator, este não continha uma saída para recolhimento de alíquotas e a reação devia ser interrompida momentaneamente a cada retirada de amostra. Além disso, o reator não apresenta lâmpada UV. Apenas os primeiros ensaios de ozonização foram realizados neste reator.

Devido aos resultados não satisfatórios e às limitações de volume do reator A, passou-se a avaliar os resultados de ozonização no reator B. Este, além de permitir um volume útil

maior e apresentar um dispersor poroso mais eficiente do que o reator A, já possuía um histórico de trabalhos com ozonização no LABPOL. Todos os reatores continham um difusor poroso no fundo da coluna, entretanto o difusor do reator B apresentava uma área superficial maior, formando bolhas menores e melhorando a área de contato do ozônio com o efluente. Apesar destas vantagens, o reator B não foi adaptado com lâmpada UV e, por isso, não foi possível avaliar os POA neste reator.

Montou-se, então, o reator C com base no reator avaliado por KUSIC *et al.* (2006). Este reator foi utilizado para os POA na presença de radiação UV. Os experimentos foram realizados em um reator de vidro com um tubo de quartzo verticalmente posicionado em seu interior, contendo uma lâmpada UV-C germicida, de 15 Watts, cuja emissão de radiação variava em torno de $8,0 \text{ mW/cm}^2$ na parede do tubo.

Após a montagem deste reator, todos os experimentos seguintes foram realizados no reator C. É interessante destacar que para os experimentos na ausência de ozônio (UV, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), utilizou-se o gás inerte nitrogênio como gás de arraste. Durante os experimentos, o reator foi coberto com papel alumínio para melhor aproveitamento da luz incidente (NICOLE *et al.*, 1990). As Figuras IV.4, IV.5 e IV.6 apresentam os três reatores utilizados e a Tabela IV.2 apresenta as principais características de cada reator, com suas vantagens e desvantagens.



Figura IV.4. Reator A utilizado para ensaios de ozonização



Figura IV.5. Reator B utilizado para ensaios de ozonização

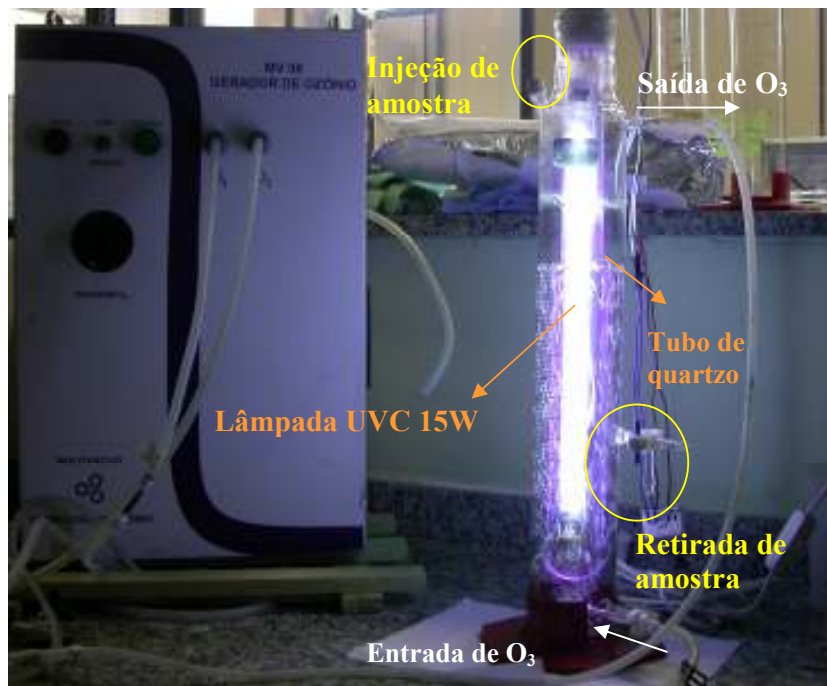


Figura IV.6. Reator C utilizado para ensaios de POA

Tabela IV.2. Características dos reatores utilizados nos processos oxidativos

	Reator A	Reator B	Reator C
Altura (cm)	50	150	60
Diâmetro (cm)	7	5	9
Volume do reator (L)	1	2	2
Volume útil (L)	1	1,5	1,5
Difusor	Presente	Presente	Presente
Lâmpada UV	Ausente	Ausente	Presente
Saída para retirada de amostra	Ausente	Presente	Presente
Batelada	Simple	Simple	Simple e Alimentada
Aplicação	Ozonização	Ozonização	Ozonização e POA
Vantagens	Praticidade e fácil manuseio.	Dispensor mais eficiente, maior área e tempo de contato do ozônio com o efluente, facilidade de retirada de amostra.	Presença de UV, facilidade de retirada de amostra, possibilidade de adição de amostra no meio do experimento (batelada alimentada), fácil manuseio.
Desvantagens	Dispensor com pequena área superficial, difícil retirada de amostra e ausência de UV.	Difícil lavagem do reator e ausência de UV.	Dispensor com pequena área superficial

IV.3.2. Condições experimentais dos ensaios de oxidação

Os processos oxidativos de ozonização (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação UV (UV) e os processos combinados de O_3/UV , H_2O_2/UV e $O_3/H_2O_2/UV$ foram realizados para verificar a influência de cada reagente no processo e buscar o processo de melhor eficiência e menor custo.

Em primeira instância, o efluente foi tratado com o processo de ozonização para uma avaliação preliminar da remoção de matéria orgânica. A concentração de ozônio e o tempo de reação foram selecionados baseados em estudos da literatura. Em seguida, buscou-se avaliar os POA reduzindo as concentrações de ozônio e os tempos de reação devido à viabilidade econômica do processo.

a) Oxidação com Ozônio

Foram realizados três testes com ozônio: o primeiro envolveu a ozonização do efluente bruto (proveniente do BRM) com ozônio sem radiação (O_3), o segundo a ozonização do efluente bruto na presença de radiação UV (O_3/UV) e, por último, a ozonização do efluente bruto na presença de radiação UV e H_2O_2 ($O_3/H_2O_2/UV$). Os ensaios de ozonização foram realizados nos reatores A e B, enquanto os POA foram realizados no reator C. A duração dos testes variou de 30 a 360 minutos, sendo retiradas alíquotas de 10 mL a cada 10 minutos para reação de 30 minutos, a cada 15 minutos para reações de 60 minutos e a cada 30 minutos para reações com mais de 120 minutos de reação.

A dosagem de ozônio gerado durante os testes variou de 2,5 a 50 $mg.L^{-1}.min^{-1}$. Esta dosagem foi obtida dividindo a massa de ozônio aplicada (3,75 a 75 mg de O_3/L) pelo volume de efluente no reator de 1,5 L, com vazão de gás de 1 L/min.

As análises de ozônio consumido e ozônio residual foram realizadas apenas nos testes do reator C com 30 minutos de reação. A cinética de degradação de matéria orgânica foi acompanhada em todos os experimentos.

b) Oxidação com Peróxido de Hidrogênio

Foram realizados três testes com peróxido de hidrogênio: o primeiro com H_2O_2 na ausência de O_3 e radiação, o segundo envolvendo H_2O_2 apenas com radiação UV (H_2O_2/UV) e o terceiro, acoplando os três elementos ($O_3/H_2O_2/UV$). Os testes variaram de 30 a 180 minutos, com retirada de alíquotas de 10 mL a cada 10 ou 15 minutos na primeira hora e, nas horas subsequentes, alíquotas de 30 em 30 minutos.

A quantidade de H_2O_2 utilizado nas reações estava relacionada à quantidade de matéria orgânica presente no efluente bruto. A cada novo experimento foi calculado o volume necessário de H_2O_2 com base na análise do COT do dia. Um frasco de H_2O_2 concentrado comercial foi padronizado e, a partir da concentração de H_2O_2 concentrado e do COT presente no efluente (considerando a massa molar do carbono igual a 12,01 g/gmol), calculou-se o volume de H_2O_2 necessário para oxidar o volume de 1,5 L de efluente nas proporções molares de carbono: H_2O_2 (C: H_2O_2) de 1:1, 1:2 e 1:4. Os

experimentos foram realizados em batelada simples, onde todo reagente foi adicionado ao início da reação. A cinética de degradação de COT foi acompanhada em todos os experimentos.

Experimentos em batelada alimentada também foram realizados, onde o volume de peróxido concentrado foi adicionado gradualmente no decorrer da reação, de 10 em 10 minutos durante os primeiros 120 minutos, com tempo total de reação de 180 minutos. Estes experimentos foram realizados visando o aumento na taxa de mineralização, conforme encontrado por BANDARA *et al.* (1997).

As Tabelas IV.3 e IV.4 apresentam as condições experimentais utilizadas em cada reator e em cada processo oxidativo, respectivamente.

Tabela IV.3. Condições experimentais utilizadas nos reatores de processos oxidativos.

	Reator A	Reator B	Reator C
Reações	O ₃	O ₃	H ₂ O ₂ , UV, O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
Volume de efluente (L)	1,0	1,5	1,5
Concentração de ozônio (mg de O ₃ /L)	30 e 60	75	3,75, 5, 10, 30 e 60
Proporção molar de C:H ₂ O ₂	-	-	1:1, 1:2, 1:4
Tempos de reação (min)	60, 240	360	30, 60, 180

Tabela IV.4. Condições experimentais utilizadas em cada processo oxidativo.

	Concentração de O ₃ (mg/L)	Proporção molar H ₂ O ₂	Tempo (min)
O ₃	30, 60 e 75	-	60, 240 e 360
H ₂ O ₂	-	1:2	180
UV	-	-	180
O ₃ /UV	3,75, 5, 10, 30 e 60	-	30, 60 e 180
H ₂ O ₂ /UV	-	1:1, 1:2 e 1:4	30 e 180
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	30	1:2	180

IV.3.3. Parâmetros de análise dos resultados

Os resultados obtidos após a oxidação do efluente foram avaliados em termos de eficiência de remoção de COT, ABS254, pH e condutividade. Em alguns casos foi feita a quantificação de fenol. Encontradas as condições ótimas de operação, foram selecionados os melhores processos para acoplar à unidade de carvão ativado.

IV.4. Ensaio de Adsorção

IV.4.1. Descrição da unidade de CAG e CAB

Dezesseis filtros de carvão foram monitorados, sendo oito filtros controle não colonizados (filtros CAG) e oito filtros colonizados (filtros CAB). Estes filtros, constituídos de colunas de policarbonato com 10 cm de altura e diâmetro interno de 2 cm, foram preenchidos com 5,5 g de carvão ativado granuloso betuminoso, da marca Filtrasorb 400 (F-400) da Calgon, com grânulos de tamanho variando entre 1 – 1,5 mm. Um suporte de lã de vidro (inerte) foi utilizado para manter os grânulos dentro do reator. Durante os experimentos se manteve uma altura de 1 a 2 cm de coluna de líquido.

O carvão foi previamente lavado com água ultrapura (mili-Q). A água foi trocada diversas vezes durante 5 dias. Em seguida, o carvão foi mantido em estufa a 105 °C por mais de 48 h para retirada de cinzas e de possíveis interferentes, conforme procedimento realizado por SOBECKA *et al.* (2006) e XING *et al.* (2008). Para o controle dos processos adsorção/biodegradação, 8 filtros de CAG não colonizados serviram como controle e foram monitorados juntamente com os 8 filtros CAB. Para evitar o crescimento de microrganismos nos filtros CAG adicionou-se ao afluente o biocida azida de sódio, conforme sugerido por BARBOSA & MINILLO (2008). Os filtros CAG serviram, portanto, para indicar o tempo de saturação do carvão por adsorção, enquanto os filtros CAB mantiveram a remoção da matéria orgânica por degradação biológica, conforme apresentado por SIMPSON *et al.* (2008) e ilustrado na Figura III.7.

A partir dos resultados dos POA, a unidade foi montada com a seguinte distribuição:

- 4 reservatórios de 10 litros para estocar os afluentes dos filtros CAB

- 4 reservatórios de 10 litros para estocar os afluentes dos filtros CAG
- 8 filtros CAB (uma duplicata para cada galão)
- 8 filtros CAG (uma duplicata para cada galão)
- Afluentes do processo com filtros de carvão: Efluente bruto e efluente tratado com O_3/UV (10mg/L), H_2O_2/UV 1:1 e H_2O_2/UV 1:2

Os afluentes dos filtros foram estocados em 8 reservatórios, a temperatura ambiente, contendo efluentes tratado e não tratado (bruto). Dos 8 reservatórios, 4 continham azida de sódio (afluentes dos filtros controle de CAG) e os outros 4 permaneceram sem azida de sódio (afluentes dos filtros CAB). Cada reservatório alimentou 2 filtros (duplicatas). A Figura IV.7 apresenta a unidade experimental de carvão ativado, ilustrando os filtros CAG e CAB utilizados e os galões com os afluentes estocados. Como a azida de sódio é um produto controlado e perigoso, os efluentes dos filtros CAG foram devidamente separados para posterior descarte.



Figura IV.7. Unidade experimental de carvão ativado: reservatórios CAG e CAB e filtros CAG e CAB. Em detalhe, uma aproximação dos filtros.

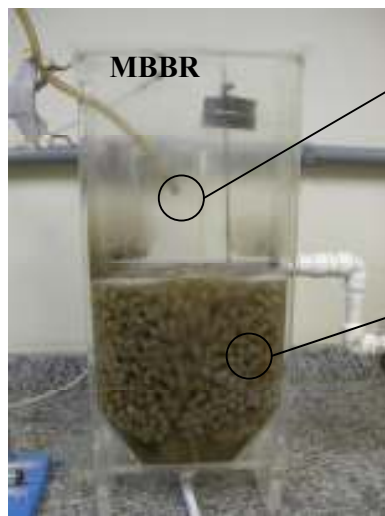
Durante cinco semanas, os 8 filtros CAB foram alimentados com efluente diluído de refinaria para colonização. O sistema foi inoculado com lodo aclimatizado proveniente de um reator biológico de leito móvel, também conhecido como MBBR (do inglês *Moving Bed Biofilm Reactor*). O procedimento de colonização dos filtros será descrito de forma mais específica no próximo tópico.

IV.4.2. Condições experimentais dos ensaios de adsorção

a) Colonização

A colonização dos filtros de carvão ativado foi realizada com um efluente diluído da saída de um flotador da refinaria de Duque de Caxias (REDUC), no Rio de Janeiro. Este efluente estava sendo testado como entrada de um reator biológico de leito móvel, conhecido como MBBR, em atividade no LABPOL no período de realização dos testes. Este reator, ilustrado na Figura IV.8, já se encontrava em operação há cinco meses, com lodo aclimatizado e estável.

Após tratamento em um separador API e um flotador, o efluente de entrada do MBBR foi coletado, filtrado e diluído em reservatórios de 10 L até concentração de COT na faixa de 10 - 15 mg/L, uma vez que esta concentração estava próxima à concentração dos efluentes posteriormente tratados. Estes reservatórios foram conectados aos filtros CAB através de uma borracha de silicone e com um controlador de vazão manual. A vazão variou de 0,5 – 1,0 mL/min. Por outro lado, para inocular o sistema CAB, retirou-se uma biomídia do interior do MBBR e fez-se uma diluição do lodo aclimatizado, adicionando-se 1 mL de água mili-Q no tubo de ensaio contendo a biomídia. Após a diluição e homogeneização, três gotas (0,06 mL) do lodo diluído foram adicionadas em cada um dos 8 filtros de CAB para iniciar a colonização.



Efluente de entrada do reator → O efluente foi diluído até concentração de 10 a 15mg de C/L em galão de 10L, para alimentar os filtros CAB por 5 semanas.

Biomédias do MBBR → uma biomédia foi coletada e colocada em tubo de ensaio. Fez-se a diluição do lodo em 1mL de água mili-Q para posteriormente inocular os filtros CAB.

Figura IV.8. Biorreator de leito móvel (MBBR) usado para colonização dos filtros CAB

b) Adsorção em Carvão Ativado com Biofilme

Após 5 semanas de colonização dos filtros, fez-se o plaqueamento de um dos filtros para confirmação da presença de microrganismos. Com os resultados positivos, os reservatórios contendo o efluente diluído da REDUC foram trocados pelos efluentes de estudo e foram iniciados os estudos de adsorção em CAB. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, entre 25 - 30°C. Assim como na fase de colonização, a vazão de entrada nos filtros variou entre 0,5 e 1,0 mL/min durante todo processo.

Paralelamente, iniciaram-se os estudos nos filtros de adsorção em CAG. REZNIK *et al.* (2008) utilizaram nos experimentos com CAG azida de sódio em concentração de 100 mM para evitar o crescimento biológico. Por outro lado, BARBOSA & MINILLO (2008) utilizaram uma concentração de 6 mM de azida, o equivalente a 0,4 g/L. Considerando que a concentração de COT dos testes realizados por BARBOSA & MINILLO (2008) apresentaram valores próximos ao deste trabalho e a disponibilidade de azida de sódio, a concentração utilizada pelos autores foi selecionada para os testes. Portanto, uma concentração de 0,4 g/L de azida de sódio foi adicionada aos galões para inibição da atividade biológica.

Após iniciar os experimentos, o plaqueamento dos filtros CAB foi feito para cada um dos 4 processos avaliados a fim de confirmar a presença de biofilme no carvão. O

plaqueamento de um único filtro CAG também foi realizado para confirmar a ausência de microrganismos.

c) Análise dos resultados

Foram recolhidas amostras (10 mL) de afluentes e efluentes destes filtros semanalmente para quantificação do carbono orgânico total, análise de absorvância ($\lambda = 254$ nm), pH, condutividade e temperatura. O estudo completo teve a duração máxima de 77 semanas, contando o tempo de colonização. Durante os experimentos, o gerador de ozônio apresentou problemas técnicos e, por este motivo, os resultados dos filtros CAB com efluente ozonizado foram coletados até a 5ª semana de reação. Não obstante, os resultados obtidos neste período foram suficientes para comparação com os demais.

d) Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em um agitador (*shaker*) da marca New Brunswick Scientific modelo G24. As concentrações de carvão selecionadas para o estudo de isotermas foram baseadas no estudo realizado por XING *et al.* (2008).

Seis diferentes quantidades de carvão previamente lavado e seco foram adicionadas em seis erlenmeyers de 500 mL, cada um contendo um volume fixo de 300 mL do efluente sem tratamento (bruto). Os frascos foram mantidos em uma temperatura de 30 °C e agitação constante até a obtenção de valores de concentração de COT constantes, ou seja, até o ponto de equilíbrio. Em alguns frascos acompanhou-se a cinética de degradação de COT até o ponto de equilíbrio, retirando alíquotas de 4,5 mL a cada 20 minutos na primeira hora de reação, a cada 30 minutos na segunda hora de reação e em espaçamentos maiores de tempo a partir da terceira hora de reação. A Tabela IV.5 apresenta as condições experimentais que foram utilizadas para as análises do ponto de equilíbrio (isotermas), destacando os experimentos que se acompanhou a cinética de reação.

Tabela IV.5. Condições experimentais da adsorção em CAG (T= 30 °C).

Concentração de carvão (g/L)	Volume de Efluente	Velocidade de Agitação (rpm)	Testes
0,025	300	250	Isoterma
0,05	300	250	Isoterma
0,25	300	300	Cinética
0,5	300	300	Cinética
1,0	300	300	Cinética
2,0	300	250	Isoterma

Os resultados foram avaliados em termos de remoção de COT. Para calcular a capacidade máxima de saturação do adsorvente, uma curva com as diferentes concentrações de carvão foi montada buscando avaliar o modelo de isoterma que melhor descrevesse os dados experimentais. Em seguida, as constantes de adsorção foram estimadas em função da concentração da matéria orgânica no equilíbrio.

A Figura IV.9 ilustra os frascos contendo o efluente bruto e a massa de carvão após alcançar o ponto de equilíbrio. Pode-se observar uma mudança na coloração do efluente com maior quantidade de carvão devido ao fato da adsorção da matéria orgânica neste ser maior.



Figura IV.9. Frascos com diferentes massas de CAG após reação.

IV.5. Cálculo da Eficiência de Remoção

Os cálculos de eficiência de remoção dos parâmetros foram estimados através da equação IV.1.

$$\%ER = \frac{(X_0 - X_F)}{X_0} \cdot 100 \quad (IV.1)$$

Onde:

X_0 e X_F são os parâmetros no efluente bruto e tratado, respectivamente

IV.6. Metodologia Analítica

IV.6.1. Considerações iniciais

Para analisar os parâmetros dos efluentes obtidos com os experimentos, diferentes metodologias foram utilizadas. Serão descritas as metodologias analíticas e alguns equipamentos utilizados para a análise dos resultados deste trabalho. As eficiências de remoção foram calculadas baseadas nos valores do parâmetro antes e após o tratamento em questão.

IV.6.2. Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de carbono orgânico total (COT) corresponde a todo carbono ligado covalentemente a uma molécula orgânica. O COT é medido através da diferença entre carbono total (CT) existente na amostra e carbono inorgânico (CI), referente aos carbonatos e bicarbonatos.

O método de dosagem do CT é baseado na combustão catalítica em alta temperatura (aproximadamente 680 °C) seguida de quantificação do CO₂ formado por um detector de infravermelho não dispersivo. Para determinar o CI, a amostra foi acidulada com ácido ortofosfórico 25% v/v. O gás de arraste utilizado foi o ar sintético em uma vazão de 150 mL/min.

Os valores de CT e CI das amostras foram determinados em um analisador de COT Shimadzu modelo 5000 A. O limite de detecção do equipamento varia de 0-1000 mg/L e, por isso em algumas determinações fez-se necessário diluir as amostras para manter os valores dentro do limite de detecção.

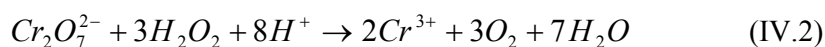
Em geral, o COT é expresso em mg de C/L. Este procedimento segue o método 5310 B (APHA, 2005).

IV.6.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para a oxidação química dos compostos presentes, através da utilização de dicromato de potássio em meio ácido (H_2SO_4). Durante duas horas a oxidação foi conduzida em placas digestoras à temperatura de 150°C. Após esse período, deixa-se a amostra esfriar até temperatura ambiente e, então, é feita a leitura colorimétrica da solução.

Quando necessário, as amostras foram previamente diluídas de forma a apresentar valores de DQO entre 50-100 mg/L. Um termo-digestor da Policontrol e um espectrofotômetro visível da HACH, modelo DR/2000 para leitura da absorvância foram utilizados.

É válido ressaltar que o H_2O_2 pode interferir na quantificação da DQO, pois reage com o dicromato em solução aquosa, aumentando a DQO inorgânica, conforme ilustra a equação IV.2 (TALINLI & ANDERSON, 1992 *apud* KANG *et al.*, 2002).



As tiras analíticas são um método alternativo para detectar a presença ou ausência de peróxido de hidrogênio. Neste trabalho, entretanto, o principal parâmetro de medição após o tratamento foi o COT. A DQO foi medida apenas no efluente bruto para fins de comparação com as medições industriais.

A DQO é expressa em mg de O_2/L . Este procedimento segue o método 5220 C, com refluxo fechado (APHA, 2005).

IV.6.4. Amônia (NH₃)

A análise da amônia foi feita seguindo o procedimento descrito pelo método 4500-NH₃ C utilizando o reagente de Nessler (APHA, 1992).

O volume de 0,1mL do reagente de Nessler foi adicionado a 5mL da amostra em um tubo de ensaio e a reação ocorreu durante 15 minutos. As variações de cores (entre amarelo e alaranjado) produzidas pela reação entre o reagente de Nessler e a amônia absorvem fortemente uma ampla faixa de comprimento de onda. A cor levemente amarelada, característica da amônia em baixas concentrações, foi medida em $\lambda = 425$ nm em espectrofotômetro da marca HACH, DR/2000. Em cores alaranjadas, foi necessário fazer diluição da amostra até que esta ficasse levemente amarelada após os 15 minutos.

Os experimentos foram realizados em triplicata e o branco foi feito com água mili-Q. A concentração de amônia é expressa em mg/L.

IV.6.5. Cloreto (Cl⁻)

O íon cloreto é muito reativo e interfere na condutividade da solução. É um agente corrosivo e pode alterar o nível de potabilidade da água. A análise de cloretos foi realizada utilizando o método titulométrico conhecido como método de Mohr. Os íons cloreto foram titulados com solução padronizada de AgNO₃, na presença do indicador cromato de potássio (K₂CrO₄). A padronização da solução foi feita titulando-se o nitrato de prata (AgNO₃) com solução-padrão de cloreto de sódio (padrão primário), usando como indicador uma solução de cromato de potássio.

A concentração de Cl⁻ é expressa em mg de Cl⁻/L. Esta análise está de acordo com o método 4500-Cl⁻ B (APHA, 2005).

IV.6.6. pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH da marca Quimis, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

IV.6.7. Condutividade

A condutividade é um importante parâmetro de controle para estudos de reúso de efluentes. A condutividade avalia a quantidade de íons presentes em solução. Uma alta condutividade indica uma alta concentração de íons dissolvidos, que podem levar à corrosão de equipamentos. Este parâmetro não diferencia os íons em solução, mas a quantidade total de íons presentes na solução. A avaliação da condutividade foi feita durante todo o processo, no efluente de entrada e de saída de cada processo, com o objetivo de avaliar a condutividade e seu comprometimento com a viabilidade do reúso industrial do efluente da refinaria.

Um condutímetro microprocessado digital, da marca QUIMIS Q405-M, com limite de detecção entre 0,00 μS e 19,99 mS foi utilizado para medição. O efluente foi colocado em contato com o eletrodo e com o medidor de temperatura para a obtenção dos dados.

A condutividade é expressa em $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta análise segue o método 2510 B (APHA, 1992).

IV.6.8. Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada em um turbidímetro Nefelométrico AP2000 da PoliControl, previamente calibrado com soluções padrão de formazina.

O método é baseado no espalhamento de luz da amostra em comparação com uma solução padrão de referência. O equipamento faz a leitura da intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente. A turbidez da amostra aumenta quanto maior for a intensidade de luz espalhada.

A turbidez é expressa em UTN (unidade de turbidez nefelométrica). Esta análise segue o método 2130 B (APHA, 1992).

IV.6.9. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais (SST) englobam os sólidos suspensos voláteis (SSV), constituídos pelo material orgânico volátil à calcinação até 550 °C e os sólidos suspensos fixos (SSF), que constituem o material particulado inorgânico, resíduo na calcinação a 550 °C.

Por meio de bomba de vácuo, uma membrana de borosilicato, com porosidade de 0,45µm, foi lavada com água ultrapura (mili-Q) e colocada para secar em um cadinho durante 1h a 550°C. Após esfriar, o cadinho foi pesado em balança analítica, com a membrana limpa e seca. Obteve-se o peso P_1 .

Em seguida filtrou-se na membrana lavada 50mL da amostra e esta foi colocada no cadinho, que foi levado para secar em estufa Fabbe-Primar modelo 219, por um período de 12 horas à temperatura de 105°C. Após esfriar, pesou-se o cadinho com a membrana e a amostra seca e obteve-se o peso P_2 . Este peso, subtraído do peso P_1 e dividido pelo volume de amostra filtrada, fornece o valor dos SST. Levando o cadinho com a membrana e amostra novamente para a mufla a 550°C por 1h e pesando-se após resfriamento, obtém-se o peso P_3 , que subtraído de P_2 e dividido pelo volume de amostra filtrada, fornece o valor de SSV. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Os SST e SSV são expressos em mg/L. Esta análise foi conduzida de acordo com o método 2540D e 2540E (APHA, 2005).

IV.6.10. Absorbância $\lambda=254\text{nm}$

Para uma avaliação preliminar da natureza dos produtos formados durante a ozonização, os POA e no processo com CAB, a medição da absorbância em comprimento de onda de 254nm (ABS254) serviu como um indicador da presença de duplas e triplas ligações, características de compostos aromáticos (HUANG *et al.*, 2004; ALATON, 2007). O valor da absorbância em $\lambda=254\text{nm}$ é um indicador da quantidade de aromáticos em

solução e uma redução da ABS254 pode indicar a ruptura da ligação e degradação do composto.

A absorvância a 254nm foi medida em um espectrofotômetro UV-Visível da marca Shimadzu, modelo UV mini 1240. Como a medição foi feita na faixa do UV, cubetas de quartzo foram utilizadas na medição.

IV.6.11. Fenol

A análise de fenol foi realizada seguindo o método fotométrico direto. Esta análise detecta orto-fenol, meta-fenol e, sob certas condições de pH, para-fenol. O princípio do método considera que os compostos fenólicos reagem com a 4-aminoantipirina em pH = 7,9 na presença de ferricianeto de potássio formando antipirina que torna a solução colorida. A coloração é mantida na solução aquosa e a absorvância é medida a 500 nm.

No procedimento experimental, colocou-se 100mL da amostra (diluída, quando necessário) e 100mL de água destilada (branco) a um becker de 250mL. Adicionou-se 2,5mL da solução de NH₄OH 0,5N e imediatamente o pH foi ajustado para $7,9 \pm 0,1$ com tampão fosfato. Após o ajuste, 1,0mL da solução de 4-aminoantipirina foi adicionado, homogeneizou-se bem e adicionou-se 1,0mL da solução de ferricianeto de potássio K₃Fe(CN)₆. Após 15 minutos, avaliou-se a absorvância das amostras e do branco em $\lambda=500\text{nm}$.

Utilizou-se um espectrofotômetro visível da HACH, modelo DR/2000 para leitura da absorvância e um pHmetro para controle do pH durante a adição dos reagentes.

A concentração de fenol é expressa em mg de fenol/L. Esta análise segue o método 5530 D (APHA, 2005).

IV.6.12. Fluxo Radiante

A lâmpada UV utilizada no reator teve seu fluxo radiante determinado por um radiômetro da marca Cole Parmer Instruments Co., série 9811-54 com comprimento de onda de 254nm. O radiômetro mede o fluxo de radiação (propagação de energia por

meio de partículas ou ondas) ou força da radiação eletromagnética em um comprimento de onda no espectro eletromagnético. O limite de detecção do equipamento varia de 0 a 200 mW/cm² e as medições devem ser realizadas em temperaturas entre 0 e 50°C.

A unidade de medida do radiômetro é mW/cm². As medições foram feitas na parede do tubo de quartzo que revestiu a lâmpada no reator.

IV.6.13. Ozônio Consumido

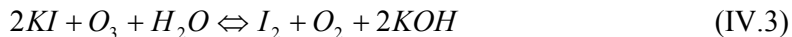
A quantidade de ozônio consumido na reação foi avaliada através do método iodométrico, seguindo o procedimento titulométrico com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) e iodeto de potássio (KI).

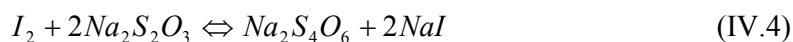
Determinou-se a concentração de saída do gerador de ozônio passando o gás O₃ através de dois reatores com 200 mL de KI 2% v/v, em série, por cerca de 10 minutos (Figura IV.10). A vazão de gás utilizada foi de 1L/min. Transferiu-se quantitativamente o volume de KI ozonizado para dois erlenmeyers e adicionou-se 10mL de H₂SO₄ 2N para titulação com a solução padronizada de Na₂S₂O₃ até a coloração amarela do iodo quase desaparecer. Neste ponto, adicionou-se 1mL do indicador amido e titulou-se até o desaparecimento da cor. O volume de tiosulfato de sódio utilizado em cada frasco foi anotado.



Figura IV.10. Arranjo dos reatores com iodeto de potássio, em série

As reações que ocorrem entre o ozônio, o iodo e o tiosulfato e o iodo podem ser descritas pelas equações IV.3 e IV.4.





A equação IV.4 mostra a relação estequiométrica de $1 O_3 : 1 I_2 : 2 Na_2S_2O_3$. Como a quantidade de ozônio está proporcionalmente relacionada à quantidade de iodo, a dosagem de ozônio gerada mg de O_3 /min foi calculada a partir da equação IV.5 (APHA,2005).

$$[O_3] = [I_2] = 2.[S_2O_3^{2-}] = 2 \cdot \frac{(A+B).C.24}{t} \quad (IV.5)$$

Onde:

A (mL) = volume de $Na_2S_2O_3$ no frasco 1

B (mL) = volume de $Na_2S_2O_3$ no frasco 2

C = concentração de $Na_2S_2O_3$ (mol/L)

t (min) = tempo de ozonização

Durante o tratamento do efluente, o reator com o efluente a ser tratado foi colocado entre os dois reatores de KI. O ozônio consumido foi medido partir da diferença entre a concentração de ozônio gerada e da concentração de ozônio na saída do reator.

A concentração de ozônio consumido é expressa em mg de O_3 /L. Este método é descrito pelo método 2350 E (APHA, 2005).

IV.6.14. Ozônio Residual

A análise de ozônio residual foi realizada imediatamente após o término da reação, seguindo o método colorimétrico com o reagente índigo azul, através do procedimento gravimétrico, utilizando trissulfonato de potássio índigo para reação com ozônio.

Neste procedimento, 10mL do reagente índigo II foram adicionados em balão volumétrico de 100mL e preencheu-se até a marca com água destilada (branco). Em outro balão adicionou-se 10mL do reagente índigo II e preencheu-se até a marca com a

amostra até a solução se tornar um azul vivo. Os balões foram pesados e, em seguida, a absorvância foi medida.

O cálculo do ozônio residual foi feito a partir da equação IV.6.

$$mgO_3 / L = \frac{(A_B \cdot 100) - (A_S \cdot V_T)}{f \cdot V_S \cdot b} \quad (IV.6)$$

Onde:

A_B, A_S = Absorvância do branco e da amostra, respectivamente

V_S (mL) = Volume de amostra, [(Peso final (g) – Peso inicial (g)).1mL/g]-10mL

V_T (mL) = Volume da amostra + índigo, (Peso final (g) – Peso inicial (g)).1mL/g

b (cm) = comprimento da célula

$f = 0,42$ (constante de absorção do reagente índigo)

Os resultados foram analisados através da absorvância em $\lambda = 600\text{nm}$. Esta análise foi feita em um intervalo máximo de 1 hora e está de acordo com o método 4500- O_3 B (APHA, 2005).

IV.6.15. Plaqueamento: Contagem de fungos e bactérias

A determinação do número e tipos de bactérias presentes no reator são parâmetros importantes para o controle do processo. Diversas técnicas são utilizadas para estimar a população microbológica presente em biofilme. Devido às restrições de tempo, este trabalho se restringiu a um único método de contagem de microrganismos: o método de diluições sucessivas e semeaduras de placas, também chamado de plaqueamento.

O método de diluições sucessivas e plaqueamento revela o número de células capazes de se multiplicarem e formarem colônias em meios de cultivo apropriados sob condições de incubação adequadas. Cada colônia desenvolvida é supostamente originada a partir de uma unidade viável, a qual pode ser um organismo ou muitos. Para uma maior precisão da análise somente são contadas as placas com número de colônias entre 30 e 300.

Primeiramente, preparou-se o meio para crescimento, agar nutriente, adicionando-se 3,0 g/L de extrato de carne, 5,0 g/L de peptona de carne e 15 g/L de agar bacteriológico industrialmente comercializado. Para a contagem de bactérias, preparou-se uma solução agar nutriente pH=7 e adicionou-se uma solução de anfotericina B 20mg/L, para inibir o crescimento de fungos (fungicida). Da mesma forma, para a contagem de fungos preparou-se uma solução agar nutriente pH=5 e adicionou-se uma solução de tetraciclina 50mg/L para inibir o crescimento de bactérias. É válido destacar que todo material utilizado foi esterelizado e descontaminado em autoclave, antes e após o plaqueamento.

Preparo das placas:

As placas foram preparadas em câmara de fluxo laminar. Depois de autoclavada, esperou-se a solução agar agar chegar a 50-60°C e só então foi adicionado o fungicida ou bactericida, para que estes não fossem degradados com a temperatura. Após este procedimento, adicionou-se em torno de 20 mL da solução nutriente com fungicida ou bactericida nas placas e aguardou-se a solução esfriar e endurecer. Colocaram-se as placas preparadas na estufa durante dois dias para verificar possíveis contaminações. Após esse tempo iniciou-se o procedimento de diluições e plaqueamento.

Foram preparadas 20 placas para cada reator CAB, analisando pelo menos 5 diluições para cada tratamento. É válido ressaltar que o pH do meio agar nutriente teve de ser ajustado após inserção das soluções de anfotericina e tetraciclina, sendo que as placas para bactérias (com fungicida) tiveram o pH ajustado para 7 e as placas para fungos (com bactericida) o pH foi ajustado para 5, pois esses valores de pH favorecem o crescimento dos microrganismos correspondentes.

Coleta de material:

Para recolher a amostra do biofilme formado no carvão, utilizou-se uma alça esterelizada para coletar uma pequena quantidade de grânulos no topo do leito. Estes foram inseridos no tubo de ensaio, também esterelizado, contendo 1mL de água peptonada 0,1%, preparada com peptona universal, para não matar os organismos vivos. Como o biofilme encontrava-se impregnado nos grânulos de carvão, agitou-se o tubo de ensaio durante 1 minuto em vortex para homogeneização do meio.

Diluição das amostras:

Foram realizadas seis diluições em solução salina de NaCl 0,85%, em câmara de fluxo laminar. Foram feitas 7 diluições. As diluições variaram de 10^0 a 10^6 vezes, sendo que a diluição 0 é referente à solução sem diluição. A faixa de diluição utilizada no plaqueamento com bactericida foi de 10^0 a 10^4 e para as placas com fungicida, de 10^2 a 10^6 . As análises foram feitas em duplicatas.

IV.6.16. Área específica e volume de poros

A área específica e o volume de poro do CAG foram determinados pela adsorção de N_2 em um analisador Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020, onde 0,20 gramas do sólido foram submetidos a um pré-tratamento para eliminação de impurezas e, em seguida, a um aquecimento sob vácuo a 150°C por um período de 12h. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas a 77 K.

O método t foi utilizado pelo equipamento para a determinação dos valores de área externa e volume de microporos, enquanto o volume de mesoporos foi calculado pelo método BJH (Barret, Joyner e Hallenda). A linearização da equação BET (Brunauer, Emmett e Teller) forneceu o valor da área específica.

As áreas externa e específica são expressas em m^2/g e o volume de poro é expresso em cm^3/g .

IV.6.17. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão ativado foi realizada em um microscópio eletrônico da marca FEI modelo Quanta 200. Um pré-tratamento à vácuo foi aplicado aos grânulos de carvão utilizando um metalizador da marca JEOL JSM 5300 e gás argônio, formando uma espessura de $300\ \mu\text{m}$ de camada de ouro sobre os grânulos de carvão.

A MEV foi avaliada no carvão virgem (CAG) e no carvão após o tratamento com biofilme (CAB) para uma análise da superfície do sólido antes e após o processo biológico. É válido ressaltar que análises de biofilme em microscópio eletrônico exigem

um pré-tratamento específico para fixação dos microrganismos, garantindo que a estrutura biológica não seja modificada no processo de metalização à vácuo. Devido à indisponibilidade do equipamento para a fixação dos microrganismos, a análise de MEV do CAB não apresenta resultados confiáveis em termos qualitativos, uma vez que o pré-tratamento para preservação da estrutura do biofilme não foi realizado. Sendo assim, os resultados de MEV do CAB apresentados nesta dissertação são apenas ilustrativos para comparação das mudanças na superfície do carvão virgem e do carvão após o processo CAB, provavelmente contendo uma matriz polimérica extracelular formada de polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos e lipídeos.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas unidades experimentais descritas. A caracterização do efluente e do CAG, os resultados obtidos com a aplicação dos POA, com os filtros de carvão e as isothermas de adsorção são apresentados a seguir.

V.1. Caracterização do Efluente Industrial

Para caracterizar o efluente industrial da saída do BRM da planta piloto da REGAP, os seguintes parâmetros foram considerados: carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, amônia, condutividade, turbidez, cloreto, sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV) e fenol.

Durante todo o estudo foram recebidas, ao todo, oito remessas de efluente. Como de conhecimento, algumas variações entre uma remessa e outra podem ocorrer dentro de uma faixa esperada. A primeira remessa de efluente, entretanto, apresentou valores muito elevados nos parâmetros medidos devido a uma parada do processo industrial para manutenção. Por este motivo, os primeiros resultados de caracterização não foram incluídos nos valores médios da Tabela V.1, apesar de alguns resultados apresentados no tópico de ozonização terem sido avaliados com valores elevados de COT. Apesar desta irregularidade, o objetivo principal de analisar a eficiência de remoção de COT com o tempo de reação no processo de ozonização não foi prejudicado, uma vez que o cálculo é feito a partir de uma diferença de concentrações.

Os experimentos foram realizados com o efluente a temperatura ambiente. A caracterização foi realizada assim que o efluente era recebido no laboratório, entretanto, para uma maior confiabilidade dos resultados, antes de iniciar cada experimento, as análises de COT e a leitura da absorbância a 254 nm foram realizadas novamente. A Tabela V.1 apresenta as faixas dos parâmetros caracterizados, comparando com os valores desejados para reúso em torres de resfriamento e caldeiras de baixa pressão.

Tabela V.1. Caracterização do efluente industrial (saída do BRM) e valores limites recomendados para água de resfriamento, caldeira de baixa pressão e entrada na osmose inversa (Adaptado de CROOK, 1996 *apud* OENNING & PAWLOWSKY, 2007)

Parâmetro	Unidade	Efluente	Limites recomendados		
			Água de Resfriamento	Caldeira de baixa pressão	Osmose Inversa**
COT	mg/L	15 – 50	1,0	1,0	3,0
DQO	mg/L	60 – 80	75	5	10,0
DBO	mg/L	18	25	-- x --	-- x --
pH	-	5,5 – 7,5	6,9 – 9,0	7,0 – 10	> 9,0
Amônia	mg/L	25 – 55	1,0	0,1	-- x --
Condutividade	mS/cm	1,0 – 1,9	0,8 – 1,2	-- x --	-- x --
Turbidez	UTN	0,02 – 0,27	50	-- x --	-- x --
Cloreto	mg/L	290 – 450	500	+	-- x --
SST	mg/L	0,5 – 20	100	10	-- x --
SSV	mg/L	0,5 – 20	-- x --	-- x --	-- x --
Absorbância a 254 nm	cm ⁻¹	0,47 – 0,59	-- x --	-- x --	-- x --
Fenol	mg/L	0,78 – 0,80	0,5*	0,5*	-- x --

+ Aceito como recebido, desde que atenda outros valores limites

* Limite estipulado pelo artigo 34 da Resolução n.º 357/05 do CONAMA

** Dados fornecidos pelo fabricante da unidade

Analisando os valores da Tabela V.1, observa-se que o efluente apresenta uma baixa concentração de sólidos suspensos totais, onde a maior parte do sólido presente é volátil (de origem orgânica). A turbidez e as concentrações de cloreto e DBO já se encontram dentro dos valores limites buscados e isso mostra que o efluente de saída do biorreator com membrana apresenta boas características.

Outra característica que pode ser observada na Tabela V.1 é que o pH do efluente mostra-se ligeiramente ácido e a condutividade um pouco acima dos padrões estabelecidos para reúso de água em sistemas de resfriamento e geração de vapor. Esses parâmetros foram acompanhados durante as análises, pois os processos oxidativos podem alterar o pH e a condutividade do efluente.

Com relação à matéria orgânica, representada pelos parâmetros DQO e COT, apesar de seus valores aparentarem baixos, a bioincrustação na membrana de osmose inversa tem mostrado a necessidade de redução desses valores, o que direciona a uma possibilidade de tratamento com adsorção.

V.2. Caracterização do CAG

Os resultados da caracterização textural do CAG obtidos a partir da fisissorção de N₂ são apresentados na Tabela V.2. As irregularidades da superfície do carvão observadas na Figura V.1 conferem-no a alta área específica para adsorção.

Tabela V.2. Caracterização textural do CAG.

Área específica (BET) (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)
890	283	0,284	0,170

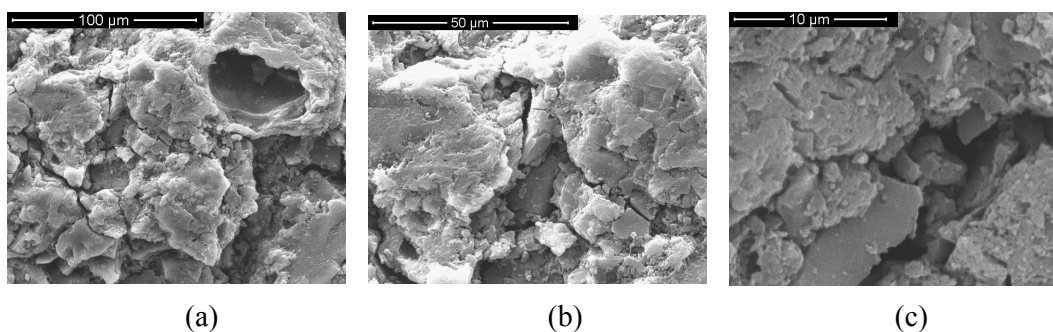


Figura V.1. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do CAG. Aumento de (a) 300, (b) 600 e (c) 3000 vezes.

V.3. Processos Oxidativos

V.3.1. Ozonização – Reator A

No reator A foram avaliadas três diferentes condições de reação. Na condição 1, a eficiência de remoção de matéria orgânica em 60 minutos de reação foi estudada com

uma concentração de ozônio ($[O_3]$) de 30 mg/L. Como não se observou remoção significativa, elevou-se a $[O_3]$ para 60 mg/L mantendo o tempo de reação em 60 minutos (condição 2). Novamente sem alteração significativa na eficiência de remoção, testou-se a condição 3, com $[O_3] = 60$ mg/L e um tempo de reação de 240 minutos. Um pequeno aumento na eficiência de remoção foi observado. Nas condições 2 e 3 o efluente bruto foi diluído à DQO próxima ao valor da indústria trabalhando em condições normais, uma vez que o efluente apresentava valores discrepantes do valor esperado, devido à parada para manutenção na refinaria. A Figura V.2 apresenta os resultados obtidos com o reator A nas condições descritas.

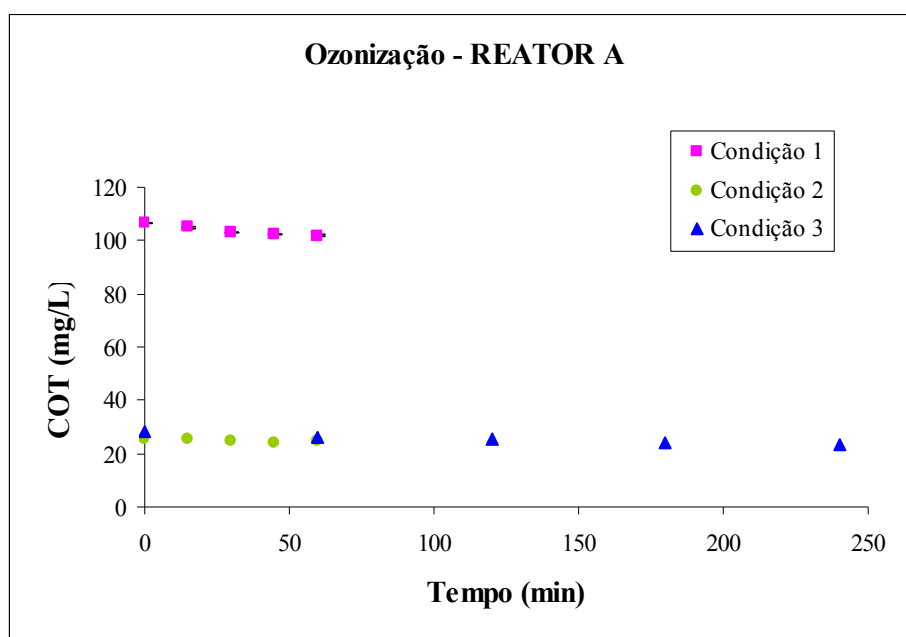


Figura V.2. Resultados da ozonização no reator A. Condição 1: Amostra Bruta. $[O_3] = 30$ mg/L e $t = 60$ min. Condição 2: Amostra Diluída. $[O_3] = 60$ mg/L e $t = 60$ min. Condição 3: Amostra Diluída. $[O_3] = 60$ mg/L e $t = 240$ min.

As eficiências de remoção de COT foram muito baixas, sendo de 4,4%, 4,8% e 18,5% para as condições 1, 2 e 3, respectivamente. Com o longo tempo de reação em alta concentração de O_3 houve uma remoção um pouco maior, porém ainda abaixo do esperado, uma vez que diversos trabalhos expõem remoções melhores em menores dosagens de O_3 , como, por exemplo, LI *et al.* (2006), que obtiveram remoção de COD de 12% aplicando uma dosagem de 3 mg de O_3/L em 15 minutos de reação. A variação de pH não foi avaliada neste reator.

Esta baixa remoção pode estar relacionada ao mecanismo de reação da ozonização, fortemente influenciado pelo pH. Conforme já mencionado, a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular e/ou via radical $\cdot\text{OH}$, dependendo do pH do meio. Segundo CHU & MA (2000) a ozonização direta raramente produz mineralização completa devido à seletividade natural do ozônio para formação de subprodutos, o que está de acordo com a baixa remoção de COT obtida em condições ácidas. Como o efluente bruto deste trabalho apresenta pH levemente ácido, os resultados no reator A sugerem um mecanismo de degradação predominantemente via ozônio molecular.

V.3.2. Ozonização – Reator B

O ensaio de ozonização no reator B foi realizado em condições extremas, aplicando a dosagem de ozônio de $[\text{O}_3] = 75 \text{ mg/L}$ em 360 minutos de reação. O objetivo foi verificar se nestas condições a eficiência de remoção de COT seria tão maior do que o valor encontrado no reator A, levando em consideração que este reator apresentava um difusor mais eficiente e um tempo de contato do ozônio com o efluente maior.

Os resultados mostraram que, mesmo em condições extremas, o processo oxidativo com ozônio não foi eficiente na oxidação da matéria orgânica. A degradação da matéria orgânica foi acompanhada juntamente com o pH do efluente e é apresentada na Figura V.3. Percebe-se que houve um decaimento do pH no decorrer da análise. De acordo com GOTTSCHALK *et al.* (2000), a oxidação direta com ozônio, além de ser seletiva e apresentar constantes cinéticas mais lentas, em geral não promovem a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo os principais subprodutos formados os aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos. Esta acidificação do efluente pode estar associada, portanto, à formação de intermediários ácidos no meio.

Com relação à eficiência de remoção de COT, esta foi mais gradual e aumentou com relação ao reator A, sendo de 27,3%. Apesar de apresentar maior eficiência de remoção, comparada aos resultados da literatura, o longo tempo de reação e a elevada concentração de ozônio aplicada inviabilizam o processo. Na Tabela V.3 são listados alguns trabalhos da literatura que avaliaram o processo de ozonização, com diferentes concentrações e tempos de ozonização. Estas condições e os resultados apresentados

pelos autores corroboram os resultados obtidos com o reator A, mostrando que o processo de ozonização via ozônio molecular não é eficiente na oxidação da matéria orgânica presente no efluente estudado.

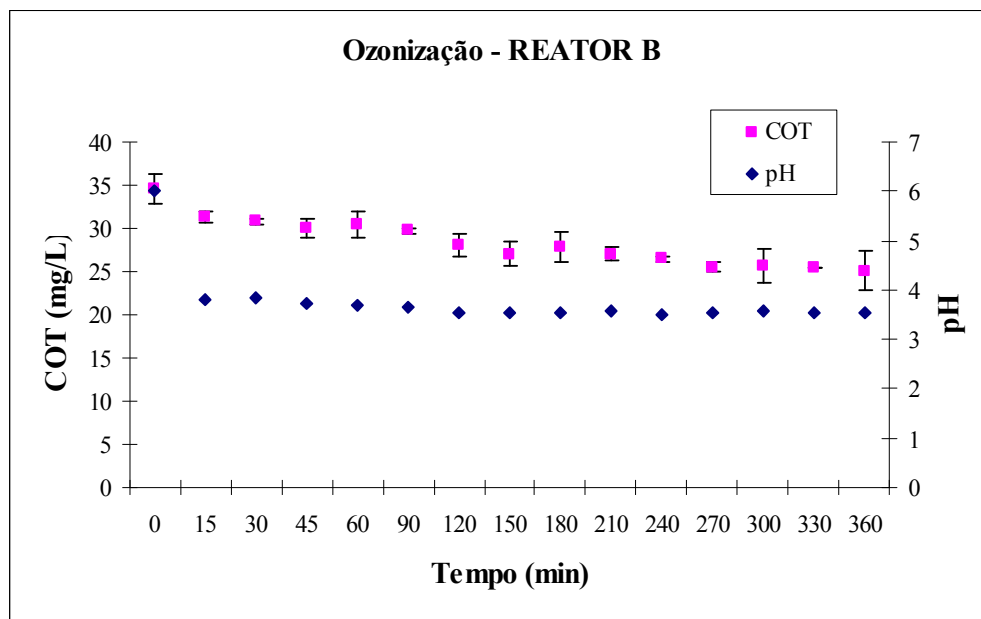


Figura V.3. Resultados de ozonização no reator B. Condições: $[O_3] = 75$ mg/L; tempo de reação: 360 min.

Tabela V.3. Eficiências de remoção obtidas na literatura após ozonização

Referência	Tempo (min)	$[O_3]$ (mg/L)	Compostos estudados	ER (%)
LI <i>et al.</i> (2006)	15	3, 6, 9 e 12	Poluentes orgânicos	15 – 25
WANG <i>et al.</i> (2009)	30	1 a 4	Ácidos haloacéticos	Desprezível
ALSHEYAB & MUÑOZ (2007)	30	47	THM , ácidos húmicos	67
COELHO <i>et al.</i> (2009)	60	220	Diclofenaco	24
ALATON <i>et al.</i> (2002)	60	2340	Corantes	17,3
Este trabalho	60	30	Compostos orgânicos	4,4
	60	60		4,8
	360	75		27,3

V.3.3. Processos Oxidativos Avançados – Reator C

O reator C foi utilizado para os experimentos de processos oxidativos avançados (POA) envolvendo ozônio, H_2O_2 e radiação UV.

Nos experimentos envolvendo ozônio combinado com radiação UV (O_3/UV), as mesmas concentrações de ozônio estudadas no reator A (30 e 60 mg de O_3/L) foram aplicadas ao reator C. Os resultados foram avaliados em termos de remoção de COT. O pH do efluente foi acompanhado durante todos os processos de oxidação e a condutividade foi medida ao final dos processos. Os testes tiveram duração de 180 minutos.

Os ensaios envolvendo peróxido de hidrogênio foram realizados nas proporções molares de C: H_2O_2 de 1:1, 1:2 e 1:4, em batelada simples, sendo que um experimento na proporção 1:2 foi feito também em batelada alimentada. O volume de H_2O_2 concentrado utilizado na oxidação de 1,5 L de efluente variou entre 0,37 mL (para a proporção 1C:1 H_2O_2) e 1,5 mL (para a proporção 1C:4 H_2O_2).

Para validar os processos combinados foram realizados os experimentos controle, onde o efluente bruto foi tratado apenas com radiação UV e apenas com H_2O_2 durante 180 minutos. Da mesma forma, um teste com os agentes oxidantes combinados, $O_3/H_2O_2/UV$, foi avaliado para verificar o percentual de remoção de matéria orgânica com os oxidantes agindo em conjunto, esperando-se uma remoção maior do que a obtida nos processos separados. A Figura V.4 apresenta os resultados obtidos com os POA, em termos de remoção de COT e controle de pH.

REATOR C

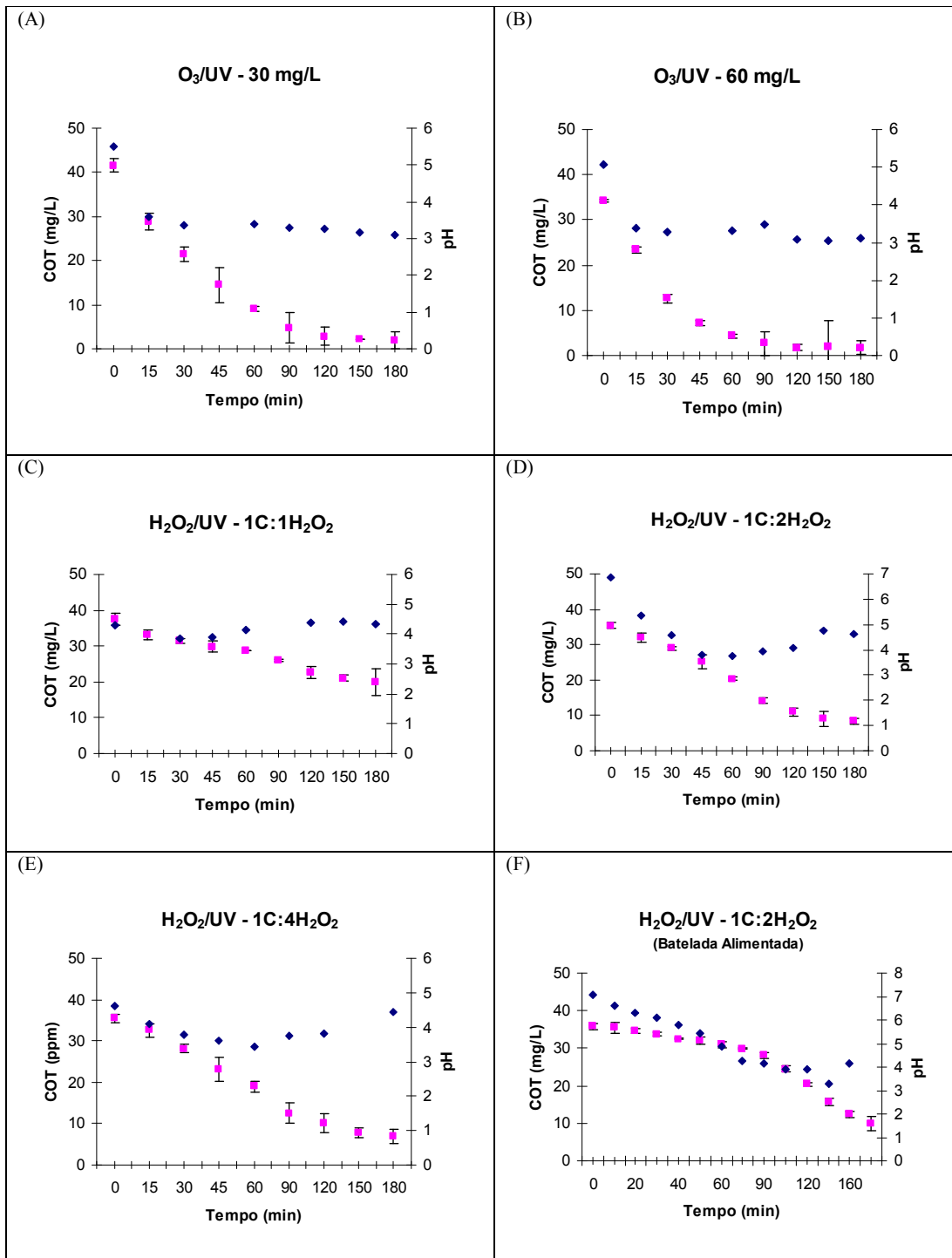


Figura V.4. Remoção de COT e variação de pH com a aplicação de POA no reator C, para $t = 180$ min. (A) O₃/UV – 30 mg/L, (B) O₃/UV – 60 mg/L, (C) H₂O₂/UV com proporção molar de 1C:1H₂O₂, (D) H₂O₂/UV - 1C:2H₂O₂, (E) H₂O₂/UV - 1C:4H₂O₂, (F) H₂O₂/UV - 1C:2H₂O₂ em batelada alimentada. (■) COT (♦) pH.

REATOR C

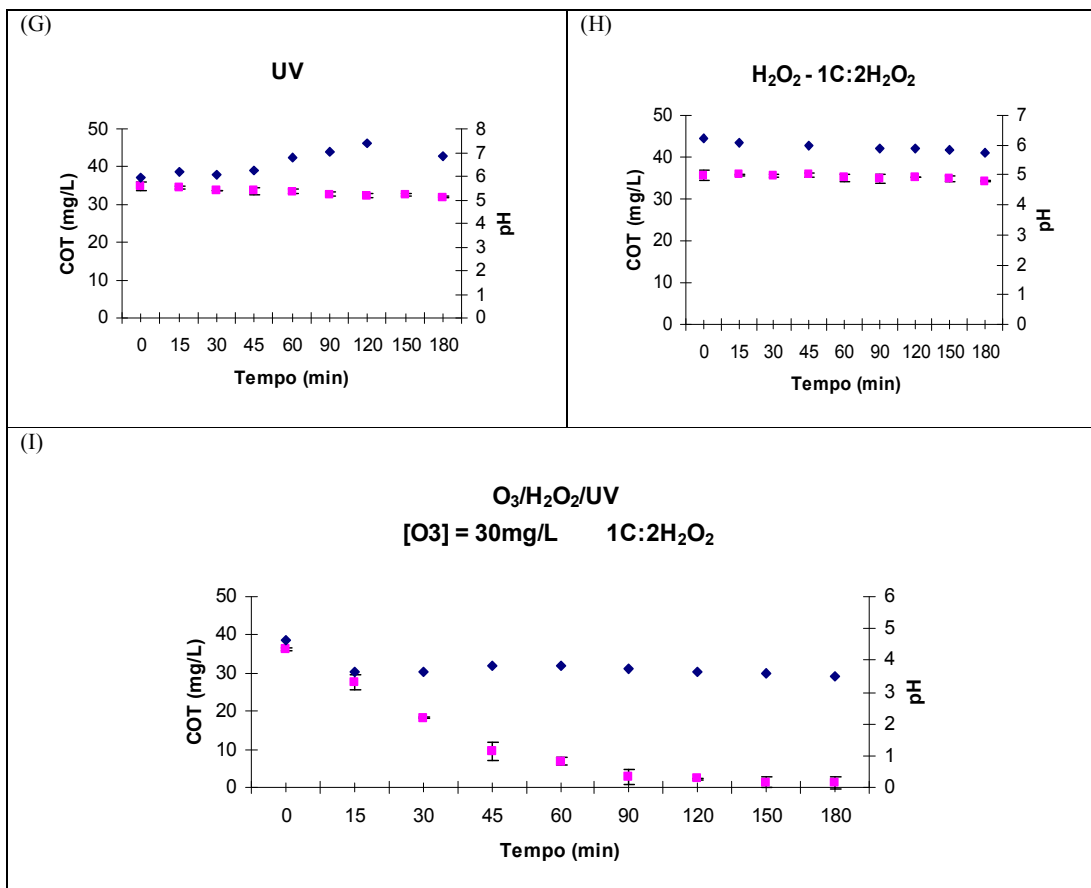
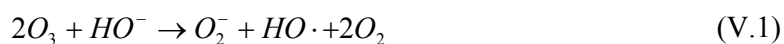


Figura V.4 (Cont.). Remoção de COT e variação de pH com a aplicação de POA no reator C, para $t = 180$ min. (G) radiação UV na ausência de O_3 e H_2O_2 , (H) H_2O_2 sem UV – 1C:2 H_2O_2 , (I) $O_3/H_2O_2/UV$ – 30 mg de O_3/L e 1C:2 H_2O_2 . (■) COT (◆) pH.

Nas Figuras V.4 (A) e (B) pode-se observar que a oxidação da matéria orgânica com ozônio na presença da radiação UV é muito mais eficiente do que a ozonização sem UV. Este resultado mostra que a degradação da matéria orgânica ocorre via radical $\cdot OH$ e não via ozônio molecular, uma vez que a radiação gera mais radicais livres, enquanto a ozonização em pH ácido atua via ozônio molecular. As equações V.1 e V.2 mostram as possíveis reações globais do ozônio na ausência e presença da radiação UV, respectivamente.



Portanto, enquanto a ozonização com ausência de radiação UV gera 0,5 mol de radical hidroxila por mol de O₃, a reação na presença da radiação fornece 2 mols de radical ·OH por mol de O₃ oxidado, o que confere uma melhor eficiência ao processo O₃/UV.

O processo O₃/UV alcançou uma alta remoção de COT em um tempo muito menor. Nota-se que, para a [O₃] = 60 mg/L, em 60 minutos de reação já haviam sido removidos 87,5% de COT e em 120 minutos, a remoção foi de 94,8% para uma concentração inicial de COT de 34,29 mg/L, mostrando a alta eficiência do processo. Com relação ao pH, observou-se um decaimento no início da reação, provavelmente devido à formação dos ácidos carboxílicos.

Com relação ao processo com H₂O₂ combinado com radiação UV, os resultados ilustrados nas Figuras V.4 (C), (D), (E) e (F) mostraram uma boa remoção da matéria orgânica em 180 minutos de reação. Em comparação com o processo O₃/UV, a degradação da matéria orgânica no processo H₂O₂/UV é mais lenta e a eficiência de remoção é menor, porém observa-se que a remoção via radical ·OH foi efetiva, se comparada com a Figura V.4 (H). De maneira semelhante, o processo H₂O₂/UV apresentou uma redução de pH no início da reação possivelmente devido à formação de intermediários ácidos durante a oxidação. A equação V.3 descreve a reação do processo, onde se observa que 1 mol de H₂O₂ geram dois mols de radical ·OH, uma vantagem do processo.



Os resultados deste processo mostram que quanto maior a proporção molar de C:H₂O₂, maior a remoção de COT, entretanto as eficiência de remoção das proporções 1:2 e 1:4 não se distinguiram muito, como pode ser observado na Tabela V.4. Como a proporção 1:2 utiliza menor quantidade de peróxido de hidrogênio e alcança uma remoção próxima à proporção 1:4, esse processo se torna mais vantajoso para a proporção molar 1:2.

Com relação aos resultados das proporções 1C:2H₂O₂ em batelada simples e batelada alimentada, a taxa de mineralização foi menos eficiente para a batelada alimentada, que não mostrou ser uma alternativa vantajosa no tratamento deste efluente. O experimento com alimentação gradual de H₂O₂ mostrou uma boa remoção da matéria orgânica,

porém não muito diferente do processo com adição de todo H_2O_2 ao início da reação. A redução de pH foi mais gradual e a cinética de degradação foi mais lenta no teste em batelada alimentada. Este resultado faz surgir duas hipóteses: o peróxido de hidrogênio não reagiu com os radicais $\cdot OH$ e a equação V.4. foi mitigada ou o acúmulo de intermediários não foi suficiente para interferir na formação do estado pseudo-estacionário, ou seja, não houve competição pelo radical $\cdot OH$ entre os intermediários e o poluente alvo e o mecanismo de degradação foi semelhante em ambas as bateladas.



As Figuras V.4 (G) e (H) confirmam que os resultados de remoção de matéria orgânica do efluente não são provenientes da radiação UV nem do H_2O_2 (com 8,18% e 3,84% de eficiência de remoção de COT, respectivamente), mas sim do radical $\cdot OH$, uma vez que o pH se manteve praticamente constante para ambas as reações, com variações pouco relevantes no processo UV, e a remoção de COT foi muito pouco significativa.

A Figura V.4 (I) apresenta os resultados obtidos com a combinação dos processos $O_3/H_2O_2/UV$ para as condições determinadas. A eficiência de remoção foi muito boa, entretanto o processo de O_3/UV apresentou resultados semelhantes de remoção sem a necessidade do uso de peróxido de hidrogênio, o que o torna um processo muito interessante para o acoplamento com os filtros de CAG.

A Tabela V.4 apresenta os valores da eficiência de remoção de matéria orgânica e a condutividade final do efluente tratado com os processos oxidativos descritos. Os resultados desta tabela mostram que as melhores eficiências de remoção de COT foram obtidas com o processo O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$. Uma vez que utilizou menos reagente e alcançou uma remoção elevada, o processo O_3/UV foi o que apresentou os melhores resultados. Percebe-se que no processo O_3/UV as remoções de matéria orgânica para 60 mg/L e 30 mg/L foram muito similares, o que pode indicar um uso excessivo de ozônio, motivando o estudo em concentrações mais baixas.

Tabela V.4. Condutividade após tratamento e eficiência de remoção de COT segundo os processos oxidativos utilizados (ND = não determinada).

Processo	Concentração (mg de O ₃ /L)	Tempo de reação (min)	Proporção C:H ₂ O ₂	Condutividade final (μS/cm)	Eficiência de remoção de COT (%)
O ₃	30	60	-	ND	4,4
	60	60	-	ND	4,8
	60	240	-	ND	18,6
	75	360	-	ND	27,3
UV	-	180	-	1560	8,2
H ₂ O ₂	-	180	1:2	ND	3,8
O ₃ /UV	60	180	-	2276	94,9
	30	180	-	2261	95,2
H ₂ O ₂ /UV	-	180	1:1	1691	46,6
	-	180	1:2	ND	75,4
	-	180	1:4	1570	79,8
	-	180	1:2 (Bat. Alim.)	1395	72,4
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	30	180	1:2	1654	96,9

V.3.4. Viabilidade econômica dos processos

Levando em consideração a viabilidade econômica dos processos com O₃ e H₂O₂, a Tabela V.5 mostra que o custo operacional com H₂O₂ é muito menor que o custo com ozônio, considerando os custos associados à produção de ozônio em média a partir de referências industriais (CMR, 2000 *apud* ESPLUGAS *et al.*, 2002). A alta demanda de energia para a geração de ozônio é uma desvantagem do processo. Quanto maior a concentração de O₃ requerida, maior a demanda de energia. Os ótimos resultados alcançados em pouco tempo de reação no processo O₃/UV tornou este processo atraente e serviu de motivação para novas análises. Os bons resultados dos processos com H₂O₂/UV 1:1 e 1:2 também serviram de incentivo para uma avaliação da ABS254 para comparação com o processo O₃/UV.

Tabela V.5. Custo dos reagentes usados nos processos estudados
(PERÓXIDOS DO BRASIL; *PETROBRAS, 2010)

Reagente	Base	Custo (US\$)
H ₂ O ₂	ton	1000
O ₃	ton	1500
Eletricidade*	kW	0,04

V.3.5. Seleção dos POA para acoplamento com carvão ativado

A partir dos resultados obtidos, novos experimentos com tempo de reação fixado em 30 minutos e diferentes dosagens de O₃ (3,75, 5, 10, 30 e 60 mg/L) foram avaliados buscando a maior redução da ABS254 com o menor consumo de O₃, visando à ruptura da matéria orgânica recalcitrante, avaliada através da ABS254. O pH e a condutividade do efluente foram acompanhados para as diferentes dosagens de ozônio e os resultados são mostrados na Figura V.5.

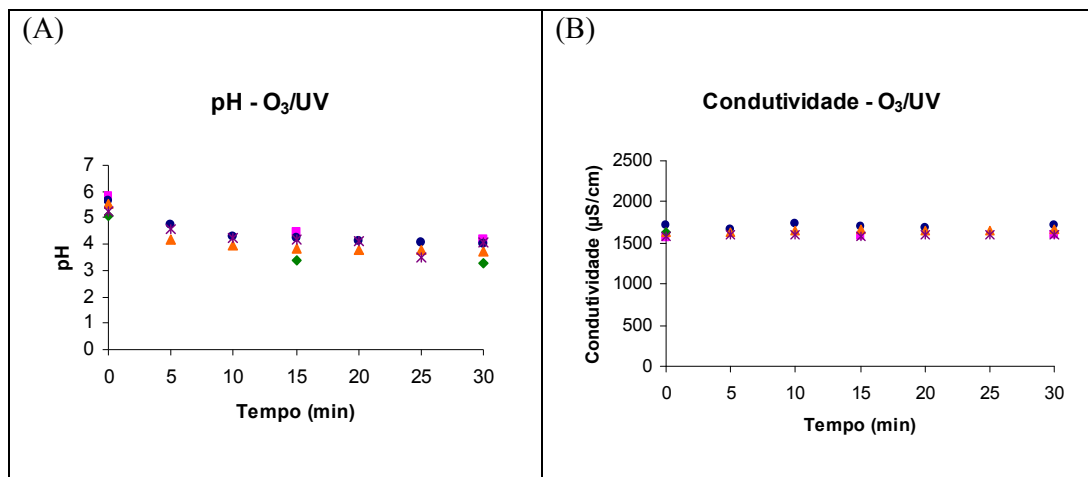


Figura V.5. (A) pH e (B) condutividade para diferentes dosagens de O₃ no processo O₃/UV em 30 minutos de reação. Concentrações de O₃: (■) 3,75mg/L, (*) 5mg/L, (◆)10mg/L, (▲) 30mg/L e (◆) 60mg/L

Os resultados da Figura V.5 (A) mostram uma mesma tendência para as dosagens mais baixas de ozônio: uma sutil redução de pH no início da reação devido à formação de

produtos intermediários, tendendo a um valor constante com o tempo. Na Figura V.5 (B) percebe-se que os valores da condutividade se mantêm praticamente constantes durante o processo.

Com relação à remoção de COT e ABS254, os resultados foram determinados para os processos O_3/UV e H_2O_2/UV com 30 minutos de reação e são apresentados na Figura V.6. A Figura V.7 fornece os valores de concentração do COT em função da absorbância a 254nm.

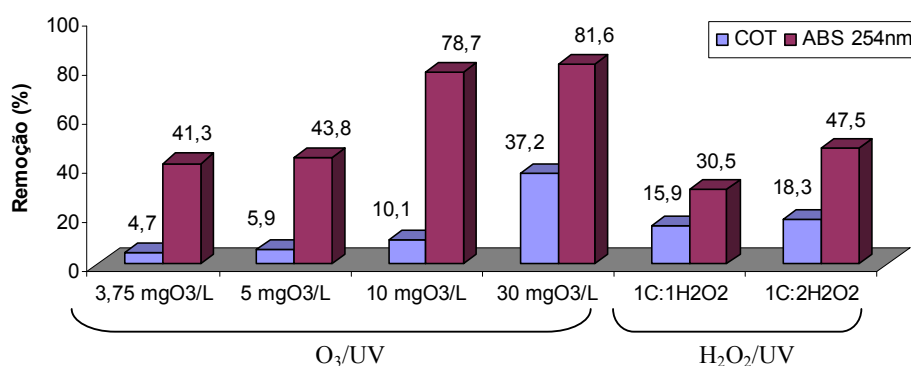


Figura V.6. Comparação da eficiência de remoção de COT e ABS254 nos processos O_3/UV e H_2O_2/UV em 30 minutos de irradiação.

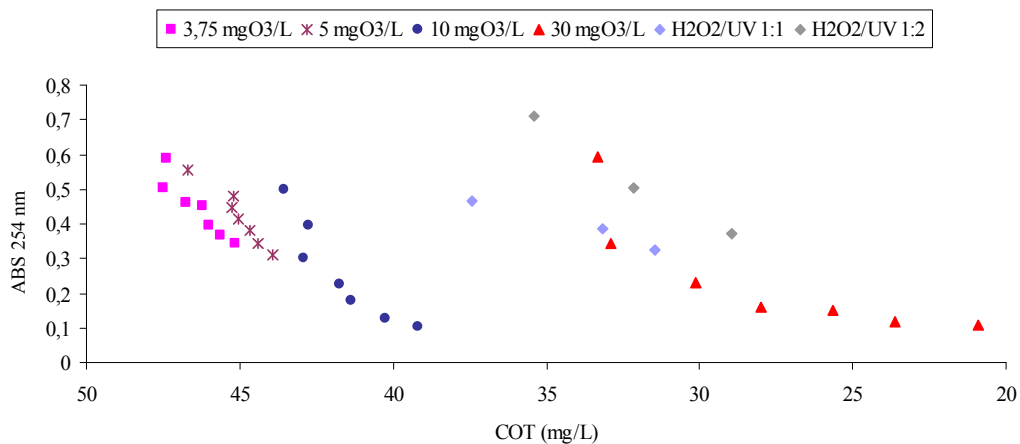


Figura V.7. Valores de COT e ABS254 no período de degradação - 30 minutos

Os resultados da Figura V.6 mostram que a menor concentração de ozônio com maior redução da ABS254 foi para a concentração de 10 mg de O_3/L , condição selecionada

para acoplamento com os testes com CAB. Com relação ao processo com H₂O₂/UV, as duas condições foram selecionadas para o acoplamento com CAB seguindo critérios de viabilidade econômica e para fins comparativos. O custo operacional com H₂O₂ é menor, porém os resultados do processo O₃/UV foram muito melhores.

TOOR & MOHSENI (2007) sugerem que com baixas potências de UV os POA podem não reduzir a matéria orgânica devido à ausência de energia suficiente para a completa mineralização da matéria orgânica em CO₂. Entretanto, a aplicação dos POA resulta em uma oxidação parcial dos compostos e alteração das características da matéria orgânica, resultando nas reduções observadas através da ABS254. Os produtos de oxidação resultantes, em geral, são mais biodegradáveis e podem ser mineralizados eficientemente no processo CAB. A Tabela V.6 apresenta um embasamento teórico dos resultados encontrados na literatura acerca dos POA aplicados neste trabalho.

Tabela V.6. Estudos relacionados com eficiência de remoção de COT utilizando POA.

Referência	Processo	Composto estudado	Potência da lâmpada UVC (W)	Tempo de contato (min)	Eficiência de remoção de COT (%)
ZALAZAR <i>et al.</i> (2008)	H ₂ O ₂ /UV	Ácido dicloroacético	40	~15	72,8
			15		42,3
KUSIC <i>et al.</i> (2006)	H ₂ O ₂ /UV	Fenol	125	60	38,7
	O ₃ /UV				44,3
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV				58,0
ESPLUGAS <i>et al.</i> (2002)	UV	Fenol	125	30	14*
	H ₂ O ₂ /UV			80	87,1*
	O ₃ /UV			60	65
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV			120	45
WANG <i>et al.</i> (2009)	H ₂ O ₂ /UV	Ácido dicloroacético e tricloroacético	15	30	<20
	O ₃ /UV				>50
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV				>50
Este trabalho	O ₃ /UV 10mg/L	Compostos orgânicos	15	30	10,05
	H ₂ O ₂ /UV 1:1				15,85
	H ₂ O ₂ /UV 1:2				18,27

* remoção de fenol

V.3.6. Ozônio consumido, ozônio residual e remoção de fenol

Após seleção do processo O_3/UV com $10 \text{ mgO}_3/L$ para associação com o processo com carvão ativado, fez-se um estudo mais criterioso sobre o processo, avaliando a quantidade de ozônio consumido e ozônio residual. Os resultados são apresentados na Tabela V.7.

Tabela V.7. Ozônio consumido e residual ($[O_3] = 10 \text{ mg/L}$ e $t = 30\text{min}$)

Gerado (mg/L)	Consumido (mg/L)	Residual (mg/L)
10	9,54	0,02

Os resultados da Tabela V.7 mostram que a transferência de massa do ozônio para o efluente é eficiente, sendo este consumido para a oxidação da matéria orgânica e, ainda, que a quantidade de ozônio residual é muito baixa, não interferindo no processo subsequente.

Com relação aos resultados de remoção de fenol, a Figura V.8 apresenta a eficiência de remoção e as concentrações de fenol alcançadas em cada POA.

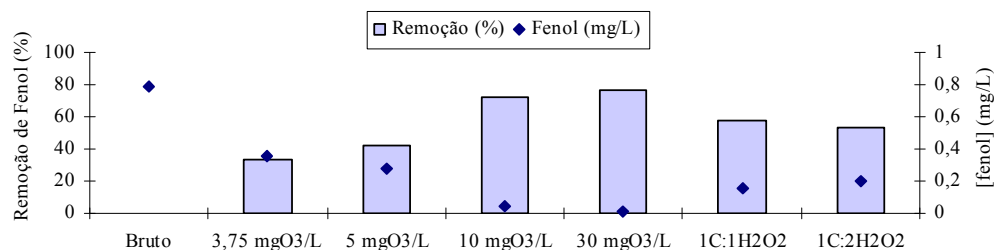


Figura V.8. Remoção de fenol e valores de concentração de saída do processo O_3/UV .

$$[\text{fenol}]_{\text{inicial}} = 0,8 \text{ mg/L}$$

A eficiência de remoção de fenol foi analisada para os processos O_3/UV e H_2O_2/UV e os resultados se mostraram satisfatórios, resultando em valores dentro dos limites de lançamento permitidos. Com a menor concentração de ozônio aplicada, o efluente já apresentou resultados satisfatórios de remoção de fenol, que passou de aproximadamente $0,8 \text{ mg/L}$ no efluente bruto para $0,35 \text{ mg/L}$ no efluente ozonizado. Para a $[O_3] = 10 \text{ mg/L}$ a remoção de COT foi de $72,6\%$, resultando em uma concentração de fenol de $0,04 \text{ mg/L}$. Para os processos com peróxido de hidrogênio,

esses valores sobem para 0,16 mg/L e 0,2 mg/L para as proporções 1:1 e 1:2, respectivamente, o que ainda é um ótimo resultado, uma vez que a legislação limita uma concentração máxima de 0,5 mg/L para descarte.

Portanto, devido aos resultados desta etapa, os processos selecionados para anteceder o processo com carvão ativado foram:

- O₃/UV, com concentração de ozônio de 10 mg/L.
- H₂O₂/UV na proporção de 1C:1H₂O₂
- H₂O₂/UV na proporção de 1C:2H₂O₂
- Efluente Bruto (sem tratamento, proveniente do BRM)

V.4. Carvão Ativado Granulado com Biofilme

V.4.1. Colonização

Para dar início ao processo CAB, fez-se primeiramente a colonização dos oito filtros CAB. Estes filtros foram inoculados com microrganismos provenientes de um MBBR e alimentados durante cinco semanas com efluente diluído da REDUC. Alguns autores sugerem um período mais longo de operação dos filtros CAB antes do início dos experimentos, para melhor estabilização do biofilme, entretanto este período de colonização pode variar de acordo com o tempo de adaptação dos microrganismos. A Tabela V.8 apresenta alguns exemplos do tempo de pré-operação dos filtros CAB utilizados na literatura.

Tabela V.8. Tempos para adaptação dos filtros CAB usados na literatura

Referência	Tempo (dias)
BUCHANAN <i>et al.</i> (2008)	50
LAURENT <i>et al.</i> (1999)	90
KAZIMIERSKA <i>et al.</i> (2002)	120
BARBOSA & MINILLO (2008)	150
SOBECKA <i>et al.</i> (2006)	150
LI <i>et al.</i> (2006)	180

Na Figura III.7, adaptada de SIMPSON *et al.* (2008), observou-se que nos primeiros 60 dias de operação, a adsorção e a biodegradação ocorriam simultaneamente. Um tempo de cinco semanas pode ser suficiente para garantir a formação do biofilme, entretanto não garante a estabilidade biológica. Este trabalho, devido à limitação de tempo, seguiu o procedimento de colonização apresentada por BUCHANAN *et al.* (2008) mantendo a colonização dos filtros CAB até uma concentração de COT constante.

Os resultados da etapa de colonização apresentaram nas três primeiras semanas valores de remoção de COT muito variáveis, com valores ora muito elevados, ora muito baixos, possivelmente devido ao período de adaptação dos microrganismos. Após a terceira semana, entretanto, os valores de remoção de COT começaram a estabilizar e na quinta semana de colonização fez-se o plaqueamento de um dos filtros para confirmação da existência de microrganismos. O resultado do plaqueamento é ilustrado na Figura V.9.



Figura V.9. Plaqueamento dos filtros de carvão após 5 semanas de colonização.

Confirmada a presença de microrganismos, passou-se a alimentar os filtros CAB com os afluentes. Paralelamente, iniciaram-se as análises com os oito filtros não colonizados (filtros CAG) como filtros controle, a fim de acompanhar o período de adsorção do carvão sem biofilme até saturação. Os afluentes dos filtros CAG foram acrescidos de azida de sódio para inibir o crescimento biológico.

Portanto, dezesseis filtros foram monitorados durante os experimentos com carvão ativado, sendo 8 filtros CAG controle (efluentes contendo azida) e 8 filtros CAB, alimentados com efluentes tratados (O_3/UV e H_2O_2/UV) e não tratado (bruto).

V.4.2. Características do biofilme – MEV e Plaqueamento

A presença de microrganismos nos filtros CAB alimentados com os afluentes de estudo foi visualizada por MEV e confirmada pelo método de contagem de colônias em placas.

Os resultados da MEV mostram a superfície do carvão nos filtros CAG e CAB ao final do período de adaptação com os afluentes. Os resultados da microscopia eletrônica podem ser observados na Figura V.10. É possível visualizar nos filtros CAB a presença da matriz de exopolímeros, que pode ser constituída de polissacarídeos, ácidos nucléicos, proteínas e lipídeos. A matriz polimérica foi observada em todos os filtros CAB. Já nos filtros CAG não se observou a presença de microrganismos por MEV.

A presença de microrganismos nos leitos de carvão ativado foi confirmada através do método de diluições sucessivas e plaqueamento. A Figura V.11 ilustra os resultados das placas com bactericida (para avaliar a existência de fungos) e das placas com fungicida (para avaliar a existência de bactérias). Para todos os filtros CAB as colônias formadas nas placas contendo fungicida tiveram aspectos semelhantes, com colônias esbranquiçadas, algumas vezes aparecendo colônias de coloração amarelada. Já as colônias das placas contendo bactericida mostraram a existência de fungos filamentosos, bolores e outras colônias com menos filamentos e mais esverdeadas. É válido ressaltar que algumas bactérias e fungos podem ser resistentes ao bactericida e ao fungicida selecionados e, por este motivo, não é possível garantir a existência apenas de bactérias nas placas com fungicida ou apenas de fungos nas placas com bactericida. No plaqueamento dos processos O_3/UV e H_2O_2/UV 1:1, por exemplo, pode-se observar na figura a formação de colônias de fungos e bactérias nas placas com bactericida.

O objetivo do plaqueamento foi confirmar a existência de biofilme no processo. A contagem de colônias em placas foi realizada como informação adicional ao trabalho, apresentada na Tabela V.9 Percebe-se, através dos resultados apresentados na tabela, que a quantidade de colônias que se desenvolveram nas placas provenientes do efluente bruto foram um tanto maiores do que a quantidade de colônias nas outras placas, sendo menor apenas que a placa do processo H_2O_2/UV 1:1 com fungicida. Isso mostra que houve uma boa adaptação dos microrganismos do biofilme ao efluente de saída do BRM sem tratamento oxidativo, o que não era esperado, uma vez que compostos de difícil biodegradação eram esperados no efluente bruto. Este resultado pode estar relacionado também à disponibilidade e maior quantidade de substâncias orgânicas no efluente bruto, permitindo um melhor desenvolvimento dos microrganismos.

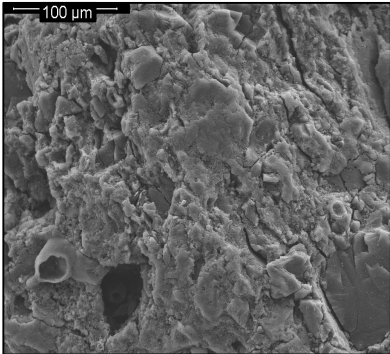
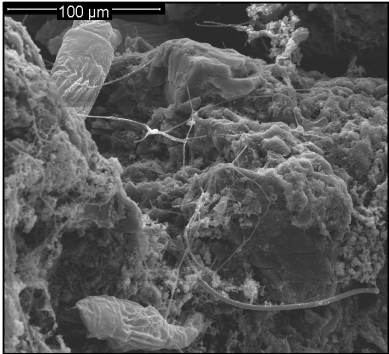
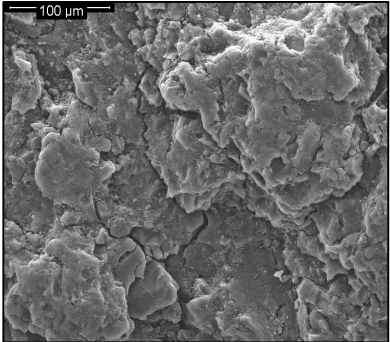
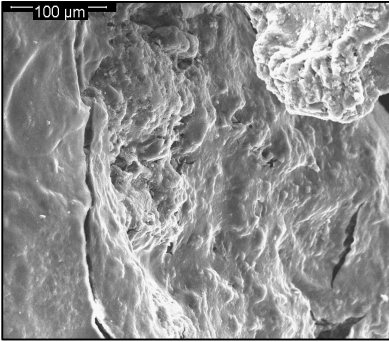
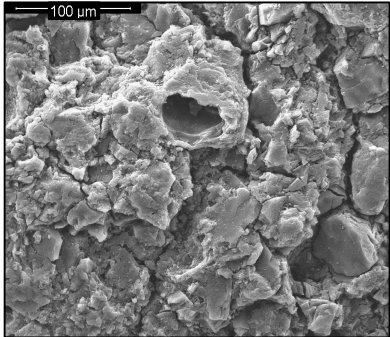
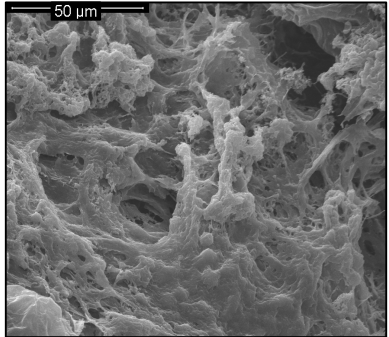
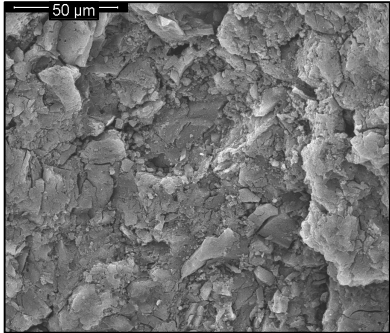
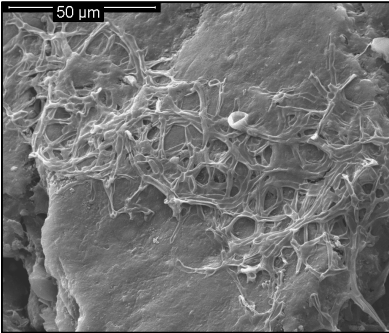
Afluente do filtro	Filtro CAG	Filtro CAB
Bruto	 <p>Aumento: 300x</p>	 <p>Aumento: 300x</p>
O ₃ /UV – 10 mg/L	 <p>Aumento: 300x</p>	 <p>Aumento: 300x</p>
H ₂ O ₂ /UV – 1:1	 <p>Aumento: 300x</p>	 <p>Aumento: 600x</p>
H ₂ O ₂ /UV – 1:2	 <p>Aumento: 600x</p>	 <p>Aumento: 600x</p>

Figura V.10. Resultados da MEV dos filtros CAB.









Afluente do filtro CAB	Placas com Fungicida	Placas com Bactericida
Bruto	 Diluição: 4x	 Diluição: 3x
O ₃ /UV – 10 mg/L	 Diluição: 2x	 Diluição: sem diluição
H ₂ O ₂ /UV – 1:1	 Diluição: 4x	 Diluição: 2x
H ₂ O ₂ /UV – 1:2	 Diluição: 3x	 Diluição: 1x

Figura V.11. Resultados do plaqueamento dos filtros CAB.
Contagem de placas com 3 dias de cultivo.

Tabela V.9. Contagem de colônias para filtros CAB – Leitura com 72h

Placas	Bruto	O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /UV 1:1	H ₂ O ₂ /UV 1:2
Com fungicida (10 ⁵ ufc/mL)	51,5	0,33	100,5	5,9
Com bactericida (10 ³ ufc/mL)	315	0,055	71	6,5

V.4.3. Eficiência de remoção dos filtros CAG e CAB

A remoção de matéria orgânica foi acompanhada semanalmente nos filtros CAB e CAG. Os filtros CAB, já colonizados e adaptados, receberam os afluentes de estudo e apresentaram uma alta taxa de remoção de COT ao início do processo, havendo um decréscimo dessa taxa ao longo do experimento. Já os filtros CAG não colonizados receberam os afluentes acrescidos de 0,4 g/L de azida sódica e apresentaram uma remoção irregular no início do processo. Suspeitou-se da presença de biofilme nos filtros CAG e, com duas semanas de processo, dobrou-se a concentração de azida utilizada. Após algumas semanas de adsorção, a remoção de COT nos filtros CAG ainda se mantinha elevada e irregular quando a saturação dos filtros era esperada.

Para uma melhor avaliação dos resultados de ambos os filtros, montou-se a Tabela V.10 com os valores da eficiência de remoção de COT dos filtros CAB ao longo do tempo e a Figura V.12 mostra graficamente os resultados de remoção dos filtros CAB em comparação com os filtros CAG. É válido lembrar que o processo O₃/UV teve que ser interrompido durante as análises devido à problemas técnicos com o gerador de ozônio.

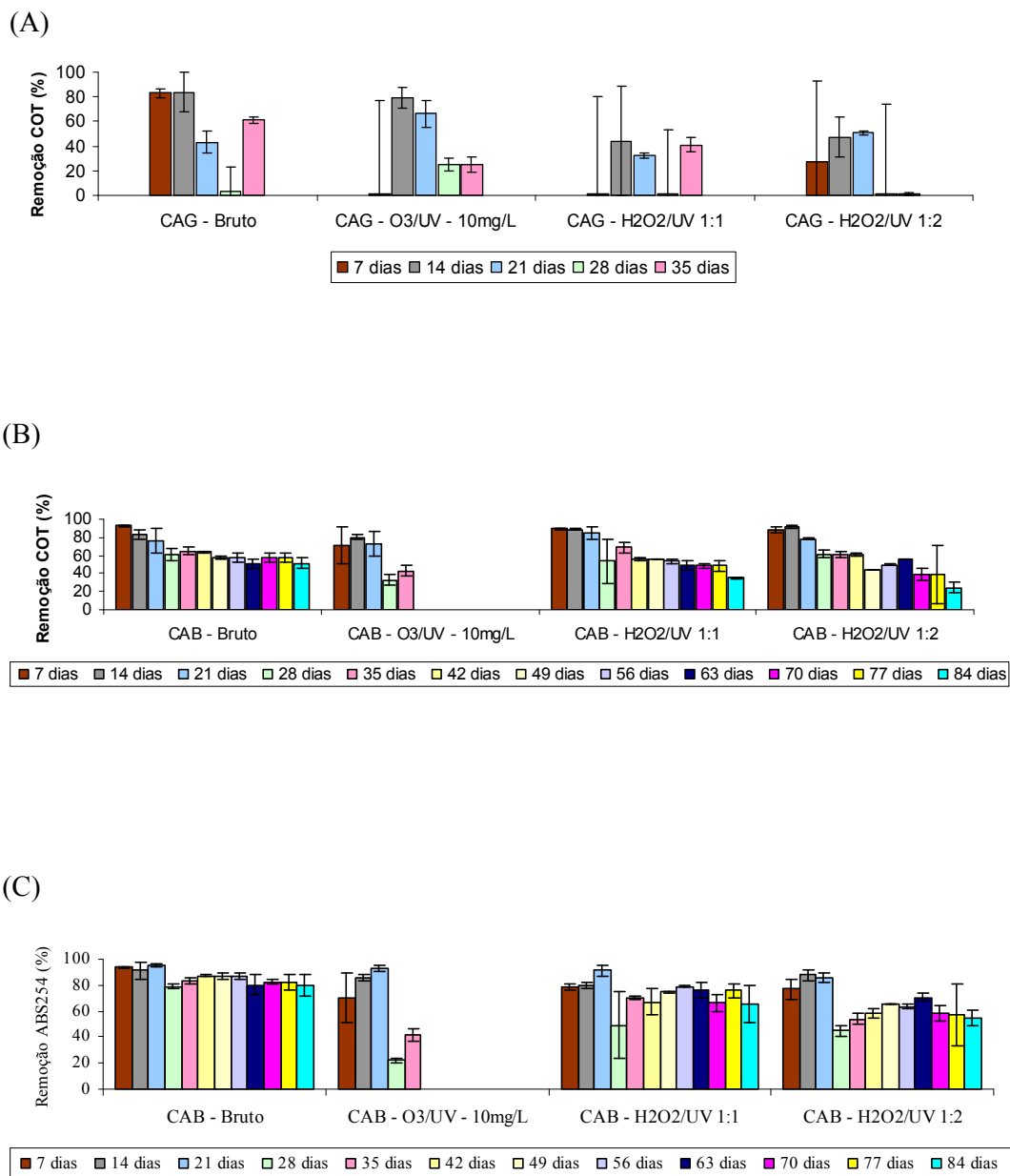


Figura V.12. Eficiência de remoção de COT nos filtros (A) CAG e (B) CAB e (C) eficiência de remoção da ABS254 nos filtros CAB

Tabela V.10. Valores da eficiência de remoção dos filtros CAB para o efluente sem tratamento e para os efluentes tratados com POA. (ND = não disponível)

Tempo (dias)	Eficiência de remoção de COT (%)			
	Bruto	O ₃ /UV (10mg/L)	H ₂ O ₂ /UV (C: H ₂ O ₂ , 1:1)	H ₂ O ₂ /UV (C: H ₂ O ₂ , 1:2)
7	92,5	71,4	89,3	88,1
14	82,6	80,1	89,0	91,1
21	76,8	72,6	84,4	78,8
28	61,6	32,7	53,8	61,5
35	65,2	43,1	68,9	60,6
42	63,6	ND	56,2	60,7
49	57,8	ND	55,9	44,1
56	57,1	ND	54,0	49,8
63	51,1	ND	49,4	56,0
70	58,1	ND	48,9	38,6
77	52,3	ND	54,2	21,9
84	51,4	ND	35,0	24,5

Com relação aos resultados dos filtros CAB, percebe-se que a eficiência de remoção diminuiu ao longo do tempo de operação. Até a quinta semana de operação, os resultados de remoção para os filtros CAB estavam em torno de 60%. Até 35 dias de operação, concluiu-se que o processo com O₃/UV foi o menos eficiente, apresentando as menores eficiências de remoção. Por outro lado, percebe-se que os melhores resultados foram obtidos com o afluente bruto durante todo o tempo de operação. Após 84 dias, a eficiência de remoção para os filtros CAB ainda se mantinham acima de 50%, enquanto os filtros CAB com afluentes do processo H₂O₂/UV 1:1 e 1:2 apresentavam uma eficiência de remoção de 35% e 24%, respectivamente. Com relação à redução da ABS254 percebe-se que esta diminuiu ao longo do tempo em todos os processos, entretanto mostrou uma remoção ótima de 80% para o efluente bruto após 84 dias, se mantendo elevada por todo processo. Neste mesmo tempo, a remoção da ABS254 para os processos H₂O₂/UV 1:1 e 1:2 apresentaram remoções de 65% e 54%, respectivamente, muito menores quando comparados ao efluente bruto. A condutividade se manteve constante durante todo processo em todos os filtros CAB. O pH aumentou

para 8,0 e se manteve levemente básico, provavelmente devido à mineralização e à presença de carbonatos. É válido ressaltar ainda que foi observada a formação de biofilme na mangueira de saída de todos os filtros CAB. Este fato sugere a presença de bactérias formadoras de biofilme no processo.

Baixas concentrações de carbono orgânico total no efluente final foram obtidas com o processo CAB. As concentrações chegaram a 5 a 7 mg/L para o efluente de saída do filtro CAB alimentado com o efluente bruto e a concentrações de COT de 3 a 5 mg/L para os filtros CAB alimentados com os efluentes tratados com POA. Estes valores estão próximos ao valor desejado para o reúso em torres de resfriamento, o que sugere a viabilidade do reúso deste efluente.

Com relação aos filtros CAG, estes foram mantidos em funcionamento apenas durante as cinco primeiras semanas devido às irregularidades na remoção do COT. Várias hipóteses foram avaliadas para explicar esse comportamento, como a presença de impurezas na superfície do carvão, a interferência da azida de sódio na adsorção e o crescimento de microrganismos devido à concentração do inibidor estar baixa. A primeira hipótese pode ter influenciado nos resultados, porém não foi considerada como causadora devido ao pré-tratamento rigoroso do carvão virgem. A segunda hipótese pode ter influenciado com a alteração da condutividade do afluente, uma vez que a azida é um composto iônico altamente solúvel em água e aumentou muito a condutividade do meio. Este fato pode ter interferido no mecanismo de adsorção. A terceira hipótese foi avaliada pelo método de plaqueamento, que resultou na confirmação da presença de biofilme, como pode ser observado na Figura V.13.



Figura V.13. Plaqueamento do filtro CAG alimentado pelo efluente bruto (sem diluição)

Apesar da concentração de azida de sódio ter sido dobrada ao longo do experimento, a quantidade não foi suficiente para inibição biológica. O tempo de saturação do CAG foi avaliado, portanto, através de isotermas de adsorção.

Atualmente são encontrados alguns estudos avaliando a eficiência de remoção de matéria orgânica utilizando os processos CAB. A Tabela V.11 faz um comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho com alguns estudos apresentados na literatura.

Tabela V.11. Comparação da eficiência de remoção de matéria orgânica dos filtros CAB com a literatura

Referência	Tempo de operação (dias)	Tratamentos	Eficiência de remoção de ABS254 (%)	Eficiência de remoção de COT (%)
SOBECKA <i>et al.</i> (2006)	42	O ₃ – CAB	93,1	54,3
LI <i>et al.</i> (2006)	56	CAG – O ₃ – CAB	-	41 (COD)
		O ₃ – CAB	-	34 (COD)
LI <i>et al.</i> (2005)	56	O ₃ /UV – CAB	-	46 (COD)
TOOR & MOHSENI (2007)	-	H ₂ O ₂ /UV-CAB	59	52
TIAN <i>et al.</i> (2009a)	110	CAB	29,9	27,8 (COD)
		CAB – BRM	38,3	42,8 (COD)
Este trabalho	84	BRM – CAB	79,8	51,4
	35	BRM - O ₃ /UV – CAB	41,4	43,1
	84	BRM - H ₂ O ₂ /UV – CAB (C:H ₂ O ₂ = 1:1)	65,4	35

Percebe-se através da Tabela V.11 que os resultados obtidos neste trabalho foram bons, considerando o tempo de operação de outros autores. É interessante destacar que TIAN *et al.* (2009a) apresentaram a proposta de utilização de CAB antecedendo o processo de BRM com membranas de UF para o tratamento de água bruta doméstica poluída. Os

autores obtiveram boa remoção de COT e ABS254, com resultados de eficiência de remoção de COD após passagem pelo processo CAB de 27,8% e após o BRM de 42,8%. Com relação a ABS254, essa remoção foi de 29,9% após CAB e 38,3% após BRM. Sem o pré-tratamento com CAB, o efluente de saída do BRM apresentou remoções de 28,6% e 15,1% de remoção de COT e ABS254, respectivamente. Os autores observaram ainda que a incrustação na membrana de ultrafiltração do BRM foi mitigada com o processo híbrido e uma menor frequência de limpeza foi requerida. Os resultados mostraram que a aplicação de CAB antes de BRM pode ser também uma alternativa interessante.

Neste trabalho observou-se que para o efluente pré-tratado com ozônio as remoções foram menores em relação ao efluente bruto (proveniente do BRM) e do pré-tratado com H₂O₂/UV. Provavelmente isso ocorreu porque as substâncias formadas durante a ozonização foram diferentes das formadas quando se utilizou H₂O₂/UV. Já quando se aplicou o efluente bruto no CAB observou-se uma excelente remoção de COT, no entanto deve-se considerar que a concentração de matéria orgânica era maior, portanto o biofilme pode ter se desenvolvido melhor.

A excelente remoção de COT obtida no efluente bruto não era esperada, uma vez que é conhecido que o efluente proveniente de um processo biológico contém substâncias que são difíceis de degradar biologicamente, pois são substâncias provenientes do metabolismo e excreção celular (que não foram degradadas no processo biológico), sendo parte de alta massa molar (>100 kDa). Neste trabalho o efluente era proveniente de um BRM e não de lodo ativado, de forma que, provavelmente, estes compostos de alta massa molar não estavam presentes, portanto o efluente é mais biodegradável. Deve-se ressaltar ainda que é possível a degradação biológica da matéria orgânica remanescente de um BRM, pois existem bactérias degradadoras desse tipo de efluente.

Os resultados desta etapa mostraram, portanto, não haver necessidade de um tratamento com POA para remoção da matéria orgânica do efluente de saída do BRM da REGAP, o que indica que, apesar de em grande parte dos casos a matéria orgânica de saída de processo biológico ser recalcitrante, o efluente estudado apresenta boas características para a biodegradação nas condições propostas neste trabalho.

É válido ressaltar que as especificações da Petrobras não apresentam uma uniformidade quanto ao tempo de retenção hidráulica (TRH) dos filtros. Entretanto, os filtros de carvão ativado da unidade protótipo da REGAP estão com TRH de aproximadamente 12 a 14 minutos, com vazão de 80 - 90 m³/h (FLORIDO, 2009).

Neste trabalho os TRH dos filtros variaram de 25 a 50 minutos para as vazões de 0,5 e 1,0 mL/min respectivamente. A norma ASTM (1993), utilizada para avaliação da performance do filtro de carvão ativado em pequena escala, preconiza uma vazão de 15 mL/min e tempo de contato de 33,8 minutos. No entanto, esses valores se referem somente ao processo de adsorção, enquanto que este trabalho propõe a combinação com biofilme sobre o carvão, de forma que a vazão necessariamente deve ser menor. Ainda assim, neste trabalho foi aplicado um TRH de 25 minutos, ou seja, muito próximo dos valores estabelecidos pela norma.

V.5. Isotermas de Adsorção

Diferentes massas de adsorvente (CAG) foram colocadas em contato com o efluente bruto contendo a matéria orgânica (COT) a ser adsorvida até atingir o equilíbrio. Os resultados experimentais de cinética e equilíbrio de adsorção possibilitaram o cálculo do tempo de saturação do CAG. Devido à restrição de tempo, não foi possível realizar réplicas dos experimentos de isotermas de adsorção. O erro experimental nesta análise é muito importante e, por este motivo, os ajustes dos modelos de isotermas foram apresentados neste trabalho apenas como sugestão.

A cinética de adsorção foi acompanhada em três experimentos, com concentrações de carvão de 0,25, 0,5 e 1,0 g/L. A Tabela V.12 apresenta os valores da capacidade específica de adsorção para as diferentes massas de adsorvente.

Tabela V.12. Influência da massa de carvão na adsorção da matéria orgânica.

$[COT]_{inicial} = 20\text{mg/L}$; $V = 300\text{mL}$; Agitação: 300rpm; $T = 30^\circ\text{C}$; tempo de contato: 74h.

Concentração de carvão (g/L)	Massa de adsorvente (g)	Capacidade de adsorção (mg de COT/g de C)
0,250	0,075	31,458
0,500	0,15	23,506
1,000	0,3	12,796

A Figura V.14 apresenta a cinética de adsorção em função da quantidade de matéria orgânica adsorvida por massa de adsorvente (mg de COT/g de carvão) e em função da concentração normalizada de adsorvato (C/C_i), respectivamente. Os experimentos foram realizados à 30°C por aproximadamente 74 horas para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado.

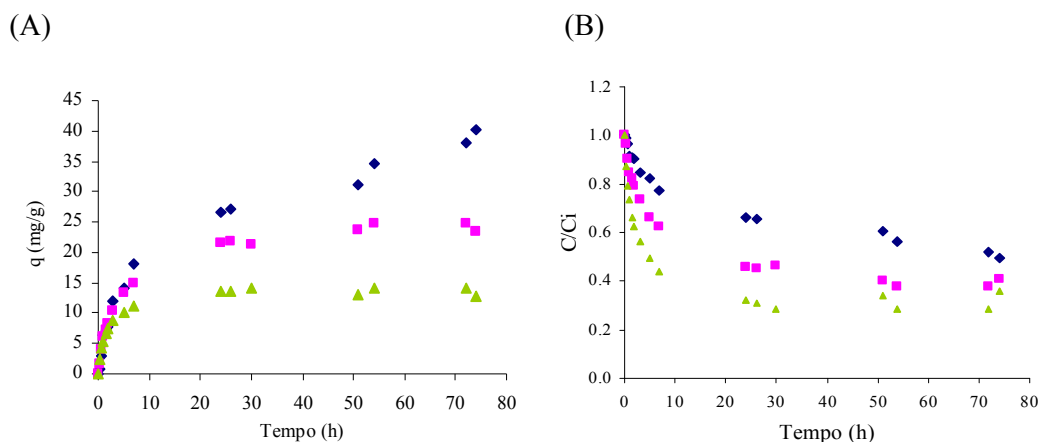


Figura V.14. (A) Efeito da massa de adsorvente sobre a quantidade adsorvida em função do tempo. (B) Influência da concentração normalizada de COT em função do tempo, para as diferentes concentrações de carvão. $[COT]_{inicial} = 20\text{mg/L}$; $V = 300\text{mL}$;

Agitação: 300rpm; $T = 30^\circ\text{C}$; tempo de contato total: 74h.

Concentração de carvão: (♦) 0,25g/L, (■) 0,5g/L e (▲) 1,0g/L.

Os resultados mostram que no início da reação há uma alta taxa de adsorção da matéria orgânica, o que leva a um decréscimo mais acentuado da relação C/C_i . Com o tempo, os sítios ativos vão sendo ocupados e o carvão vai saturando até um ponto de equilíbrio, onde a remoção já é muito baixa e a quantidade de COT em solução se mantém

praticamente constante. Portanto, quanto maior a quantidade de carvão no meio, mais rápido é alcançado o equilíbrio e maior é a remoção de matéria orgânica.

Para a obtenção da isoterma de adsorção, outras três concentrações de carvão de 0,025, 0,05 e 2,0 g/L foram analisadas para a obtenção da concentração de COT de equilíbrio após 74h. Os dados experimentais que relacionam a massa de COT adsorvido por unidade de massa de carvão no equilíbrio (q_{eq}) e a concentração de matéria orgânica em solução no equilíbrio (COT_{eq}) deram origem à isoterma de adsorção do efluente bruto no carvão ativado granulado e são apresentados na Figura V.15.

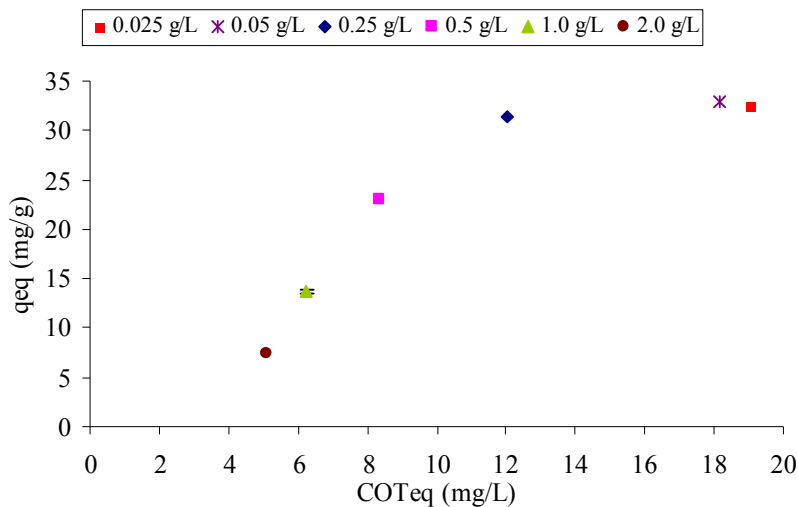


Figura V.15. Isotherma de adsorção do efluente bruto em CAG ($T = 30^{\circ}C$).

A partir da isoterma de adsorção, os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos dados experimentais utilizando as equações III.23, III.24 e III.25 e os resultados são mostrados na Figura V.16. As simulações foram realizadas no software Statística 6.0. O modelo de Langmuir-Freundlich foi o modelo de melhor ajuste e os parâmetros estimados são expostos na Tabela V.13. Este modelo, entretanto, é uma proposta e não garante que outros modelos possam ser melhores ajustados. Para uma avaliação mais precisa, réplicas dos experimentos devem ser realizadas para confirmação do modelo.

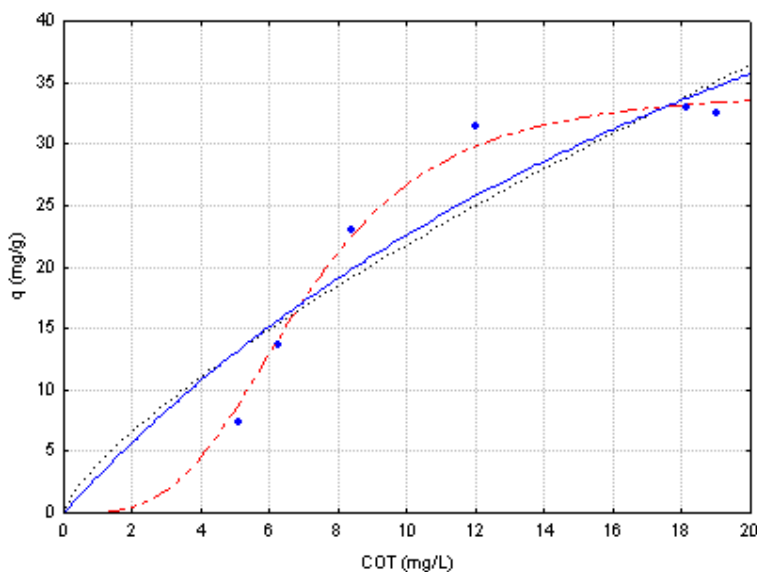


Figura V.16. Ajuste dos modelos de isoterma. (♦) Dados experimentais, (—) Modelo de Langmuir, (····) Modelo de Freundlich e (- - -) Modelo de Langmuir-Freundlich.

Tabela V.13. Parâmetros estimados no software Statística para o modelo de Langmuir-Freundlich

Parâmetro	1/n	b _{LF} (L/mg)	q _{máx} (mg/g)	R ²
Estimativa	3,390028	0,001399	34,47042	0,994

A literatura apresenta vários estudos que estimam a capacidade máxima de adsorção de diversos compostos orgânicos em CAG através de modelos de isoterma. Algumas estimações de q_{máx} utilizam o modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para remoção de matéria orgânica em CAG, como exposto por XING *et al.* (2008). A Tabela V.14 apresenta alguns valores de q_{máx} obtidos na literatura com diferentes efluentes.

Tabela V.14. Comparação da capacidade de adsorção máxima de compostos orgânicos em carvão ativado granulado com a literatura.

Referência	Efluente	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)
XING <i>et al.</i> (2008)	Esgoto sintético após tratamento primário [COD] = 120 mg/L	1,472
	Esgoto sintético após tratamento biológico [COD] = 10 mg/L	9,06
	Esgoto real após tratamento primário [COD] = 55 mg/L	1,25
	Esgoto real após biorreator em batelada seqüencial. [COD] = 10 mg/L	0,00296
AKTAS & ÇEÇEN (2007)	Solução sintética com 2-clorofenol [2 clorofenol] = 200 mg/L	270,30
HAMEED <i>et al.</i> (2008)	Solução sintética com 2,4,6 triclorofenol [2,4,6 triclorofenol] = 25 a 250 mg/L	716,10
Este trabalho	Efluente real de refinaria após tratamento biológico. [COT] = 20 mg/L	34,47

Os resultados de $q_{\text{máx}}$ encontrados na literatura são bem divergentes um do outro, o que leva a concluir que este fator pode ser influenciado pelas características estruturais dos compostos orgânicos e do adsorvente. Apesar desta divergência, o valor obtido neste trabalho está dentro da faixa esperada. É válido comentar que o valor da ordem de adsorção n estimado é menor que 1, mostrando que o processo não segue o modelo clássico de Langmuir, como foi observado na Figura V.16.

A partir dos resultados, com o valor estimado de $q_{\text{máx}}$ e sabendo que a quantidade de carvão no filtro CAB foi de 5,5 gramas e as vazões de efluente de 0,5 a 1,0 mL/min utilizadas no processo CAB, foi possível calcular os valores teóricos do tempo de saturação do carvão, apresentado na Tabela V.15.

Tabela V.15. Tempo de saturação do CAG utilizando-se 5,5g de CAG.

Vazão (mL/min)	Tempo de saturação (dias)
0,5	13,1
1,0	6,6

Sendo assim, o tempo máximo para a saturação do carvão seria de 13 dias para o caso da menor vazão aplicada, o que não está coerente com o que foi observado no CAG, que após 28 dias ainda apresentava remoção de matéria orgânica. Essa diferença entre os resultados relacionados à isoterma e aos testes nos filtros CAG estão associados à formação tanto de biofilme quanto de caminhos preferenciais e zonas de estagnação, uma das conseqüências do alto TRH e que pode ter ocasionado a instabilidade observada nos filtros com carvão.

Como o processo com CAB ainda apresentava uma remoção de matéria orgânica de 50% após 77 dias de alimentação com o efluente bruto, este resultado da isoterma confirma que o processo de carvão ativado granulado com biofilme é mais eficiente que o processo de carvão sem biofilme. Esta remoção de 50% é excelente, uma vez que as análises foram realizadas com baixas concentrações de COT. Este resultado pode se tornar ainda melhor caso esta eficiência de remoção se mantenha por tempos ainda maiores, pois valores de COT final de 5 a 7 mg/L são resultados ótimos para tratamentos de efluentes visando o reúso, além de não haver a necessidade de regeneração periódica do carvão, que manteve resultados de remoção de COT muito bons por mais de 77 dias.

VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O efluente bruto da saída de um biorreator com membrana (BRM) da refinaria Gabriel Passos (REGAP) foi tratado com os processos oxidativos O_3 , O_3/UV , H_2O_2 , H_2O_2/UV e $O_3/H_2O_2/UV$ e os resultados foram avaliados em termos de eficiência de remoção de COT e da absorvância em $\lambda = 254\text{nm}$ (ABS254). Os processos que apresentaram melhor desempenho foram acoplados a filtros de carvão ativado com biofilme para avaliar a eficiência de remoção biológica da matéria orgânica oxidada no processo oxidativo. A adsorção em carvão ativado foi avaliada através de isoterms de adsorção. Os resultados obtidos após o processo CAB foram avaliados para reuso industrial.

VI.1. Testes com Processos Oxidativos

A oxidação da matéria orgânica via ozônio molecular não foi efetiva. Por outro lado, a oxidação dos compostos orgânicos via radical $\cdot OH$ mostrou resultados de remoção muito satisfatórios, revelando que o mecanismo de oxidação é via radicalar.

Uma pequena redução de pH foi observada em todos os processos oxidativos devido à formação de ácidos carboxílicos. A condutividade não foi significativamente alterada.

Os melhores resultados obtidos na etapa de processos oxidativos foram com os processos O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$, entretanto com consumo elevado de oxidantes.

Na etapa de oxidação, o processo O_3/UV com concentração de ozônio de 10 mg/L mostrou os melhores resultados de redução de COT e ABS254. Para o processo H_2O_2/UV , as proporções molares de $C:H_2O_2$ que mostraram a maior oxidação da matéria orgânica foram as proporções de 1:1 e 1:2.

O efluente sem tratamento (bruto) e os efluentes tratados com O_3/UV , com concentração de 10 mg O_3/L , e H_2O_2/UV nas proporções 1:1 e 1:2 foram, portanto, os processos selecionados para acoplamento com carvão ativado granulado.

VI.2. Testes com Filtros de Carvão Ativado

O processo combinado de oxidação com adsorção em carvão ativado foi investigado com sucesso.

Os filtros CAB alimentados com o efluente bruto apresentaram resultados muito bons durante todo o tratamento, com eficiências de remoção geralmente maiores que os filtros CAB alimentados com o efluente tratado por qualquer dos POA avaliados.

Na primeira semana de tratamento, os resultados de eficiência de remoção de COT foram elevados, variando de 70 a 90%, devido ao processo de biodegradação ocorrer em sinergia com o processo de adsorção. Após 35 dias, a eficiência dos filtros teve um pequeno decréscimo, com 65%, 43%, 68% e 60% de remoção de COT para os filtros alimentados com os efluentes bruto, O₃/UV, H₂O₂/UV 1:1 e H₂O₂/UV 1:2, respectivamente. Após 84 dias de operação, estas eficiências reduziram para 51%, 35% e 24% para os filtros alimentados com os efluentes bruto, H₂O₂/UV 1:1 e H₂O₂/UV 1:2, respectivamente, mostrando que o filtro alimentado com o efluente bruto foi o de melhor eficiência. Este fato indica que o tratamento com processos oxidativos antecedendo o processo com carvão ativado poderia ser descartado, uma vez que o efluente proveniente do BRM é biodegradável.

Baixos valores de COT foram alcançados com o processo CAB, chegando a valores de 6,5 a 8,0 mg/L para o efluente bruto e de 5,5 a 7,5 mg/L para os efluentes tratados, em 84 dias de tratamento. Os baixos valores de COT atingidos pelos tratamentos cumprem os requisitos de qualidade da água para reúso industrial em sistemas de resfriamento.

VI.3. Testes de Isotermas de Adsorção

O resultado da isoterma de adsorção mostrou que para as vazões de 0,5 e 1,0 mL/min usadas nos filtros de carvão, o tempo de saturação do carvão é de 13 e 7 dias, respectivamente.

O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich se ajustou bem aos dados experimentais, entretanto este é um modelo proposto e mais experimentos devem ser realizados para comprovação.

VI.4. Sugestões

Diante dos resultados apresentados, os processos oxidativos avançados promoveram a remoção da matéria orgânica e a redução da absorvância em comprimento de onda de 254nm, característico de duplas e triplas ligações. Os filtros CAB alcançaram remoções de COT de 60% em 35 dias de operação, enquanto os filtros CAG (controle) saturariam em 13 dias, segundo os resultados obtidos com as isotermas de adsorção. Baixos valores de COT foram alcançados pela combinação dos tratamentos, viabilizando o reúso da água. Os filtros CAB mostraram ser eficientes para a remoção de compostos orgânicos encontrados em efluentes de refinaria de petróleo tratados com processos biológicos e podem ser uma alternativa aos processos com carvão ativado.

A formação de biofilme na mangueira de saída dos filtros CAB indica a existência de bactérias formadoras de biofilme, o que seria uma desvantagem para o processo posterior de osmose inversa. Sugere-se a inversão da ordem dos processos, onde o efluente de saída do BRM seria, então, levado diretamente ao tratamento em filtros CAB e, posteriormente passaria por um processo de irradiação UV para eliminação de microrganismos e, assim, seguiria para o processo de osmose inversa, com uma baixa concentração de COT e com menor probabilidade de bioincrustação na membrana de osmose inversa. A nova proposta de tratamento é apresentada na Figura VI.1.

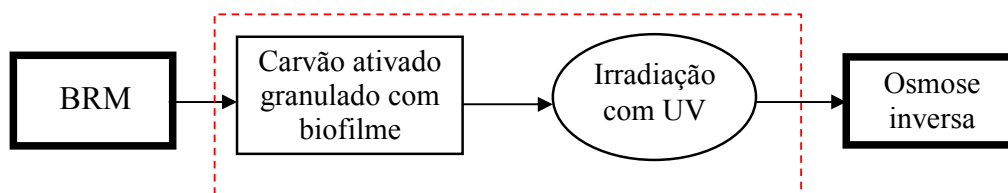


Figura VI.1. Nova proposta para o tratamento do efluente da REGAP, baseado nos resultados obtidos neste trabalho.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W., GAST, A. P., 1997, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.

AKTAS, O., ÇEÇEN, F., 2007, “Bioregeneration of activated carbon: A review”, *International Biodeterioration & Biodegradation.*, v. 59, n. 4, pp. 257–272.

ALATON, I. A., 2007. “Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone”, *Journal of Environmental Management*, v. 82, n. 2, pp. 145-154.

ALATON, I. A., BALCIOGLU, I. A., BAHNEMANN, D. W., 2002, “Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes”, *Water Research*, v. 36, n. 5, pp. 1143-1154

ALMADA, R. B., 2008, *Processos físico-químicos acoplados para tratamento de efluente industrial para fins de reúso*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ALSHEYAB, M. A., MUÑOZ, A. H., 2006, “Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃)”, *Desalination*, v. 194, n. 1-3, pp. 121–126.

ALSHEYAH, M. A., MUÑOZ, A. H., 2007, “Comparative study of ozone and MnO₂/O₃ effects on the elimination of TOC and COD of raw water at the Valmayor station”, *Desalination*, v. 207, n. 1-3, pp. 179-183

AMIRI, A. S., BOLTON, J. R., CATER, S. R., 1997, “Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water”, *Water Research*, v. 31, n. 4, pp. 787-798.

ANA (Agência Nacional de Águas), *Demandas do Uso Consuntivo*, Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/>. Acesso em: Outubro, 2009.

ANDERSSON, A., LAURENT, P., KIHN, A., *et al.*, 2001, “Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment”, *Water Research*, v. 35, n. 12, pp. 2923–2934.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., *et al.*, 1999, “Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery”, *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, pp. 51–59.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., *et al.*, 2000, “The oxidation of metol (n-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis”, *Water Research*, v. 34, n. 2, pp. 463-472.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., *et al.*, 2003, “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonization and UV/H₂O₂ system”, *Water Research*, v. 37, n. 5, pg 993-1004.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis), Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: Dezembro, 2009.

APHA, AWWA, WEF, 1992, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.

APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

ARGÁEZ, A. A., KOKOSSIS, A.C., SMITH, R., 2007, “The design of waterusing systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition”, *Chemical Engineering Journal*, v.128, n. 1, pp. 33-46.

ASME (American Society of Mechanical Engineers), 2002, “Companion Guide to the ASME - Boiler & Pressure Vessel Code”, Editor K. R. Rao, v. 1.

ASTM, 1993, *Standard Practice for Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water*, American Society for Testing and Materials, Designation D 3922 – 89, Reapproved 1993.

AZIZIAN, S., HAERIFAR, M., PARSIA, J. B., 2007, “Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics”, *Chemosphere*, v. 68, n. 11, pp. 2040-2046.

BADER, H., HOIGNÉ, J., 1981, “Determination of ozone in water by the indigo method”, *Water Research*, v. 15, n. 4, pp. 449-456.

BANDARA, J., NADTOCHENKO, V., KIWI, J., *et al.*, 1997, “Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies”, *Water Science & Technology*, v. 35, n. 4, pp. 87-93.

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

BARBOSA, F. L., SZKLO, A., MAGRINI, A., 2005, “Regulamentação do reúso de água em refinarias - análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional”, *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, Brasil, 2-5 de Outubro.

BARBOSA, N. L. O., MINILLO, A., 2008, “Análise de desempenho de filtros de carvão granular ativado biologicamente na remoção de substâncias húmicas em condições de laboratório”, *IV Fórum Ambiental da Alta Paulista*, São Paulo, Brasil, 21-24 de julho.

BELLONA, C., DREWES, J. E., 2007, “Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study”, *Water Research*, v. 41, n. 17, pp. 3948–3958.

BILA, D. M., 2005, *Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização*, Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

BORBA, C. E., 2006, *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*, Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

BRASIL. (ANA) Agência Nacional de Águas. Lei nº 9.984 de julho de 2000. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9984.htm. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. (Código de Águas). Decreto Federal nº. 24.643, de 10 de julho de 1934. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao34.htm. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. (CNRH) Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Resolução nº 54, de 05 de outubro de 2001. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Resolu%C3%A7%C3%A3o/RES54-01.htm. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 274, de 29 de novembro de 2000. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27400.html>. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. (Constituição da República Federativa do Brasil de 1988). Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm. Acesso em: Dezembro, 2009

BRASIL. (PNMA) Política Nacional do Meio Ambiente. Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm. Acesso em: Dezembro, 2009.

BRASIL. (PNRH) Política Nacional de Recursos Hídricos. Lei nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm. Acesso em: Dezembro, 2009.

BUCHANAN, W., RODDICK, F., PORTER, N., 2008, "Removal of VUV pre-treated natural organic matter by biologically activated carbon columns", *Water Research*, v. 42, n. 13, pp. 3335-3342.

CALGON Carbon Corporation, 2007, *Laboratory Evaluation of Granular Activated Carbon for Liquid Phase Applications*. Disponível em: <http://www.calgoncarbon.com/solutions/literature.html>. Acesso em: Janeiro, 2010.

CAÑIZARES, P., PAZ, R., SÁEZ, C., *et al.*, 2009, "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes", *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 1, pp. 410-420.

CASTRO, A. V. S., 2004, *Processos oxidativos avançados para tratamento de águas ácidas de refinaria de petróleo*, Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

CATH, T. Y., CHILDRESS, A. E., ELIMELECH M., 2006, “Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments- A Review”, *Journal of Membrane Science*, v. 281, n. 1-2, pp. 70–87.

CAVALCANTE, A. M., 2005, *Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo*, Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras), 2005, “Tratamentos avançados de efluentes hídricos – PROAMB 5 - Reuso de Efluentes de Refinarias”, *Efluentes Hídricos: Resultados em P&D*, n. 2, Dezembro.

CHOI, K. Y. J., DEMPSEY, B.A., 2004, “In-line coagulation with low-pressure membrane filtration”, *Water Research*, v. 38, n. 19, pp. 4271–4281.

CHOO, K. H., TAO, R., KIM, M. J., 2008, “Use of photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption”, *Journal of Membrane Science*, v. 322, n. 2, pp. 368–374.

CHU, W., MA, C. W., 2000, “Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics”, *Water Research*, v. 34, n. 12, pp. 3153–3160.

CHUNG, Y. C., LIN, Y. Y., TSENG, C. P., 2005, “Removal of high concentration of NH₃ and coexistent H₂S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter”, *Bioresource Technology*, v. 96, n. 16, pp. 1812-1820.

CLAUDINO, A., 2003, *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.

CMR (Chemical Market Reporter), 2000, v. 257, n. 4, 3 April.

COELHO, A. D., SANS, C., AGÜERA, A., *et al.*, 2009, “Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment”, *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 11, pp. 3572–3578.

CROOK, J., 1996, “Water Reclamation and Reuse”, *Water Resources Handbook*, Larry W. Mays, McGraw-Hill, Chapter 21, pp. 21.1 - 21.36.

CRUZ, R. M., *Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DALMACIJA, B., TAMAS, Z., KARLOVIC, E., *et al.*, 1996, “Tertiary treatment of oil-field brine in a biosorption system with granulated activated carbon”, *Water Research*, v. 30, n. 5, pp. 1065-1068.

DEZOTTI, M., 2008, *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*, Ed. E-papers.

DHAOUADI, H., MARROT, B., 2008, “Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process feasibility and performances”, *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 2, pp. 225–231.

DUSSERT, B. W., STONE, G. R. V., 1994, “The biological activated carbon process for water purification”, *Water Engineering & Management*, v. 141, n. 12, pp. 22-24.

EDSTROM INDUSTRIES, 2003, “Ultraviolet Disinfection”, *Edstrom Industries, Inc.*, Waterford, Wisconsin.

EL-NAAS, M. H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M. A., 2010, “Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, n. 1-3, pp. 750–757.

EPA (Environmental Protection Agency), 1992, *Guidelines for Exposure Assessment*, In: EPA/600/Z-92/001, Risk Assessment Forum, Washington, DC.

EPA, 2004, *Guidelines for Water Reuse*, In: EPA/625/R-04/108, U.S. Agency for International Development, Washington, DC, pp. 7-71.

ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S., *et al.*, 2002, “Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation”, *Water Research*, v. 36, n. 4, pp.1034–1042.

FAN, F. S., ZHOU, H. D., 2007, “Interrelated effects of aeration and mixed liquor fractions on membrane fouling for submerged membrane bioreactor processes in wastewater treatment”, *Environmental Science Technology*, v. 41, n. 7, pp. 2523–2528.

FLORIDO, P., 2009, *Contato pessoal via e-mail*, Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), 17 de Abril.

GHOSH, U., WEBER, A., JENSEN, J., *et al.*, 1999, “Granular activated carbon and biological active carbon treatment of dissolved and sorbed polychlorinated biphenyls”, *Water Environmental Research*, v. 71, n. 2, pp. 232–240.

GLAZE, W. H., 1987, “Drinking-Water Treatment With Ozone”, *Environmental Science Technology*, v. 21, n. 3, pp. 224-230.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A., 2000, *Ozonization of water and wastewater – A practical guide to understanding ozone and its applications*. 2 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGa.A, Weinheim.

GRAHAM, N. J. D., 1999, “Removal of humic substances by oxidation/ biofiltration processes - a review”, *Water Science & Technology*, v. 40, n. 9, pp. 141–148.

HA, T. W., CHOO, K. H., CHOI, S. J., 2004, “Effect of chlorine on adsorption/ultrafiltration treatment for removing natural organic matter in drinking water”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, n. 2, pp. 587–593.

HABERT, A. C., BORGES, C, NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação com Membranas*, Editora E-papers.

HAFEEZ, M.M., BOUMAN, B.A.M., GIESEN, N. V., *et al.*, 2008, “Water reuse and cost-benefit of pumping at different spatial levels in a rice irrigation system in UPRIS, Philippines”, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 33, n. 1-2, pp. 115-126.

HAI, F. I., YAMAMOTO, K., NAKAJIMA, F., *et al.*, 2008, “Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor-Biosorption/PAC-adsorption, membrane retention and biodegradation”, *Journal of Membrane Science*, v. 325, n. 1, pp. 395–403.

HAMDAOUIA, O., NAFFRECHOUX, E., 2007, “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters”, *Journal of Hazardous Materials*, v.147, n. 1-2, pp. 401–411.

HAMEED, B. H., TAN, I. A. W., AHMAD, A. L., 2008, “Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 2, pp. 235–244.

HERZBERG, M., BERRY, D., RASKIN, L., 2010, “Impact of microfiltration treatment of secondary wastewater effluent on biofouling of reverse osmosis membranes”, *Water Research*, v. 44, n.1, pp. 167-176.

HESPANHOL, I., 2001, “Potencial de reúso de água no Brasil – Agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos”, *III Encuentro de las Águas – Água, Vida y Desarrollo*, Santiago, Chile, 24-26 de Outubro. Disponível em: http://www.aguabolivia.org/situacionaguaX/IIIEncAguas/contenido/trabajos_verde/TC-158.htm. Acesso em: Dezembro, 2009.

HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C., RODRIGUES, L. D. B., *et al.*, 2007, *Manual de Conservação e Reúso de água na Indústria; Divisão de Documentação e Normas*. Disponível em: http://www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf. Acesso em: Dezembro, 2009.

HESPANHOL, I., PROST, A. M. E., 1994, “WHO guidelines and national standards for reuse and water quality”, *Water Research*, v. 28, n. 1, pp. 119-124.

HILSDORF, A. S., 2002, “Reuso de Efluentes”, *I Seminário Internacional de Tecnologias para Resíduos Sólidos e Saneamento*, Recife, PE, Brasil, 03-06 de junho.

HO, Y. S., MCKAY, G., 1998, “The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat”, *Canadian Journal Chemical Engineering*, v. 76, n. 4, pp. 822-827.

HUANG, W. J., CHEN, L. Y., PENG, H. S., 2004. “Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation”, *Environment International*, v. 29, n. 8, pp. 1049-1055.

IBARRA, D. F. E., RAMIRÉZ, H. C., ALONSO, J. M., *et al.*, 2008, “Experimental results of a cost-effective ozone generator for water treatment in Colombia”, *Ozone: Science & Engineering*, v. 30, n. 3, pp. 202-209.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), “Radiação ultravioleta – Camada de ozônio e saúde humana”, Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/R-UV.html>. Acesso em: Janeiro, 2010.

JEONG, J., SEKIGUCHI, K., LEE, W., *et al.*, 2005, “Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 169, n. 3, pp. 279-287.

KANG, S. F., LIAO, C. H., CHEN, M. C., 2002, “Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process”, *Chemosphere*, v. 46, n. 6, pp. 923-928.

KANG, S. F., YEN, H. Y., YANG, M. H., 2003, "Treatment of textile effluents by H₂O₂/UV oxidation combined with RO separation for reuse", *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/ Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. 38, n. 7, pp.1327-1339.

KARNIK, B. S., DAVIES, S. H., BAUMANN, M. J., *et al.*, 2005, "The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation", *Water Research*, v. 39, n. 13, pp. 2839–2850.

KAZIMIERSKA, K., LESZCZYN'SKA, M., SOZAN'SKI, M. M., 2002, "Metabolic activity test investigation of biological filters performance", *In: Proceedings of Fifth International Conference: Water supply and water quality*, pp. 721–733, Poland, June 26–28.

KIM, H. C., YU, M. J., 2007, "Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water", *Journal Hazardous Material.*, v. 143, n. 1-2, pp. 486–493.

KIMURA, K., YAMATO, N., YAMAMURA, H., *et al.*, 2005, "Membrane fouling in pilotscale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater", *Environmental Science Technology*, v. 39, n. 16, pp. 6293–6299.

KNAPP, J. S., CHALLONER, K. C. A. B., 2003, "Recalcitrant organic compounds", *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*, pp. 559-595.

KURITA - Soluções em Engenharia de Tratamento de Água, "Conceitos Básicos de tratamento de água de resfriamento". Editado: SILVA & CARVALHO. Disponível em: http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento_de_agua_de_Resfriamento.pdf. Acesso em Janeiro, 2010.

KURNIAWAN, T. A., LO, W. H., 2009, "Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment", *Water Research*, v. 43, n. 16, pp. 4079-4091.

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

LANGERGREN, S., SVENSKA, B. K., 1898, “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe”, *Veternskapsakad Handlingar*, v. 24, n. 4, pp. 1-39.

LAURENT, P., VOST, M. P., CIGANA, J., *et al.*, 1999, “Biodegradable organic matter removal in biological filters: evaluation of the chabrol model”, *Water Research*, v. 33, n. 6, pp. 1387-1398.

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., 2001, “Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes”, *Journal of Biotechnology*, v. 89, n. 2-3, pp.175-184.

LEE, J. D., 2001, *Química inorgânica não tão concisa*, 2^a Ed., Edgard Blücher, São Paulo.

LEE, N., AMY, G., CROUE, J. P., *et al.*, 2005, “Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF)”, *Journal of Membrane Science*, v. 261, n. 1-2, pp. 7–16.

LEENHEER, J. A., CROUE, J. P., 2003, “Characterizing aquatic dissolved organic matter”, *Environmental Science Technology*, v. 37, n. 1, pp. 18A–26A.

LEMES, D. R., 2007, *Disponibilidade hídrica para uma refinaria de petróleo sob a ótica da gestão dos recursos hídricos. Estudo de caso: Refinaria Duque de Caxias – REDUC*; Dissertação de M.Sc., Programa de Engenharia Civil, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LETTERMAN, D., 1999, *Water quality and treatment, A handbook of community water supplies*, McGraw-Hill.

LI, L., ZHANG, P., ZHU, W., *et al.*, 2005, “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*, v. 171, n. 2, pp. 145–151.

LI, L., ZHU, W., ZHANG, P., *et al.*, 2006, “Comparison of AC/O₃-BAC and O₃-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluent”, *Chemosphere*, v. 62, pp. 1514 – 1522.

LI, X. Y., CHU, H. P., 2003, “Membrane bioreactor for drinking water treatment of polluted surface water supplies”, *Water Research*, v. 37, n. 19, pp. 4781–4791.

LIU, H. B., YANG, C. Z., PU, W. H., *et al.*, 2008, “Removal of nitrogen from wastewater for reusing to boiler feed-water by an anaerobic/aerobic/membrane bioreactor”, *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1-3, pp. 122–129.

LOBO, W. S., RIED, A., 2008, “A comparison of treatment processes combining ozone, UV and Hydrogen peroxide”, *Ozone News*, v. 36, n. 4, pp. 18-27.

MAHMOUD, A., FREIRE, R. S., 2007, “Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas”, *Química Nova*, v. 30, n. 1, pp. 198-205.

MANCUSO, P. C. S., SANTOS, H. F., 2003, *Reúso de água*, Editora Manole, Universidade de São Paulo (USP), Barueri, SP, Brasil.

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

MARÍN, M. O., GONZÁLEZ, C. F., GARCÍA, A. M., *et al.*, 2006, “Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂”, *Applied Surface Science*, v. 252, n. 17, pp. 5967-5971.

MARKS, J. S., 2006, “Taking the public seriously: the case of potable and non potable reuse”, *Desalination*, v. 187, n. 1-3, pp. 137–147.

MIERZWA, J. C., 2008, *Tratamento Avançado de Águas de Abastecimento - Desinfecção de água de abastecimento por radiação ultravioleta*, PHD Hidráulica e Sanitária, Disciplina 5750, Aula 13, USP, São Paulo. Disponível para download em: http://200.144.189.36/phd/default.aspx?id=95&link_uc=disciplina. Acesso em: Dezembro, 2009.

MINILLO, A., BARBOSA, N. L. O., TROFINO, J. C., *et al.*, 2008, “Remoção da material orgânica reconstituída em filtros de carvão com atividade biológica em condições de laboratório”, In: IV Fórum Ambiental da Alta Paulista, Brasil, 21-24 de Julho.

MOLINARI, R., PALMISANO, L., DRIOLI, E., *et al.*, 2002, “Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification”, *Journal of Membrane Science*, v. 206, n. 1-2, pp. 399-415.

MONTEIRO, J. P., MAGRINI, A., SZKLO, A. S., *et al.*, 2004, “Gerenciamento de água na indústria de refino de petróleo e as perspectivas de reúso”, 1º Congresso Acadêmico sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento do Rio de Janeiro. Disponível em: [http://www.aquaflot.com.br/artigos/Gerenciamento de gua na Indústria de Refino de Petrleo e as Perspectivas de Re so.pdf](http://www.aquaflot.com.br/artigos/Gerenciamento_de_gua_na_Industria_de_Refino_de_Petroleo_e_as_Perspectivas_de_Reuso.pdf). Acesso em: Outubro, 2009.

MORAES, S. G., FREIRE, R. S.; DURÁN, N., 2000, “Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes”, *Chemosphere*, v. 40, n. 4, pp. 369-373.

MUSTAFA, G. S., 1998, *Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal da Bahia, BA, Brasil.

NELSON, M. I., BALAKRISHNAN, E. E., SIDHU, H. S., *et al.*, 2008, “A fundamental analysis of continuous flow bioreactor models and membrane reactor models to process industrial wastewaters”, *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1-3 , pp. 521–528.

NG, C. A., SUN, D., FANE, A. G., 2006a, "Operation of membrane bioreactor with powdered activated carbon addition", *Separation Science and Technology*, v. 41, n. 7, pp. 1447–1466.

NG, H. Y., TAN, T. W., ONG, S. L., 2006b, "Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors", *Environmental Science Technology*, v. 40, n. 8, pp. 2706–2713.

NGO, H. H., GUO, W. S., 2009, "Membrane fouling control and enhanced phosphorus removal in an aerated submerged membrane bioreactor using modified green bioflocculant", *Bioresource Technology*, v. 100, n. 18, pp. 4289–4291.

NGO, L. M., SAHGAL, P. N., 1989, "Generation of ozone in two-dielectric ozonizer", *The Chemical Engineering Journal*, v. 40, n. 3, pp. 175-179.

NICOLE, I., LAAT, J. D., DORE, M., *et al.*, 1990, "Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene", *Water Research*, v. 24, n. 2, pp. 157-168.

NISHIJIMA, W., AKAMA, T., SHOTO, E., *et al.*, 1997, "Effects of adsorbed substances on bioactivity of attached bacteria on granular activated carbon", *Water Science & Technology*, v. 35, n. 8, pp. 203-208.

NORBERG, D., HONG, S., TAYLOR, J., *et al.*, 2007, "Surface characterization and performance of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes", *Desalination*, v. 202, n. 1-3, pp. 45–52.

OENNING JR., A., PAWLOWSKY, U., 2007, "Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry", *Sanitary Engineering and Environmental*, v. 12, n. 3, pp. 305–316.

OKABE, S., KOKAZI, T., WATANABE, Y., 2002, "Biofilm formation potentials in drinking waters treated by different advanced treatment processes", *Water Science & Technology*, v. 2, n. 4, pp. 97–104.

ORMAD, P., CORTES, S., PUIG, A., *et al.*, 1997, “Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃/H₂O₂”, *Water Research*, v. 31, n. 9, pp. 2387–2391.

PENGYI, Z., FUYAN, L., GANG, Y., *et al.*, 2003, “A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 156, n. 1-3, pp. 189-194.

PERÓXIDOS DO BRASIL, 2010, Contato Pessoal com Ana Claudia Cerqueira, Engenheira Química, D.Sc., Profissional de Meio Ambiente Pleno. Área de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais. Cenpes/Petrobras. Cotação de Janeiro, 2010.

PERUZZO, L. C., 2003, *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes de indústria têxtil em colunas de leito fixo*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.

PETROBRAS, Perguntas e respostas sobre o Pré-Sal. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/minisite/presal/perguntas-respostas/>. Acesso em: Dezembro, 2009

PETROBRAS, Programa Petrobras Ambiental, Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/minisite/ambiental>. Acesso em: Dezembro, 2009.

PETROBRAS, 2010, Contato Pessoal com Ana Claudia Cerqueira, Engenheira Química, D.Sc., Profissional de Meio Ambiente Pleno. Área de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais. CENPES/Petrobras. Cotação de Janeiro, 2010

PI, Y. Z., WANG, J. L., 2006, “A field study of advanced municipal wastewater treatment technology for artificial groundwater recharge”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 18, n. 6, pp. 1056-1060.

PIRAS, P. F., 2000, *Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos*; Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PISANI, P. L., 2006, "Direct reclamation of potable water at Windhoek's Goreangab reclamation plant", *Desalination*, v. 188, n. 1-3, pp. 79-88.

POLO, M. S., GUNTEN, U. V., UTRILLA, J. R., 2005, "Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals: Influence of operational parameters", *Water Research*, v. 39, n. 14, pp. 3189–3198.

REZNIK, S. G., KATZ, I., DOSORETZ, C.G., 2008, "Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents", *Water Research*, v. 42, n. 6-7, pp 1595–1605.

RODRIGUES, M. A. S., AMADO, F. D. R., XAVIER, J. L. N., *et al.*, 2008, "Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents", *Journal of Cleaner Production*, v. 16, n. 5, pp. 605-611.

ROSA, J. J., 2003, "Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas - Processo FF", *XIX Prêmio Jovem Cientista – Água - Fonte da Vida*, Rio Grande do Sul, RS, Brasil

ROSAIN, R. M., 1993, "Reusing water in CPI plants", *Chemical Engineering Progress*, v. 89, n. 4, pp. 28-35.

ROSAL, R., RODRIGUEZ, A., MELON, J. A. P., *et al.*, 2009, "Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂)", *Chemical Engineering Journal*, v. 149, n. 1-3, pp. 311-318.

RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York.

SAGBO, O., SUN, Y. X., HAO, A. L., *et al.*, 2008, "Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment", *Separation and Purification Technology*, v. 58, n. 3, pp. 320–327.

SAIEN, J., NEJATI, H., 2007, “Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, pp. 491–495.

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

SANTOS, S. K., 2007, *Processo Fotocatalítico Acoplado À Microfiltração Para Degradação de Poluentes Orgânicos Recalcitrantes*; Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, M. A. C., 2006, *Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol b em coluna de leito fixo de carvão ativado*; Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

SILVA, M. K., TESSARO, I. C., WADA, K., 2005, “Biorreatores com membranas, uma alternativa promissora no tratamento de águas e efluentes para reúso”, *Oktober Fórum 2005*, PPGEQ/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/8919>. Acesso em: Janeiro, 2010.

SIMPSON, D. R., 2008, “Biofilm processes in biologically active carbon water purification”, *Water Research*, vol. 42, n. 12, pp. 2839 – 2848.

SOBECKA, B. S., TOMASZEWSKA, M., JANUS, M., *et al.*, 2006, “Biological activation of carbon filters”, *Water Research*, v. 40, n. 2, pp. 355-363.

SONUNE, A., GHATE, R., 2004, “Developments in wastewater methods”, *Desalination*, v.167, pp. 55-63.

SOUARI, L., HASSAIRI, M., 2007, “Sea water desalination by reverse osmosis: the true needs for energy”, *Desalination*, v. 206, n. 1-3, pp. 465–473.

STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., *et al.*, 2002, “Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater”, *Water Research*, v. 36, n. 9, pp. 2167-2172.

TALINLI, I., ANDERSON, G. K., 1992, “Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test”, *Water Research*, v. 26, n. 1, pp. 107–110.

TANGERINO, E. P., DI BERNARDO, L., 2005, “Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e FiME”, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 4, pp. 290-298.

TARR, M. A., 2003, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications*, pp. 1–76, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

TARRÁN, E. P., 2002, “Desinfección por luz ultravioleta”, *Água Latinoamérica*, v. 2, n. 2, pp. 28-35. Disponível em: <http://www.agualatinoamerica.com/docs/PDF/3-4-02inter.pdf>. Acesso em: Janeiro, 2010.

THUY, Q. T. T., VISVANATHAN, C., 2006, “Removal of inhibitory phenolic compounds by biological activated carbon coupled membrane bioreactor”, *Water Science & Technology*, v. 53, n. 11, pp. 89–97.

TIAN, J. Y., CHEN, Z. L., YANG, Y. L., *et al.*, 2009a, “Hybrid process of BAC and sMBR for treating polluted raw water”, *Bioresource Technology*, v. 100, n. 24, pp. 6243-6249.

TIAN, J. Y., LIANG, H., NAN, J., *et al.*, 2009b, “Submerged membrane bioreactor (sMBR) for the treatment of contaminated raw water”, *Chemical Engineering Journal*, v.148, n. 2–3, pp. 296–305.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., LEAL, E. S., 2004, “Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados”, *Química Nova*, v. 27, n. 3, pp. 441-446.

TOOR, A. P., VERMA, A., JOTSHI, C. K., *et al.*, 2006, “Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor”, *Dyes and Pigments*, v. 68, n. 1, pp. 53-60.

TOOR, R., MOHSENI, M., 2007, “UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water”, *Chemosphere*, v. 66, n. 11, pp. 2087-2095.

TORRES, A. P., 2006, “Tratamento e reúso de efluentes hídricos”, Workshop: Eficiência no Uso e Reuso da Água na Indústria - Tecnologias e Experiências, 3º Congresso Brasileiro de Eficiência Energética e Cogeração de Energia, São Paulo, Brasil, 28-29 Junho

TSUJIMOTO, W., KIMURA, H., IZU, T., *et al.*, 1998, “Membrane filtration and pre-treatment by GAC”, *Desalination*, v. 119, n. 1-3, pp. 323-326.

UVTA (Ultraviolet Technology of Australasia), 2006. Disponível em: <http://www.uvta.com.au/about-ultraviolet.htm>. Acesso em: Janeiro, 2010.

VALENCIA, C. A. V., 2007, *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola*, Dissertação M.Sc., Pontifícia Universidade Católica, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VEIGA, A. A., 2009, Tratamento de Águas de Caldeira e Resfriamento, Curso NIRAE, 2 de Outubro de 2009. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/nirae/cursos.html>. Acesso em: Dezembro, 2009.

VIANNA, V. B., TORRES, A. R., AZEVEDO, E. B., 2008, “Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade”, *Química Nova*; v. 31; n. 6, pp. 1353-1358.

VILLANUEVA, C. M., KOGEVINAS, M., GRIMALT, J. O., 2003, "Haloacetic acids and trihalomethanes in finished drinking waters from heterogeneous sources", *Water Research*, v. 37, n. 4, pp. 953–958.

WADA, H., NAOI, T., 1997, "Cleaning of detergent-containing waste water by photochemical ozonolysis in the presence of hydrogen peroxide followed by successive treatment with activated carbon and with ion exchange resin", *Nippon Kagaku Kaishi*, n. 3, pp. 219-226.

WANG, K., GUO, J., YANG, M., JUNJI, H., DENG, R., 2009, "Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, pp. 1243–1248.

WANG, Y. P., SMITH, R., 1994, "Wastewater minimization", *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 7, pp. 981–1006.

WEI, C., SEYED, A. D., TANJU, K., 2005, "Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons", *Water Research*, v. 39, n. 11, pp. 2281–2290.

WEND, C. F., STEWART, P. S., JONES, *et al.*, 2003, "Pretreatment for membrane water treatment systems: a laboratory study", *Water Research*, v. 37, n. 14, pp. 3367–3378.

WHO (World Healthy Organization), 1973, *Reuse of Effluents: Methods of Wastewater Treatment and Healty Safeguards*. WHO Technical Report Series, n. 517, Geneva, Switzerland.

WILLIAMS, M. D., PIRBAZARI, M., 2007, "Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter from water", *Water Research*, v. 41, n. 17, pp. 3880–3893.

WU, J. J., MURUGANANDHAM, M., CHANG, L. T., *et al.*, 2008, "Oxidation of propylene glycol methyl ether acetate using ozone-based advanced oxidation processes", *Ozone: Science and Engineering*, v. 30, n. 5, pp. 332-338.

XING, W., NGO, H. H., KIM, S. H., *et al.*, 2008, “Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater”, *Bioresource Technology*, v. 99, n. 18, pp. 8674–8678.

XUE, S., ZHAO, Q. L., WEI, L. L., *et al.*, 2008, “Effect of bromide ion on isolated fractions of dissolved organic matter in secondary effluent during chlorination”, *Journal of Hazardous Materials.*, v. 157, n.1, pp. 25–33.

YASAR, A., AHMAD, N., KHAN, A. A. A., *et al.*, 2007, “Decolorization of Blue CL-BR dye by AOPs using bleach wastewater as source of H₂O₂”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, n. 10, pp. 1183-1188.

ZALAZAR, C. S., SATUF, M. L., ALFANO, O. M., *et al.*, 2008, “Comparison of H₂O₂/UV and heterogeneous photocatalytic processes for the degradation of dichloroacetic acid in water”, *Environmental Science Technology*, v. 42, n. 16, pp. 6198–6204.

ZHANG, L. L., YANG, D., ZHONG, Z. J., *et al.*, 2008, “Application of hybrid coagulation–microfiltration for treatment of membrane backwash water from waterworks”, *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 2, pp. 415–422.

ZHANG, M. M., LI, C., BENJAMIN, M. M., *et al.*, 2003, “Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment”, *Environmental Science Technology*, v. 37, n. 8, pp.1663–1669.

ZHANG, S., HUCK, P., 1996, “Parameter estimation for biofilm processes in biological water treatment”, *Water Research*, v. 30, n. 2, pp. 456– 464.