

XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

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

Bianca Miguel de Souza¹ & Ana Cláudia Cerqueira²; Márcia Dezotti³

RESUMO – Este trabalho investiga o tratamento terciário de efluente industrial de refinaria utilizando processos oxidativos avançados (POA) acoplados com carvão ativado granulado com biofilme (CAB) visando 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 O₃/UV e H₂O₂/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 pelo decaimento da absorvância (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 5 mg COT /L, viabilizando o reúso. Os filtros CAB se mostraram eficientes na remoção de compostos orgânicos encontrados em efluente de tratamento biológico de refinaria.

ABSTRACT – 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. O₃/UV and H₂O₂/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.

Palavras-chave – Processos oxidativos avançados, carvão ativado, reúso industrial.

¹Doutoranda do Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, POB 68502, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Tel: (21) 2562-8302, bsouza@peq.coppe.ufrj.br

²Engenheira Química da Petrobras, Cenpes, Av Horácio Macedo 950, Cidade Universitária, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Tel: (21) 3865-1375, Fax: (21) 3865-6973, ana.cerqueira@petrobras.com.br

³Professora do Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, POB 68502, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Tel: (21) 2562-8347, mdezotti@peq.coppe.ufrj.br

INTRODUÇÃO

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 (Oenning Jr. e Pawlowsky, 2007). 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 (Saien e Nejati, 2007). O Brasil, apesar da abundância de recursos hídricos, apresenta estes recursos geograficamente mal distribuídos. Embora o setor industrial não represente o principal consumidor de água em comparação com outros setores econômicos, o reúso de água em escala industrial pode levar a benefícios econômicos e ambientais.

A alta demanda de água nas refinarias de petróleo tem aumentado o interesse da aplicação do reúso em suas instalações. A refinaria Gabriel Passos (REGAP) vem fazendo estudos em escala piloto buscando assimilar tratamentos avançados para fins de reúso. A REGAP possui uma estação de tratamento de despejos industriais e uma planta de estudos em escala piloto, que inclui processos biológicos, processos com membranas e adsorção em carvão ativado. Um dos problemas operacionais dos tratamentos com membranas é a bioincrustação. Uma alternativa para reduzir o crescimento microbiológico é a utilização dos processos oxidativos avançados (POA) 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 de um biorreator com membranas (MBR) com processos oxidativos avançados (POA) acoplados com carvão ativado granulado com biofilme (CAB). O objetivo deste estudo foi investigar a aplicação de POA para a oxidação da matéria orgânica recalcitrante de efluente secundário de refinaria, e avaliar posteriormente a adsorção e degradação biológica dos compostos oxidados na etapa de POA utilizando o processo CAB, buscando reduzir a bioincrustação no processo subsequente de osmose inversa e viabilizar o reúso industrial.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos oxidativos avançados (POA) são considerados tecnologias limpas capazes de reduzir complexas moléculas orgânicas a CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos através de reações de degradação que envolve o radical hidroxila (·OH), altamente reativo, não seletivo e que oxida a maioria dos compostos orgânicos encontrados em águas residuais (Lobo e Ried, 2008). Segundo Kusic *et al.* (2006), a oxidação convencional não é muito eficiente na remoção de compostos orgânicos provenientes de processos biológicos e por este motivo os processos com ozônio e peróxido de hidrogênio associados à radiação ultravioleta (UV) podem ser considerados como alternativas, principalmente quando combinados a um tratamento complementar.

Filtros de carvão ativado granulado (CAG) podem ser usados para tratar efluentes provenientes de POA. O CAG tem sido largamente utilizado para remoção de matéria orgânica de águas residuais. Apesar da alta eficiência dos filtros CAG, estes devem ser periodicamente regenerados, o que gera um acréscimo no custo do processo. Um tratamento alternativo é a degradação da matéria orgânica adsorvida no carvão por biofilme, um processo conhecido como carvão ativado granulado com biofilme (CAB) (Simpson, 2008). A sinergia dos processos de adsorção e degradação biológica pode reduzir os custos de substituição e regeneração, prolongando o tempo de vida útil do filtro.

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 pode 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) (Xing *et al.*, 2008). Estas curvas elaboradas à temperatura constante são chamadas de “isotermas de adsorção”. A partir de uma isoterma pode-se prever a quantidade de carvão ativado necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio. As constantes de adsorção são estimadas em função da concentração da matéria orgânica no equilíbrio. Neste trabalho avaliaram-se três modelos empíricos de isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, cujas equações são representadas na Tabela 1 pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela - Equações dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich

Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich
$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (1)$	$q_e = b_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b_{LF} \cdot C_e^{1/n}}{1 + b_{LF} \cdot C_e^{1/n}} \quad (3)$

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 ;

b_F = coeficiente do modelo de Freundlich a ser determinado empiricamente;

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

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente

Utilizou-se o permeado de um biorreator com membranas piloto, operado na Refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada em Minas Gerais, Brasil.

Condições Experimentais dos Processos Oxidativos

Os ensaios de oxidação foram realizados em três reatores diferentes, denominados reator A, reator B e reator C, conforme ilustrado na Figura 1(a), (b) e (c), respectivamente. Os reatores A e B foram utilizados para ensaios de ozonização e os POA foram realizados no reator C, um reator de vidro com 2L de capacidade 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 mW/cm² na parede do tubo. As vantagens e desvantagens de cada reator são apresentadas na Tabela 2. A dosagem de ozônio aplicada variou entre 3,75 e 75 mgO₃/L e nos ensaios H₂O₂/UV três proporções molares de carbono:H₂O₂ (C:H₂O₂) foram avaliadas: 1:1, 1:2 e 1:4.

Foram realizados três testes com ozônio: O₃, O₃/UV e O₃/H₂O₂/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 min, sendo retiradas alíquotas de 10 mL para as análises de COT, ABS254, pH e condutividade.

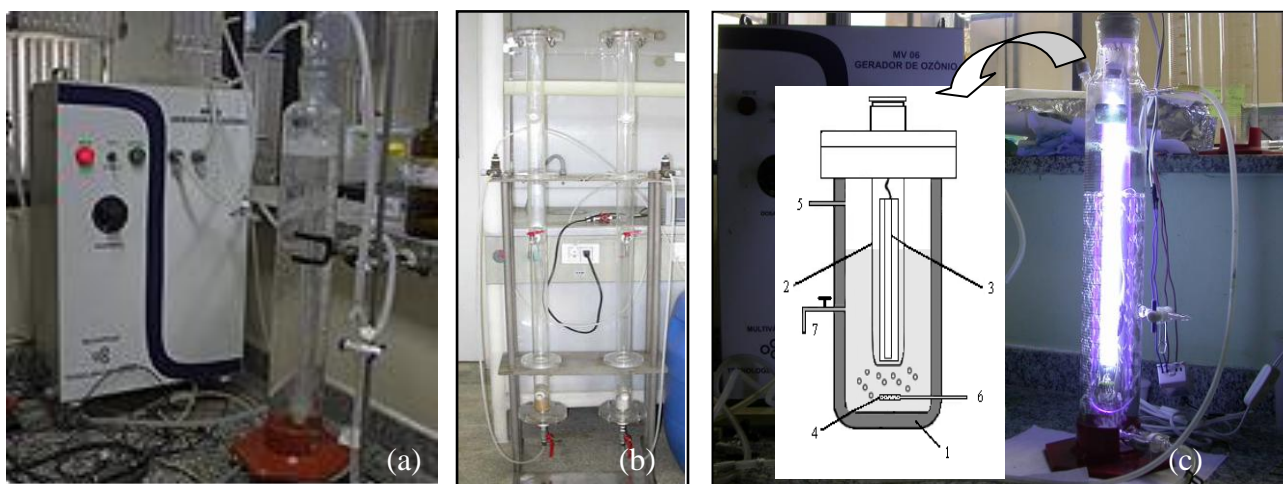


Figura 1 - (a) Reator A e (b) reator B utilizados para ensaios de ozonização. (c) Reator C utilizado para os POA: (1) papel alumínio, (2) tubo de quartzo, (3) lâmpada UV 15 W, (4) difusor de gás, (5) saída de gás, (6) entrada de gás, (7) retirada de amostra.

Tabela 2 - Características dos reatores utilizados nos processos oxidativos

Reator	Altura	Diâmetro	UV	Batelada	Processo	Vantagens e Desvantagens
A	50 cm	7 cm	Não	Simples	O ₃	V: Praticidade e fácil manuseio. D: Difusor com baixa área superficial; ausência de UV.
B	150 cm	5 cm	Não	Simples	O ₃	V: Difusor mais eficiente, maior área, maior tempo de contato do O ₃ . D: Difícil lavagem e ausência de UV.
C	60 cm	9 cm	Sim	Simples e Alimentada	POA	V: Presença de UV, fácil retirada de amostra, possibilidade de batelada alimentada, fácil manuseio. D: Difusor com baixa área superficial.

Com relação à oxidação com H₂O₂, foram realizados três testes: H₂O₂, H₂O₂/UV e O₃/H₂O₂/UV. Os testes variaram de 30 a 180 min. A quantidade de H₂O₂ utilizada nas reações foi proporcional à quantidade de matéria orgânica presente no efluente bruto. Foram utilizadas razões molares de C:H₂O₂ de 1:1, 1:2 e 1:4. Os experimentos foram realizados em batelada simples, onde todo reagente foi adicionado ao início da reação e em batelada alimentada, onde o H₂O₂ foi adicionado gradualmente no decorrer da reação para verificar o aumento na taxa de mineralização, conforme encontrado por Bandara *et al.* (1997). A Tabela 3 apresenta as condições experimentais dos processos oxidativos.

Tabela 3 - Condições experimentais utilizadas em cada processo oxidativo

Processo	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

Condições Experimentais dos Filtros 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 CAG betuminoso, da marca Filtrasorb 400 da Calgon, com grânulos de tamanho variando entre 1 – 1,5 mm. Os filtros CAG serviram para indicar o tempo de saturação do carvão por adsorção, enquanto os filtros CAB indicaram a remoção do COT por adsorção e biodegradação. A vazão dos filtros variou de 0,5 a 1 mL/min. O sistema usado para os filtros CAG e CAB é apresentado na Figura 2.

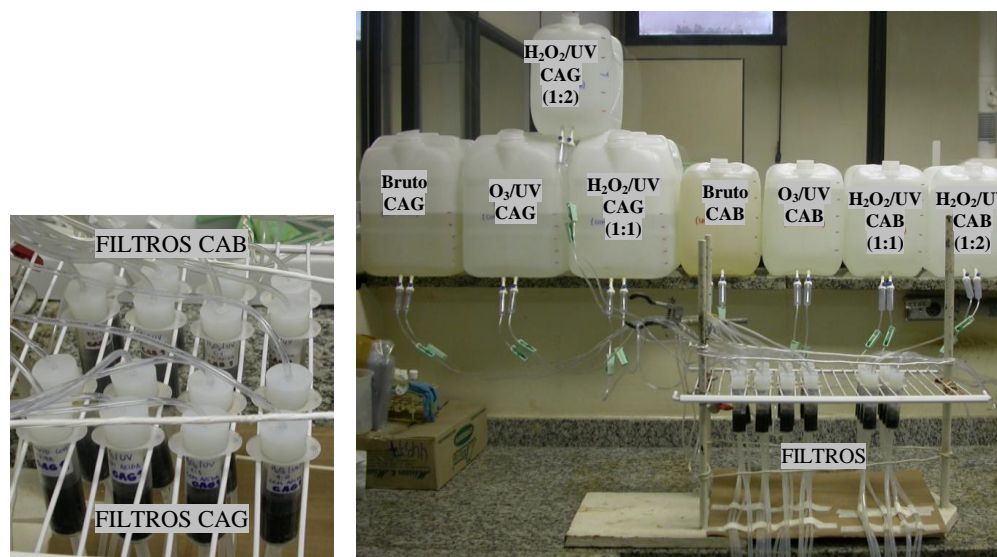


Figura 2 - Sistema experimental dos filtros CAG e CAB.

Lodo aclimatado de MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*) foi usado para inocular os filtros CAB. Os filtros CAG não foram inoculados e, para evitar a formação de biofilme, adicionou-se ao efluente 0,4 g/L de azida de sódio. As colunas foram alimentadas com o efluente do MBR sem tratamento e com o permeado tratado com POA. Com base nos resultados obtidos nos experimentos de oxidação (redução da absorbância e remoção de COT), apenas os efluentes dos POA

selecionados alimentaram os filtros de carvão. O plaqueamento dos filtros CAB e CAG foi realizado para avaliar a presença de microrganismos.

Condições Experimentais das Isotermas de Adsorção

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 foram adicionadas em 300mL do efluente bruto. Os frascos foram mantidos na temperatura de 30°C e agitação constante. Acompanhou-se a cinética de degradação de COT até o ponto de equilíbrio. Para calcular a capacidade máxima de saturação do adsorvente, uma curva referente a cada concentração de carvão foi montada e buscou-se avaliar o modelo de isoterma que melhor descrevesse os dados experimentais. As simulações foram realizadas no software Statística 6.0.

Metodologia Analítica

A concentração de COT foi determinada com o analisador da Shimadzu TOC-5000A e a absorbância a 254 nm foi medida em um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS (modelo 1240). A turbidez foi medida usando um turbidímetro da PoliControl (modelo AP-2000) e o pH com um pHmetro portátil. Os métodos analíticos usados para determinação de DQO, condutividade, cloreto, amônia e SST foram os recomendados por APHA (2005). Um gerador de ozônio (Multivácuo MV-06/220) foi usado para geração de ozônio a partir de O₂ puro. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CAG foi obtida usando um microscópio eletrônico, FEI, modelo Quanta 200.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Efluente

A Tabela 4 mostra a caracterização do permeado do MBR.

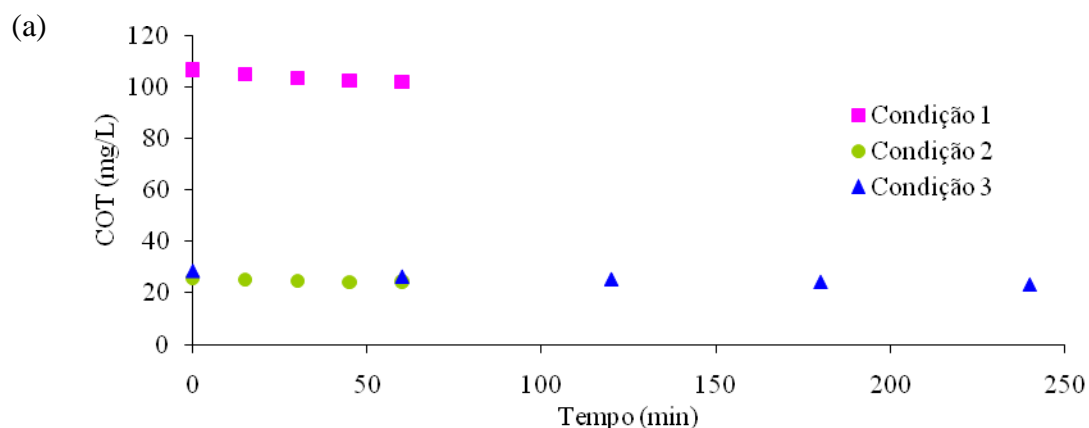
Tabela 4 - Caracterização do efluente bruto (permeado do MBR)

Parâmetro	Unidade	Efluente	Parâmetro	Unidade	Efluente
COT	mg/L	15 – 50	Turbidez	UTN	0,02 – 0,27
DQO	mg/L	60 – 80	Cloreto	mg/L	290 – 450
DBO	mg/L	18	SST	mg/L	0,5 – 20
pH	-	5,5 – 7,5	SSV	mg/L	0,5 – 20
Amônia	mg/L	25 – 55	ABS254	cm ⁻¹	0,47 – 0,59
Condutividade	mS/cm	1,0 – 1,9	Fenol	mg/L	0,78 – 0,80

Ozonização

O processo de ozonização foi avaliado no reator A em três diferentes condições: a condição 1, com concentração de ozônio ($[O_3]$) de 30mg/L e $t = 60$ min; a condição 2, com $[O_3] = 60$ mg/L e $t = 60$ min e a condição 3, com $[O_3] = 60$ mg/L e $t = 240$ min. Nessas condições 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, como mostra a Figura 3 (a). A concentração de COT na condição 1 foi alta pelo fato da amostra ter sido coletada após uma parada na indústria, porém mesmo com alta concentração de COT observou-se a ineficiência do processo de ozonização, com baixa remoção de matéria orgânica após 60min de reação. A condição 3 apresentou remoção um pouco maior, porém ainda muito baixa considerando-se o longo tempo de reação. Esta baixa remoção pode estar relacionada ao mecanismo de reação da ozonização, fortemente influenciado pelo pH. A ozonização pode ocorrer via O_3 molecular e/ou via radical $\cdot OH$, dependendo do pH do meio. Segundo Chu e 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 apresenta pH levemente ácido, os resultados no reator A sugerem um mecanismo de degradação via ozônio molecular.

O ensaio de ozonização no reator B foi realizado em condições extremas, aplicando a $[O_3] = 75$ mg/L em 360 min 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 O_3 não foi eficiente na oxidação da matéria orgânica. A degradação de COT foi acompanhada juntamente com o pH e é apresentada na Figura 3 (b). Perceb-se um decaimento do pH com o tempo, que pode estar associado à formação de intermediários ácidos. A eficiência de remoção de COT foi mais gradual e aumentou pouco em relação ao reator A, sendo de 27,3%.



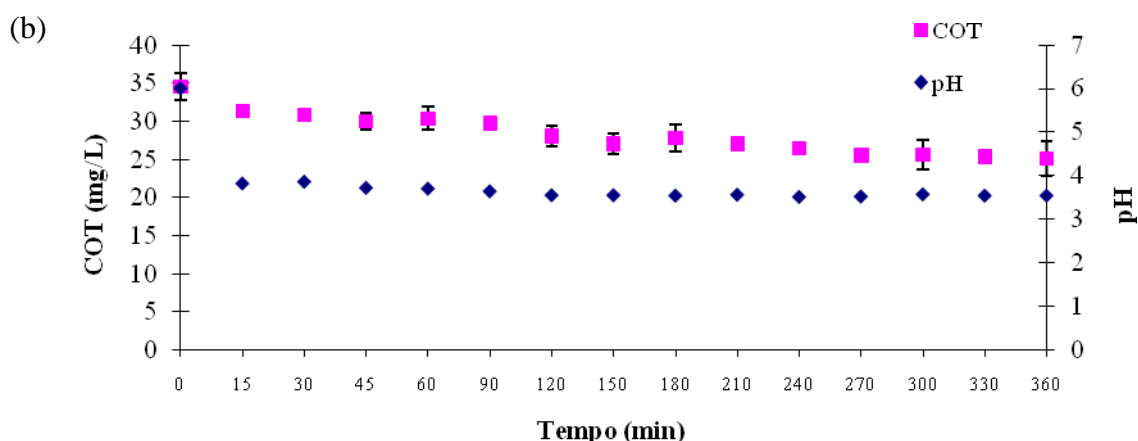


Figura 3 - Resultados da ozonização: (a) Reator A. Condição 1 : [O₃]= 30mg/L e t= 60 min. Condição 2: [O₃]= 60mg/L e t= 60 min. Condição 3: [O₃]= 60mg/L e t= 240 min. (b) Reator B. [O₃]= 75mg/L e t= 360 min.

Processos Oxidativos Avançados

Nos experimentos com O₃/UV, as mesmas concentrações de ozônio estudadas no reator A (30 e 60 mgO₃/L) foram aplicadas ao reator C. Os resultados foram avaliados em termos de remoção de COT. O pH e a condutividade do efluente foram acompanhados em todos os processos de oxidação. Os testes tiveram duração de 180 min. Os ensaios envolvendo H₂O₂ foram realizados nas proporções molares de C:H₂O₂ de 1:1, 1:2 e 1:4 em batelada simples e na proporção 1:2 em batelada alimentada.

Para validar os processos combinados foram realizados os experimentos controle, onde o efluente bruto foi tratado apenas com radiação UV e apenas com H₂O₂ durante 180 min. Da mesma forma, um teste com os agentes oxidantes combinados, O₃/H₂O₂/UV, foi realizado 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 4 apresenta os resultados obtidos com os POA, em termos de remoção de COT e redução de pH.

Nas Figuras 4 (a) e (b) pode-se observar que a oxidação da matéria orgânica no processo O₃/UV é muito mais eficiente do que a ozonização sem UV. Este resultado mostra que a degradação da matéria orgânica ocorre via radical ·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 4 e 5 mostram as possíveis reações globais do O₃ na ausência e presença de UV, respectivamente.



Portanto, enquanto a ozonização sem 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] = 60mg/L, em 60 min de reação já haviam sido removidos 88% de COT e em 120 min, a remoção foi de 95%, mostrando a alta eficiência do processo. O pH apresentou um decaimento no início da reação, provavelmente devido à formação de ácidos carboxílicos.

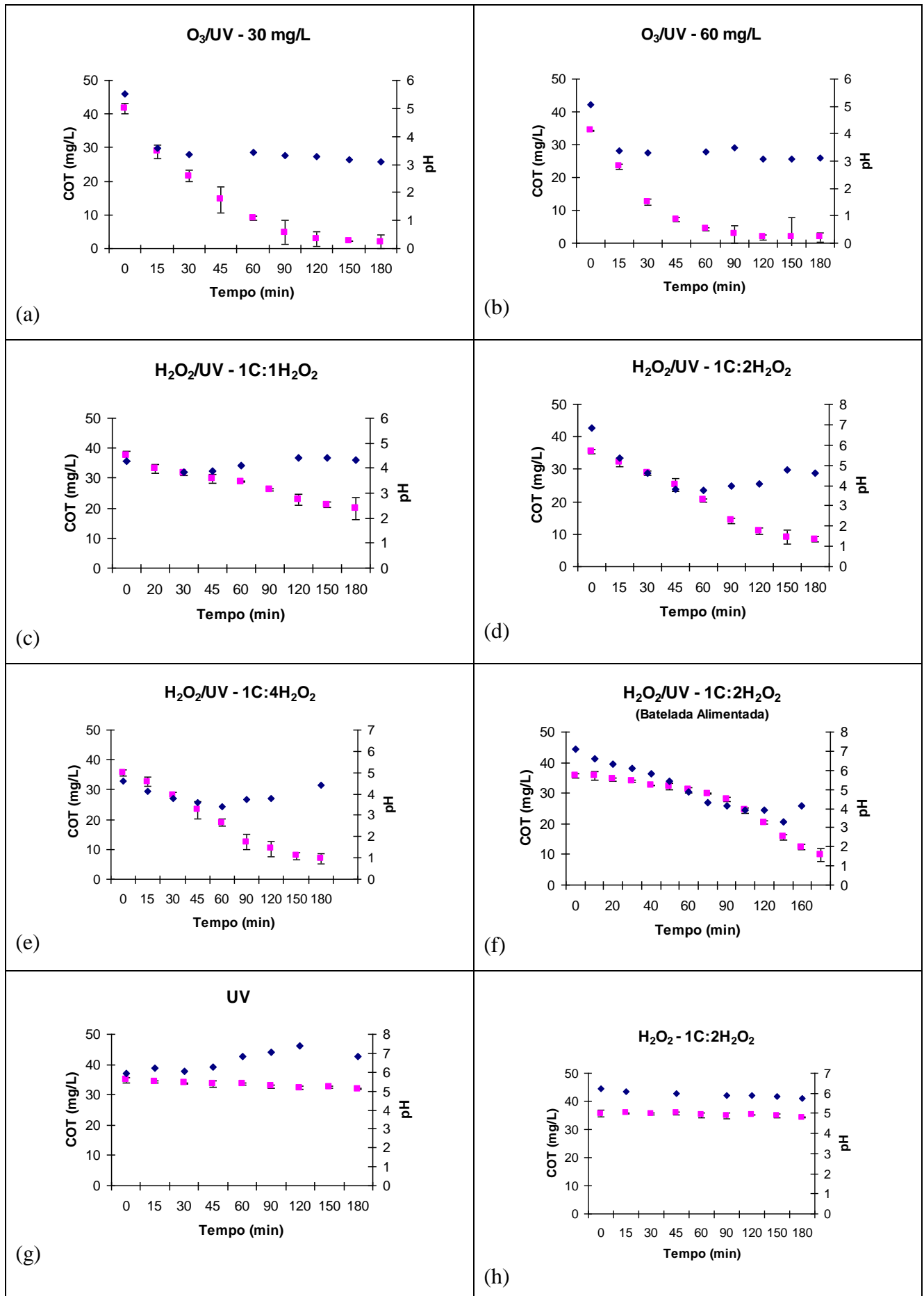
Com relação ao processo H₂O₂/UV, os resultados ilustrados nas Figuras 4 (c), (d), (e) e (f) mostraram uma boa remoção da matéria orgânica em 180 min de reação. Em comparação com o processo O₃/UV, a degradação da matéria orgânica no processo H₂O₂/UV é mais lenta e a eficiência de remoção é menor, porém observa-se que a remoção via radical ·OH foi efetiva, se comparada com a Figura 4 (h). De maneira semelhante, a formação de intermediários ácidos reduziu o pH no início da reação. A Equação 6 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 do processo H₂O₂/UV mostram que quanto maior a proporção molar de C:H₂O₂, maior a remoção de COT, entretanto as eficiências de remoção das proporções 1:2 e 1:4 não se distinguiram muito após 180 min, sendo de 75% e 79%, respectivamente. Como a proporção 1:2 utiliza menos reagente 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 1:2 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. A redução de pH e a cinética de degradação foram mais lentas no teste em batelada alimentada. Este resultado sugere que ou o H₂O₂ não reagiu com os radicais ·OH e a Equação 7 foi mitigada ou não houve competição pelo ·OH e o mecanismo de degradação foi semelhante nas duas bateladas.



As Figuras 4 (g) e (h) confirmam que os resultados de remoção de matéria orgânica não são provenientes nem da radiação UV nem do peróxido (com 8,2% e 3,9% de eficiência de remoção de COT, respectivamente), mas sim do radical ·OH, uma vez que o pH se manteve constante para ambas as reações e a remoção de COT foi muito pouco significativa. A Figura 4 (i) apresenta os resultados obtidos com o processo O₃/H₂O₂/UV com uma eficiência de remoção muito boa, de 97%, entretanto o processo O₃/UV apresentou resultados semelhantes sem a necessidade do uso de H₂O₂, o que o torna um processo muito interessante para o acoplamento com os filtros de CAG.



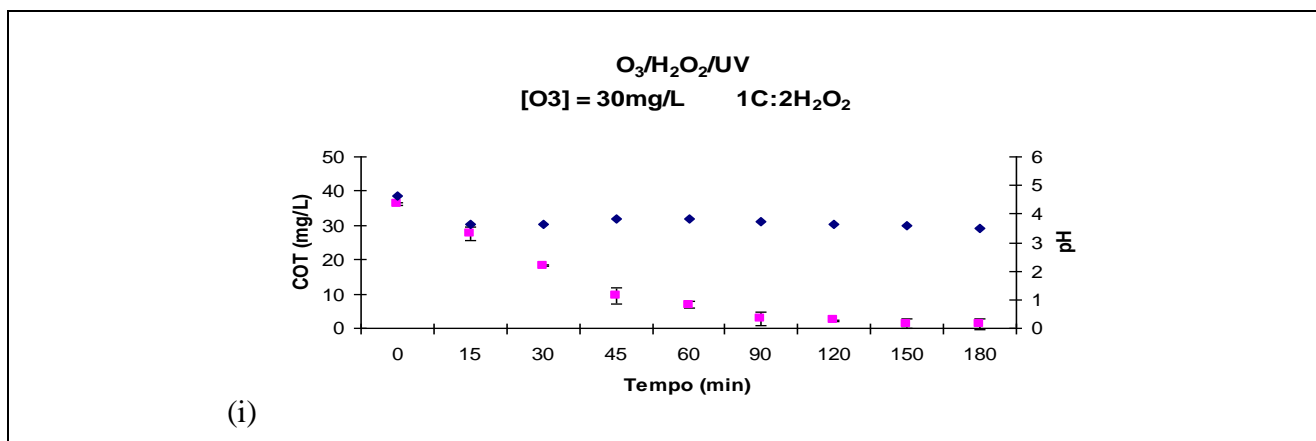


Figura 4 - Remoção de COT e variação de pH com a aplicação de POA para t = 180min. (a) O₃/UV – 30mg/L, (b) O₃/UV – 60mg/L, (c) H₂O₂/UV com proporção molar de 1C:1H₂O₂, (d) H₂O₂/UV - 1C:2H₂O₂, (e) H₂O₂/UV - 1C:4H₂O₂, (f) H₂O₂/UV - 1C:2H₂O₂ em batelada alimentada. (g) radiação UV na ausência de O₃ e H₂O₂, (h) H₂O₂ sem UV – 1C:2H₂O₂, (i) O₃/H₂O₂/UV – 30mg de O₃/L e 1C:2H₂O₂. (■) COT. (◆) pH.

Levando em consideração a viabilidade econômica dos processos com O₃ e H₂O₂, o custo operacional com H₂O₂ é muito menor que o custo com O₃, considerando os custos associados à produção de O₃ média a partir de referências industriais (Esplugas *et al.*, 2002). 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 O₃/UV.

Seleção dos POA para Acoplamento com Carvão Ativado

A partir dos resultados obtidos, novos experimentos com tempo de reação fixado em 30 min 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. Os resultados de remoção de COT e ABS254 foram determinados para os processos O₃/UV e H₂O₂/UV com 30 min de reação e são apresentados na Figura 5. A Figura 6 fornece os valores de COT em função da ABS254.

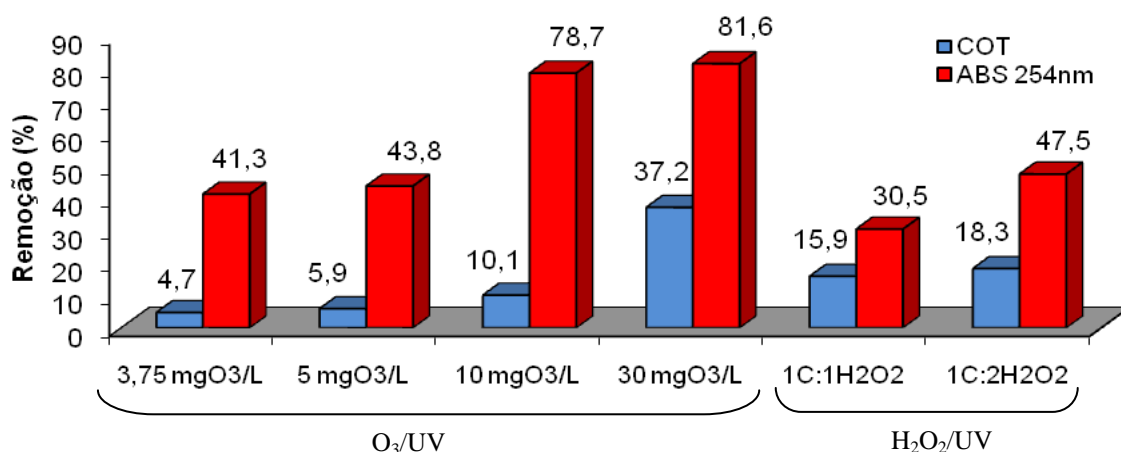


Figura 5 - Comparação da eficiência de remoção de COT e ABS254 com O₃/UV e H₂O₂/UV em 30 min.

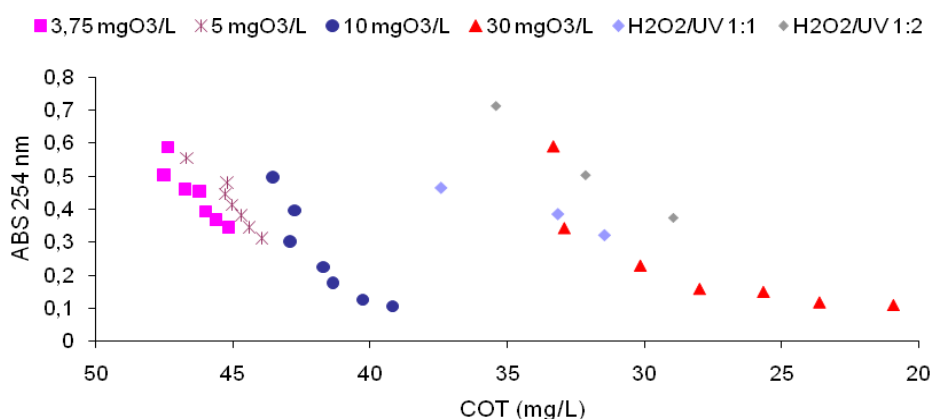


Figura 6 - Valores de COT e ABS254 no período de degradação com 30 min de irradiação.

Os resultados da Figura 5 mostram que a menor [O₃] com maior redução da ABS254 foi obtida para a concentração de 10 mgO₃/L, condição selecionada para os testes com CAB. Com relação ao processo H₂O₂/UV, as duas proporções 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 bons. Entretanto, a aplicação dos POA resultam 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. Portanto, devido aos resultados desta etapa, os processos selecionados para anteceder o processo com carvão ativado foram: O₃/UV, com concentração de ozônio de 10mg/L; H₂O₂/UV na proporção de 1C:1H₂O₂; H₂O₂/UV na proporção de 1C:2H₂O₂ e efluente bruto (sem tratamento, proveniente do MBR).

Carvão Ativado Granulado com Biofilme (CAB)

A remoção de COT 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. As análises do tempo de saturação dos filtros CAG foram feitas utilizando isothermas de adsorção. A Figura 7 apresenta os resultados de remoção de COT dos filtros CAB. O processo O_3/UV teve que ser interrompido durante as análises por problemas técnicos com o gerador de O_3 .

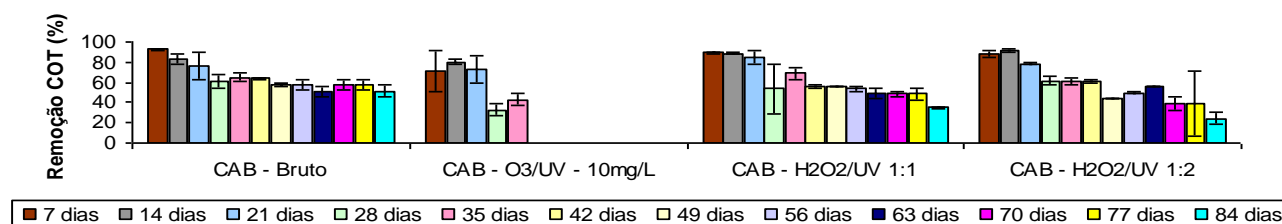


Figura 7 - Eficiência de remoção de COT nos filtros CAB.

Percebe-se que a eficiência de remoção dos filtros CAB diminuiu ao longo do tempo de operação. Até a 5ª semana de operação, os resultados de remoção para os filtros CAB estavam em torno de 60%. Com 35 dias de operação, observou-se que o processo O_3/UV foi o menos eficiente, apresentando as menores eficiências de remoção. Os melhores resultados foram obtidos com o afluente bruto durante todo o tempo de operação, sendo que após 84 dias, a eficiência de remoção para os filtros CAB alimentados com o permeado do MBR ainda se mantinham acima de 50%, enquanto os filtros CAB com afluentes do processo H_2O_2/UV 1:1 e 1:2 apresentavam uma eficiência de remoção de 35% e 24%, respectivamente. O parâmetro ABS254 diminuiu ao longo do tempo e apresentou uma remoção de 80% após 84 dias para o filtro com afluente bruto. Neste mesmo tempo, a remoção da ABS254 para os processos H_2O_2/UV 1:1 e 1:2 apresentaram remoções de 65% e 54%, respectivamente, muito menores quando comparados ao efluente bruto. O pH aumentou para 8,0 e se manteve levemente básico, provavelmente devido à mineralização e à presença de carbonatos. Baixas concentrações de COT foram obtidas após o processo CAB, variando de 5 a 7 mg/L para filtros CAB alimentados com o efluente bruto e 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 implica na viabilidade do reúso deste efluente.

Com relação aos filtros CAG, estes foram mantidos em funcionamento apenas durante as primeiras semanas devido às irregularidades no perfil de remoção do COT. Várias hipóteses foram avaliadas para explicar esse comportamento, como a interferência da azida de sódio na adsorção e o

crescimento de microrganismos devido à baixa concentração de azida. A primeira hipótese pode ter influenciado com a alteração da condutividade do afluente, uma vez que a azida aumentou muito a condutividade do meio e pode ter interferido no mecanismo de adsorção. A segunda hipótese foi avaliada pelo método de plaqueamento e os resultados serão apresentados no próximo tópico.

Evidências de Colonização dos Filtros de Carvão

A presença de microrganismos nos filtros CAB foi visualizada por MEV e confirmada pelo método de contagem de colônias em placas. A Figura 8 apresenta os resultados da MEV de amostras de carvão retiradas dos filtros CAB após 84 dias de operação. A colonização da superfície do carvão e a formação de um biofilme denso podem ser observadas nas amostras de carvão retiradas de diferentes filtros CAB. Na Figura 8 (a) a presença de rotíferos foi observada em amostras obtidas dos filtros CAB alimentados com o efluente do MBR. Este filtro foi alimentado com afluente que apresentou o COT médio mais elevado. Nas Figuras 8 (b) e (c) pode-se observar um biofilme denso em filtros alimentados com efluentes dos processos O_3/UV (10 mg/L) e H_2O_2/UV (1:1), respectivamente. Na Figura 8 (d) um biofilme mais fino foi observado em amostras dos filtros alimentados com o efluente do processo H_2O_2/UV (1:2).

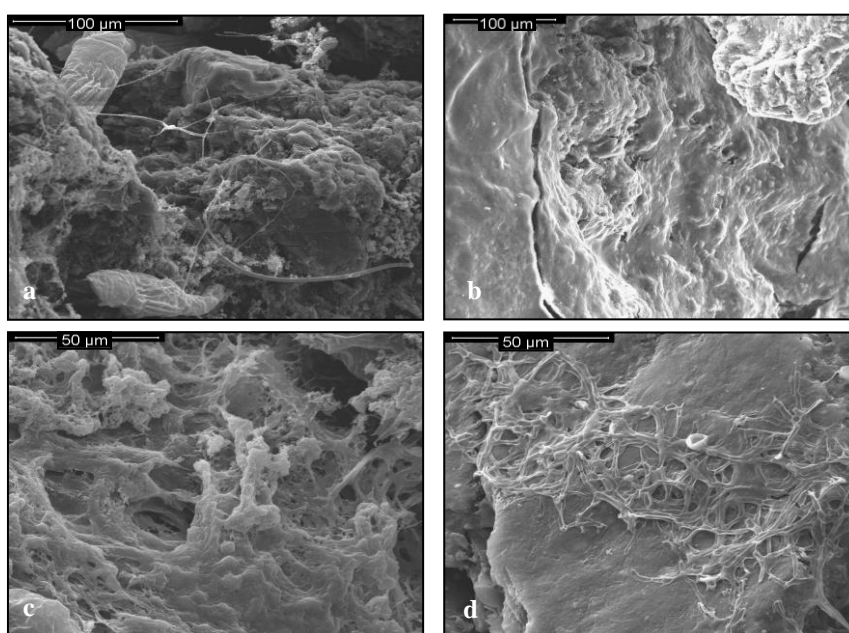


Figura 8 - MEV dos filtros CAB após 84 dias de operação. Filtros alimentados com os seguintes efluentes: (a) MBR, (b) O_3/UV 10 mg O_3/L (c) H_2O_2/UV (1C:1 H_2O_2) e (d) H_2O_2/UV (1C:2 H_2O_2).

Os resultados da MEV corroboram a ocorrência do crescimento biológico na superfície do carvão ativado. Sendo assim, os resultados expressivos alcançados na remoção de COT em filtros CAB podem ser atribuídos à atividade dos microrganismos fixos sobre as partículas de carvão. A presença de microrganismos nos filtros foi confirmada através do método de diluições sucessivas e

plaqueamento. Para todos os filtros CAB as colônias formadas nas placas tiveram aspectos semelhantes, com colônias esbranquiçadas e colônias de coloração amarelada. O objetivo do plaqueamento foi confirmar a presença de biofilme no processo CAB e ausência de biofilme nos filtros CAG. A Figura 9 ilustra o plaqueamento de um dos filtros CAG, que mostrou a existência de microrganismos e tornou necessária a análise de adsorção através de isotermas.



Figura 9 - Plaqueamento do filtro CAG alimentado pelo efluente bruto

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. Neste trabalho o efluente era proveniente de um MBR e não de lodo ativado, de forma que, provavelmente, não estavam presentes os compostos de alta massa molar, portanto o efluente pode ser mais biodegradável. Deve-se ressaltar ainda que é possível a degradação biológica da matéria orgânica remanescente de um MBR, 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 MBR 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.

Isotermas de Adsorção

Diferentes massas de carvão 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. A cinética de adsorção foi acompanhada em três experimentos, com concentrações de carvão de 0,25 ; 0,5 e 1,0 g/L. A Figura 10 (a) e (b) apresenta a cinética de adsorção em função da quantidade de matéria orgânica adsorvida por massa de adsorvente (mgCOT/g de carvão) e em função da concentração normalizada de adsorvato (C/C_i), respectivamente. Os experimentos foram realizados à 30°C por

aproximadamente 74h para garantir que o equilíbrio tivesse sido alcançado. Os resultados mostram uma alta taxa de adsorção da matéria orgânica no início da reação, o que leva a um decréscimo mais acentuado da relação C/C_i . Quanto maior a quantidade de carvão, mais rápido é alcançado o equilíbrio e maior é a remoção de COT.

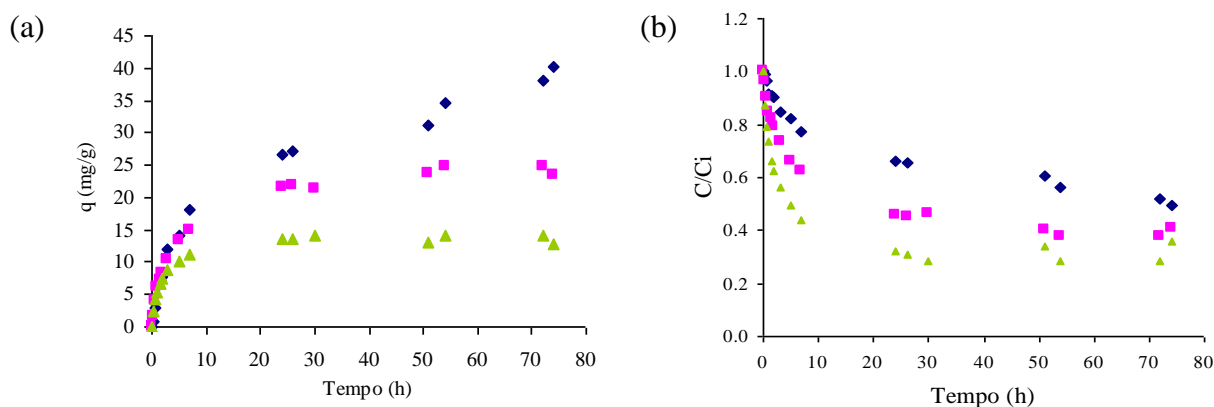


Figura 10 - (a) Efeito da massa de adsorvente sobre a quantidade adsorvida. (b) Influência da concentração normalizada de COT, para diferentes concentrações de CAG. $[COT]_{inicial} = 20\text{mg/L}$; $V = 300\text{mL}$; Agitação: 300rpm; $T = 30^\circ\text{C}$; tempo de contato: 74h. Concentração de carvão: (\blacklozenge) 0.25g/L, (\blacksquare) 0.5g/L e (\blacktriangle) 1.0g/L.

Para a obtenção da isoterma de adsorção, outras três concentrações de carvão de 0,025; 0,05 e 2,0 g/L foram analisadas. 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 CAG com o efluente bruto e são apresentados como pontos experimentais na Figura 11. Com a isoterma de adsorção, os modelos foram ajustados aos dados experimentais utilizando as Equações 1, 2 e 3 e os ajustes são mostrados na Figura 11. As simulações foram realizadas no software Statística 6.0. O modelo de Langmuir-Freundlich foi o de melhor ajuste e os parâmetros estimados são expostos na Tabela 5.

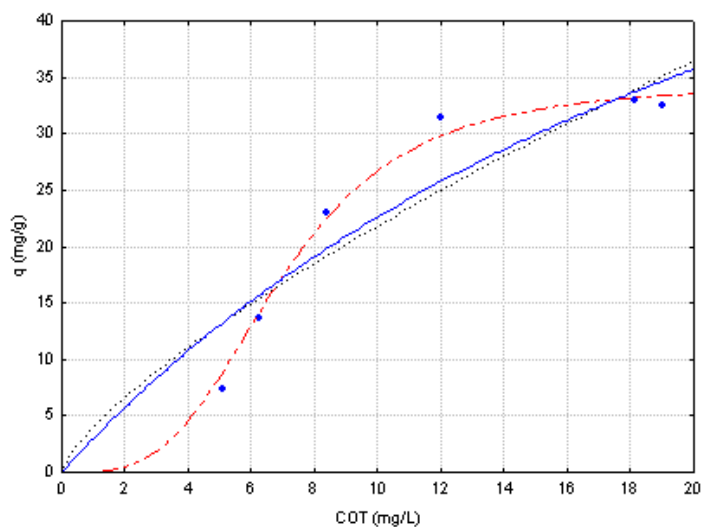


Figura 11 - Ajuste dos modelos de isotermas. (\blacklozenge) Dados experimentais, (—) Modelo de Langmuir, (.....) Modelo de Freundlich e (- - -) Modelo de Langmuir-Freundlich.

Tabela 5 - Parâmetros estimados no 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 partir dos resultados, com o valor estimado de q_{máx} e sabendo que a massa de carvão no filtro CAB foi de 5,5g 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 6.

Tabela 6 - Tempo de saturação do CAG utilizando-se 5,5g de CAG.

Vazão (mL/min)	Tempo de saturação (dias)
0,5	13
1,0	7

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 nos filtros 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 CAB 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.

CONCLUSÕES

O efluente da saída do MBR piloto apresentava concentrações de COT entre 15 e 50 mg/L e os tratamentos estudados buscaram avaliar a redução da concentração de carbono orgânico até o limite requerido para operação no processo posterior de osmose inversa e/ou até produzir uma água dentro dos limites para reúso na refinaria de petróleo.

Os POA promoveram a oxidação da matéria orgânica do permeado do MBR piloto, resultado observado através do decaimento da absorbância a 254nm e das concentrações de COT. O processo de ozonização não foi eficiente na remoção do COT, entretanto quando combinado com radiação

UV, uma melhora na eficiência de remoção de COT foi observada. Os processos H_2O_2/UV (razão molar 1:1 e 1:2) apresentaram baixa remoção de COT, na faixa de 16 a 18% em 30 min de reação. Apesar das baixas eficiências de remoção de COT dos processos de oxidação testados, os efluentes desses processos quando combinados com CAB apresentaram baixas concentrações de COT, mostrando que os POA oxidaram a matéria orgânica, tornando-a mais biodegradável.

Os filtros CAB se mostraram eficientes na remoção de matéria orgânica residual alcançando eficiência média de remoção de COT de 65% após 84 dias de operação, enquanto os filtros CAG (controle) saturaram em 28 dias. Quando o permeado do MBR alimentou diretamente os filtros CAG sem pré-oxidação, uma alta remoção de COT foi observada. No entanto, sem pré-oxidação, os níveis finais de COT no efluente tratado eram de 6 a 13 mg/L e foram superiores aos observados em sistemas $H_2O_2/UV-CAB$.

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.

Baixos valores de COT foram alcançados com o tratamento combinado, com valores menores que 7 mg/L, permitindo o reúso de água. Os resultados obtidos neste trabalho permitiram considerar outras alternativas, como a combinação de filtros CAB + H_2O_2/UV . Uma unidade piloto está sendo montada e seu desempenho poderá ser investigado em tempo real, já que essa combinação é inovadora e pode ser muito eficiente para produzir efluente tratado para reúso.

SUGESTÕES

Para assegurar ainda mais a não formação de biofilme no processo posterior de osmose inversa, sugere-se a inversão da ordem dos processos, onde o efluente de saída do MBR seria, então, levado diretamente ao tratamento em filtros CAB e, posteriormente passaria por um processo de irradiação UV para eliminação de microrganismos remanescentes 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 12.

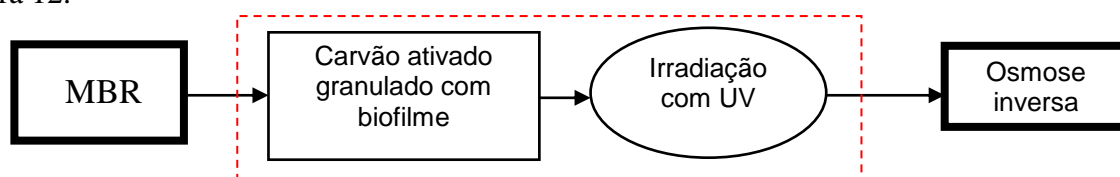


Figura 12 - Proposta para o tratamento do efluente da REGAP, baseado nos resultados deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os sinceros agradecimentos ao suporte financeiro do CNPq e da FAPERJ, aos professores e técnicos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e à PETROBRAS, que disponibilizou o efluente de estudo e proporcionou os ótimos resultados observados, abrindo caminho para estudos mais aprofundados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA and WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21th Ed., New York, USA.

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 and Technology* 35(4), pp. 87-93.

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

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

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* 123(3), pp. 127-137.

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

OENNING JR., A.; PAWLOWSKY, U. (2007). “*Evaluation of advanced technologies for water reuse in mechanical industry*”. *Sanitary Engineering and Environmental* 12(3), pp. 305–316.

SAIEN, J.; NEJATI, H. (2007). “*Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions*”. *Journal of Hazardous Materials* 148(1-2), pp. 491–495.

SIMPSON, D. R.. (2008). “*Biofilm processes in biologically active carbon water purification*”. *Water Research* 42(12), pp. 2839-2848.

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* 99(18), pp. 8674–8678.