PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo Utilizando Microfiltração Submersa Combinada com Carvão Ativado

Carolinne Ragazzi Piombini

Dissertação de Mestrado

Orientadores

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D Sc

Dezembro de 2015

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROFILTRAÇÃO SUBMERSA COMBINADA COM CARVÃO ATIVADO

Carolinne Ragazzi Piombini

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientado por:

_____
Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

_____
Fabiana Valéria da Fonseca, D Sc

Aprovado por:

_____
Fábio Merçon, D Sc

_____
Priscilla Lopes Florido, D Sc

_____
Suely Pereira Freitas, D Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2015

Piombini, Carolinne Ragazzi.

Tratamento de efluente de refinaria de petróleo utilizando microfiltração submersa combinada com carvão ativado/ Carolinne Ragazzi Piombini. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xiii, 99 p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca.

1. Tratamento de efluente. 2. Membranas submersas. 3. Adsorção em carvão ativado. 4. Tese. (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca. I. Título.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que me fortaleceu em todos os momentos e me deu foco para chegar até aqui.
À minha mãe Maria das Graças Ragazzi Piombini e ao meu pai Domingo Savio Piombini pelo apoio, paciência, amor e carinho em aceitar os momentos de nervosismo e sempre estarem prontos a ajudar no que for necessário.
Ao meu irmão Domingo Savio Piombini Júnior pelo carinho e incentivo para que eu chegasse até aqui.
À minha avó Amélia Christo Ragazzi por estar sempre preocupada em manter minha casa limpa.
Ao meu namorado Gabriel da Costa Fernandes Vieira pelo amor, paciência e incentivo nos momentos de nervosismo e por sempre estar ao meu lado nas minhas decisões.

Quem desiste de seus objetivos, por encontrar obstáculos em seu caminho, nunca saberá se, um dia, seria capaz de conquistar seus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À minha família por sempre estar ao meu lado nas escolhas da vida.

Ao apoio financeiro da PETROBRAS através do seu Programa de Formação de Recursos Humanos – PFRH – sob a coordenação geral da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis – ANP – e em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Às minhas queridas orientadoras Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca por sempre estarem dispostas a me atender, mesmo que não tivessem muito tempo, e por terem sido fundamentais na execução deste trabalho.

Aos membros do Laboratório de Tratamento de Água e Reúso de Efluentes na escola de química/UFRJ, por estarem dispostos a ajudar e auxiliar nas atividades necessárias a finalização deste trabalho.

Ao técnico do Laboratório de Processos com Membranas (PAM) da COPPE, Bob por estar sempre pronto em me atender quando ocorria algum problema com o sistema.

A todos que acreditaram e apoiaram na execução deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROFILTRAÇÃO SUBMERSA COMBINADA COM CARVÃO ATIVADO

Carolinne Ragazzi Piombini
Dezembro, 2015

Orientadores: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D Sc
Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D Sc

Este trabalho avaliou o tratamento de efluente de refinaria de petróleo utilizando sistema de membranas submersas combinado com carvão ativado visando adequação do efluente ao processo de eletrodiálise reversa para gerar água de reúso. Inicialmente, foi realizado um estudo de adsorção utilizando-se dois tipos diferentes de carvão ativado a fim de selecionar o que fornecia melhor desempenho na remoção de substâncias orgânicas do efluente. Após a escolha do carvão ativado, foram realizados ensaios de microfiltração em membranas submersas combinado com o carvão ativado, a fim de avaliar se a presença do carvão ativado auxilia o fluxo permeado e as remoções de Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Absorvância em 254 nm (ABS_{254nm}). O carvão ativado foi adicionado diretamente no tanque de membranas submersas em todos os ensaios. Os ensaios foram realizados com uma combinação de faixas granulométricas (1,18-0,037 mm) e concentrações de carvão ativado (1 e 2 g/L). Os resultados de adsorção em carvão ativado mostraram que o carvão Norit 1240W foi o mais eficiente em termos de remoção dos constituintes presentes no efluente e ajustou melhor os dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção proposto. Os resultados de microfiltração submersa combinado com carvão ativado mostraram que o fluxo permeado é reduzido com adição de carvão em pó (1 e 2 g/L), já o carvão granular influenciou as medidas de fluxo somente para concentração de 2 g/L. Porém, o aumento da concentração de carvão (2 g/L), tanto em pó quanto granular, dificulta a permeação. As maiores remoções de COT e ABS_{254nm} ocorreram quando se utilizou carvão em pó nas maiores concentrações. Os resultados de DQO mostraram que, o aumento da concentração carvão ativado não proporcionou diferença de remoção de DQO para o carvão granular. Porém, com a adição de carvão em pó, o aumento da concentração de carvão foi favorável ao aumento de remoção de DQO. O ensaio com concentração de 2 g/L e faixa granulométrica de 0,045-0,037 mm apresentou as maiores remoções em termos de COT, DQO e ABS_{254nm}, além de ter alcançado um resultado de 5 mg/L de COT, que é um requisito da alimentação da eletrodiálise reversa.

Abstract of the Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

OIL REFINERY WASTEWATER TREATMENT USING SUBMERGED MICROFILTRATION MEMBRANE COMBINED WITH ACTIVATED CARBON

Carolinne Ragazzi Piombini
December, 2015

Supervisors: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D Sc
Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D Sc

This study evaluated the treatment of oil refinery wastewater. By using a submerged membrane system combined with activated charcoal to adjust the effluent via reverse electrodialysis reusable water was generated. Two types of charcoal were initially tested to determine which best removed organic matter from the effluent. A series of microfiltration tests were then carried out in the submerged membranes in combination with the better performing activated charcoal to assess if its presence assisted the permeates flow and the removal of TOC, COD and ABS_{254nm}. Activated charcoal was directly added to the tanks with submerged membranes in all assays. Assays were performed with a combination of activated carbon particle sizes (1,18-0,037 mm) and concentrations (1 e 2 g/L). The results of adsorption on activated charcoal showed that charcoal Norit 1240W was most efficient at removing constituents present in the effluent. The data also showed constants with a better fit for the proposed adsorption isotherm. The results of submerged microfiltration combined with activated charcoal showed that the permeate flow was reduced when powdered charcoal was added (concentration 1 and 2 g/L). Granular charcoal influenced flow rates only at 2 g/L. However, increasing the concentration of charcoal (both powdered and granular) decreases permeation. The greatest removal of TOC and ABS_{254nm} occurred whilst using high concentrations of powdered coal. The COD results showed that an increase in activated charcoal concentration did not affect the removal of COD when compared to the granular charcoal. However, when the powdered charcoal was added, the increase in charcoal concentration proved favorable by increasing COD removal. The most removal occurred when using a concentration of 2g/L and particle sizes of 0.045-0.037 mm in terms of COT (reaching 5 mg/L), COD e ABS_{254nm}. Moreover, this assay has reached the power requirements of the electrodialysis.

ÍNDICE

1. Introdução 1
1.1 Objetivo Geral 4
1.2 Objetivo Específico 4
2. Revisão Bibliográfica 5
2.1 Indústria do Petróleo 5
2.1.1 O Petróleo e suas Curiosidades 5
2.1.2 Cadeia Produtiva do Petróleo 8
2.1.3 Consumo de Água na Indústria do Petróleo 11
2.1.4 Geração de Efluentes na Indústria do Petróleo 14
2.1.5 Tratamento de Efluentes na Indústria do Petróleo 17
2.2 Reúso de Efluentes 22
2.2.1 Importância do Reúso na Sociedade 22
2.2.2 Terminologia Relacionada ao Reúso 25
2.2.3 Aplicações do Reúso 26
2.3 Processos de Separação por Membranas 29
2.3.1 Aspectos Gerais dos Processos de Separação por Membranas 29
2.3.2 Transporte Através das Membranas 31
2.3.3 Operação das Membranas dos PSM 36
2.3.4 Declínio do Fluxo de Permeado 39
2.3.5 Métodos para Minimizar Queda do Fluxo de Permeado 41
2.4 Adsorção em Carvão Ativado 43
2.4.1 Fenômeno da Adsorção 43
2.4.2 Características do Carvão Ativado 46
2.4.3 Isotermas de Adsorção 48
2.5 Trabalhos Realizados com Carvão Ativado Combinado com Membranas 52
3. Materiais e Métodos 55
3.1 Origem do Efluente 55
3.2 Caracterização do Efluente 56
3.3 Adsorção em Carvão Ativado 57
3.4 Microfiltração Submersa 58
3.4.1 Descrição do Funcionamento da Permeação 58
3.4.2 Permeabilidade Hidráulica 62

3.4.3 Parâmetros Operacionais 62
3.4.4 Microfiltração e Adsorção Combinados 63
3.5 Testes Estatísticos 64
4. Resultados e Discussão 65
4.1 Caracterização do Efluente 65
4.2 Adsorção em Carvão Ativado 66
4.2.1 Seleção do Carvão Ativado 66
4.3 Microfiltração Submersa: Testes Preliminares 68
4.3.1 Permeabilidade Hidráulica 69
4.3.2 Condições Operacionais do Sistema de Microfiltração Submersa 69
4.4 Microfiltração e Adsorção Combinados 72
4.4.1 Efeito de Granulometria do Carvão Ativado 72
4.4.2 Efeito da Concentração do Carvão Ativado 80
4.4.3 Resumo dos Resultados de Microfiltração Submersa Combinado Carvão Ativado 89
5. Conclusões 90
6. Sugestões 92
7. Referências 93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Edwin Drake ao primeiro poço produtor em 1859 (NEIVA, 1983). 6
Figura 2: Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) em 2012 (ANP, 2013). 7
Figura 3: Participação de países selecionados na capacidade total efetiva de refino em 2012 (ANP, 2013). 10
Figura 4: Esquema ilustrativo de tratamento de efluentes de uma refinaria. (TOUMA, 2013). 18
Figura 5: Distribuição das vazões de retirada e de consumo para diferentes usos: 2006 versus 2010 (ANA, 2013). 23
Figura 6: Representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por uma membrana (adaptado MULDER, 1996). 30
Figura 7: Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas (HABERT et al., 2006). 32
Figura 8: Principais características dos processos que utilizam diferença de pressão como força motriz (HABERT et al., 2006). 33
Figura 9: Valores típicos de fluxo de permeado de solvente puro em função da pressão para MF, UF, NF e OI (HABERT et al., 2006). 34
Figura 10: O transporte molecular através da membrana pode ser descrito por um escoamento através de poros ou mecanismo de solução-difusão (adaptado BAKER, 2004). 35
Figura 11: Esquema dos modos de operação filtração convencional e filtração em escoamento tangencial (HABERT et al., 2006). 36
Figura 12: Representação da variação do fluxo com o tempo causado pelos efeitos de polarização de concentração e "*fouling*" (HABERT et al., 2006). 40
Figura 13: Comportamento do fluxo na microfiltração ao longo do tempo com e sem retrolavagem (HABERT et al., 2006). 43
Figura 14: Aspecto do transporte de constituintes a serem adsorvidos no carvão ativado (adaptado METCALF & EDDY, 2003). 45
Figura 15: Representação dos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos presentes no carvão ativado (adaptado METCALF & EDDY, 2003). 47
Figura 16: Representação da unidade protótipo de reuso da Petrobras (TOUMA, 2013). 56
Figura 17: Fluxograma do processo de microfiltração operando a permeação (Elaboração própria). 59
Figura 18: Fluxograma do processo de microfiltração operando a retrolavagem (Elaboração própria). 60
Figura 19: Fotografia do sistema de microfiltração submersa. 61
Figura 20: Fotografia do módulo de membranas de fibras-ocas 61
Figura 21: Isotermas de Freundlich ajustadas para os experimentos com os carvões Norit e Carbomafra. 66
Figura 22: Resultados do COT removida para os ensaios de adsorção com diferentes concentrações dos carvões Norit 1240W e Carbomafra. 68

Figura 23: Perfis de fluxo ao longo do tempo durante microfiltração a 0,3 bar, na ausência de retrolavagem e aeração comparados com aplicação de ciclo de retrolavagem 8/10 e vazão de ar de 20 L/h. 69
Figura 24: Influência da aeração sobre os perfis de fluxo ao longo do tempo durante microfiltração, nas condições de 0,3 bar e ciclo de retrolavagem 8/10. 70
Figura 25: Resultados de COT ao longo do tempo durante microfiltração para diferentes condições operacionais. 71
Figura 26: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a faixa granulométrica (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) com dosagem de 1 g/L de carvão ativado (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 73
Figura 27: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a faixa granulométrica (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) com dosagem de 2 g/L de carvão ativado (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 74
Figura 28: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) nos resultados de COT, com dosagem de 1 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 75
Figura 29: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) nos resultados de COT, com dosagem de 2 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 76
Figura 30: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) nos resultados de DQO, com dosagem de 1 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 77
Figura 31: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) nos resultados de DQO, com dosagem de 2 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 78
Figura 32: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) nos resultados de ABS_{254nm}, com dosagem de 1 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 79
Figura 33: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) nos resultados de ABS_{254nm}, com dosagem de 2 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem 8/10; 20 L/h de ar). 80
Figura 34: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a dosagem CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm). O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 81
Figura 35: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm). O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 82
Figura 36: Influência da dosagem de CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm) nos resultados de COT. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 83

Figura 37: Influência da dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm) nos resultados de COT. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 84
Figura 38: Influência da dosagem de CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm) nos resultados de DQO. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 85
Figura 39: Influência da dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm) nos resultados de DQO. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10e 20 L/h de ar..... 86
Figura 40: Influência da dosagem de CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm) nos resultados de ABS_{254nm}. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 87
Figura 41: Influência da dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm) nos resultados de ABS_{254nm}. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem 8/10 e 20 L/h de ar. 87
Figura 42: Amostras de permeado tratado com e sem carvão ativado e efluente bruto: (A) permeado tratado com microfiltração submersa e carvão ativado; (B) permeado tratado com microfiltração submersa; (C) efluente bruto..... 88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Unidades de refino e processos de refino [1] 9
Tabela 2: Consumo de água para um conjunto de refinarias europeias. 11
Tabela 3: Procedência da água captada pelo sistema PETROBRAS. 12
Tabela 4: Padrão de qualidade recomendado para água de resfriamento e geração de vapor. 13
Tabela 5: Características dos efluentes gerados pelas refinarias de petróleo. . 15
Tabela 6: Principais poluentes contidos nos efluentes de uma refinaria de acordo com o processo onde são gerados. 16
Tabela 7: Política de reúso em alguns estados brasileiros..... 28
Tabela 8: Características gerais dos processos por membranas. 31
Tabela 9: Comparação entre carvão em pó e granular..... 46
Tabela 10: Dados de origem e fabricação dos carvões ativados em pó usados para a construção das isotermas. 57
Tabela 11: Descrição dos equipamentos para microfiltração submersa. 60
Tabela 12: Valores da concentração e da faixa granulométrica do Norit utilizado nos experimentos com microfiltração submersa. 64
Tabela 13: Resultados da caracterização do efluente utilizado neste trabalho. 65
Tabela 14: Valores das constantes das isotermas de Freundlich com seus respectivos coeficientes de correlação para os dois carvões usados. 67
Tabela 15: Avaliação estatística dos dados das Figuras 26 e 27 com 3 h de filtração. 75
Tabela 16: Percentuais de remoção de DQO para os ensaios realizados. 78
Tabela 17: Avaliação estatística dos dados da Figura 35. 83
Tabela 18: Resumo dos resultados de J/J_0, COT, DQO e ABS_{254nm} de cada ensaio. 89

1. Introdução

A água é um recurso fundamental à manutenção da vida e sempre esteve relacionada à evolução do homem (SCHOR, 2006). Ela está presente em abundância no mundo. Entretanto, 97,5% compõem os mares e dentre os 2,5% restantes, encontrados na forma de água doce, menos de 1% está disponível ao consumo.

A escassez global da água e o poder destrutivo do descarte de efluentes sem tratamento tornam necessária a preservação deste recurso, de maneira que seu uso seja racional e que seu reaproveitamento tenha maior eficiência (SILVA, 2010). Em 2015, o Brasil enfrentou um longo período de baixo nível nos reservatórios de água causado pela falta de chuvas e pela má gestão pública. Vários estados brasileiros presenciaram a falta de água de uma maneira crítica. Neste cenário, a racionalização deste recurso não é suficiente. O reúso ganha relevância por se tratar de uma ação fundamental para reduzir a captação de água.

Promover o reúso de efluentes das indústrias é uma alternativa promissora para reduzir a utilização dos recursos hídricos. Além disso, minimiza a agressão ao meio ambiente causada pela poluição dos efluentes. Por essa razão, há a necessidade de reutilização de efluentes no mundo, não só pela escassez da água, como também pelo elevado custo de abastecimento e pela maior exigência nas legislações, que limitam a descarga de poluentes nos corpos receptores e restringem o volume de descarga (FLORIDO, 2011).

A água é utilizada em diversos setores industriais. Com a descoberta de novos campos de petróleo, haverá consequentemente o aumento do uso da água, trazendo a necessidade de investir em novas tecnologias para o tratamento da água e o reúso (SILVA, 2010). Com isso, cada vez mais haverá necessidade de estudos associados ao tratamento de efluentes nas indústrias de qualquer área.

Nas refinarias de petróleo, são geradas grandes quantidades de efluentes devido ao grande consumo de água nos processos (MARIANO, 2001). Durante estes processos são formadas complexas misturas de substâncias químicas potencialmente poluidoras dos corpos hídricos. Muitos dos compostos presentes nos efluentes das refinarias de petróleo, mesmo quando presentes em concentrações baixas, podem provocar alterações ao meio ambiente (POMBO, 2011). Com o intuito de minimizar os impactos causados por este tipo de efluente, o processo de separação por membranas associados ao carvão ativado pode vir a ser uma alternativa.

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente simples e de fácil operação. São econômicos, práticos e produzem efluentes de ótima qualidade facilitando o reúso industrial (TAY; JEYASEELAN, 1995). Separação com as membranas atuam como barreira seletiva, permitindo a passagem de certos constituintes presentes no efluente e retendo outros que possuam tamanho maior do que seus poros. A corrente líquida que atravessa a membrana é conhecida como permeado e a corrente que é retida é chamada de concentrado (METCALF & EDDY, 2003).

Dentre os processos de separação por membranas, a microfiltração é o sistema que possui baixo custo operacional envolvido no processo (VIGNESWARAN et al., 2007). Outra vantagem é a elevada redução de sólidos suspensos totais e turbidez, em comparação com tratamentos tradicionais (DIALYNAS; DIAMADOPOULOS, 2008). Porém, a microfiltração não possui capacidade de reter material solúvel, como hidrocarbonetos de baixa massa molecular, sendo necessário utilizar outras técnicas para a remoção de certas substâncias (SILVA, 2010). Além disso, as membranas possuem algumas limitações, como por exemplo, o efluente bruto deve ser pré-tratado e a membrana deve ser limpa periodicamente para evitar a diminuição do fluxo devido ao entupimento da membrana (GAI; KIM, 2008).

O carvão ativado é normalmente utilizado como etapa de polimento final em tratamento de águas residuárias que já receberam tratamento biológico (METCALF & EDDY, 2003). Especificamente na refinaria de petróleo, ele proporciona a adsorção de compostos orgânicos dissolvidos presentes no

efluente (FLORIDO, 2011). A adsorção é a concentração de soluto na superfície de um sólido, que neste caso é o carvão ativado. Este fenômeno ocorre quando uma solução entra em contato com a superfície deste sólido, promovendo a transferência das moléculas de soluto da fase líquida para a fase sólida (RAMALHO, 1990).

A eficiência do carvão ativado na remoção de analitos vai depender da sua capacidade de adsorção, que está relacionada à origem, tamanho de poro, atividades químicas superficiais e modo de ativação no processo de fabricação. A capacidade de adsorção pode ser monitorada por parâmetros como carbono orgânico total dissolvido (COT), demanda química de oxigênio (DQO), cor ou fenol presente no efluente (FLORIDO, 2011).

A combinação entre membranas, nas suas mais variadas configurações, e carvão ativado tem sido cada vez mais estudada como um processo de tratamento avançado. Estudos mostram que, além de proporcionar melhor remoção de matéria orgânica, reduz a sobrecarga na superfície da membrana, evitando efeitos de incrustação. Uma vez que o carvão ativado remove os compostos orgânicos dissolvidos, evita a obstrução dos poros da membrana. O papel da membrana é, portanto, reter os sólidos suspensos e o carvão ativado, para que estes não estejam presentes na corrente do permeado (GAI; KIM, 2008).

Porém, a combinação específica entre membranas submersas e carvão ativado tem sido pouco investigada. O mais comum é encontrar trabalhos que avaliem os efeitos do carvão ativado nos sistemas de biorreatores (MBR) e membranas externas. A configuração das membranas submersas apresenta um menor gasto energético e ocupa menos espaço, comparado às outras configurações de membranas.

1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho apresenta como objetivo principal avaliar a eficiência dos sistemas de separação por membranas de microfiltração submersas e adsorção em carvão ativado, quando combinados, no tratamento de efluentes de refinaria, tendo como meta remoção de matéria recalcitrante, para atender os requisitos de entrada do processo de eletrodiálise com a finalidade de obtenção de água de reúso.

1.2 Objetivo Específico

Dentre os objetivos específicos deste trabalho destacam-se:

- Avaliar, dentre os dois carvões ativados em pó, o que apresenta o melhor desempenho na adsorção de compostos orgânicos, a partir de ensaios de isotermas de adsorção;
- Avaliar os efeitos causados pelos parâmetros operacionais sobre o sistema de microfiltração submersa sem adição de carvão ativado;
- Avaliar o efeito do carvão ativado no sistema de microfiltração submersa quanto à remoção de matéria recalcitrante, tornando o fluxo permeado através da membrana mais elevado;
- Avaliar o sistema combinado, a fim de verificar a influência da granulometria e da concentração do carvão ativado sobre os parâmetros de controle como DQO, COT, ABS_{254nm};
- Avaliar a necessidade de realizar limpeza química na membrana, para restaurar sua permeabilidade hidráulica;
- Avaliar entre os ensaios realizados os que forneceram um efluente dentro dos parâmetros exigidos para alimentação no sistema de eletrodiálise (5 mg/L de COT).

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria do Petróleo

2.1.1 O Petróleo e suas Curiosidades

Há registros da utilização do petróleo desde os tempos bíblicos. Segundo a Bíblia, Salomão usou argamassa à base de petróleo para a construção de seu templo. No Mundo Antigo, o betume era empregado na fabricação de cisternas e esgotos, na iluminação das residências e das ruas das cidades egípcias, que era feita com tochas confeccionadas a partir de palha embebida de petróleo (NEIVA, 1983). Enquanto egípcios o usavam para embalsamar os mortos, gregos e romanos o utilizavam para fins bélicos. Já no Novo Mundo, os pré-colombianos decoravam e impermeabilizavam seus materiais cerâmicos (THOMAS, 2004). O petróleo se faz presente e é fundamental na vida do ser humano.

A primeira citação do nome betume, que é um dos termos mais antigos para referenciar o petróleo, parece ter sido feita em De Nature Fossilium, livro IV, G. Agrícola, 1546 (NEIVA, 1983). Mesmo sendo tão remotamente conhecido, sua produção industrial era baixa até o século XIX, quando surgiu a possibilidade de utilizá-lo como substituto do óleo de baleia, usado para iluminação. Isto impulsionou as primeiras tentativas de produção comercial com os farmacêuticos Abraham Pineo Gesner e Jan Józef Ignacy entre 1850 e 1853, que criaram o lampião a querosene e o querosene de iluminação (FARAH, 2012) Edwin Lawrence Drake fez a descoberta de um poço de 21 metros de profundidade perfurado com um sistema de percussão movido a vapor na Pensilvânia, produzindo 2 m^3 por dia de petróleo. Estes fatos iniciaram a era do petróleo (THOMAS, 2004). A Figura 1 apresenta a fotografia do primeiro poço de petróleo perfurado no mundo.

Figura 1: Edwin Drake diante do primeiro poço produtor em 1859 (NEIVA, 1983).

O nome petróleo origina-se do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) (THOMAS, 2004). A ASTM D4175-09a (2009) descrita pela American Society for Testing and Materials, ASTM, define o petróleo da seguinte maneira:

“Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outro elementos”.

Sua principal constituição é uma mistura de hidrocarbonetos, alcançando mais de 90% de sua composição (FARAH, 2012). Outras substâncias aparecem em proporções bem menores como derivados oxigenados, sulfurosos e nitrogenados (NEIVA, 1983). As mais variadas combinações desses elementos originam diferentes tipos de petróleo que podem ser encontrados na natureza (SOUZA, 2010). A origem do reservatório também é um fator que impossibilita uma medida exata de sua composição (MARIANO, 2001).

A teoria mais aceita sobre a origem do petróleo é a decomposição de matéria orgânica oriunda principalmente da microfauna, microflora e plânctons, que teriam sido depositados em grandes quantidades no fundo dos mares (FARAH, 2012). A ação de bactérias e a ausência de oxigênio (NEIVA, 1983)

aliados ao calor e à pressão das camadas proporcionaram a formação dessa mistura tão complexa em milhões de anos (FARAH, 2012).

O óleo cru se acumula ao longo do tempo em locais chamados jazidas. Segundo a ANP (2013), em 2012, as reservas provadas de petróleo no mundo somaram 1,7 trilhão de barris. A região onde se concentra a maior parte destas reservas é o Oriente médio, detendo 807,7 milhões de barris, conforme é apresentado na Figura 2, representando 48,4% do total mundial. Dados da ANP (2013) indicam que o Brasil ocupa a 14ª posição no ranking mundial com um volume de 15,3 milhões de barris.

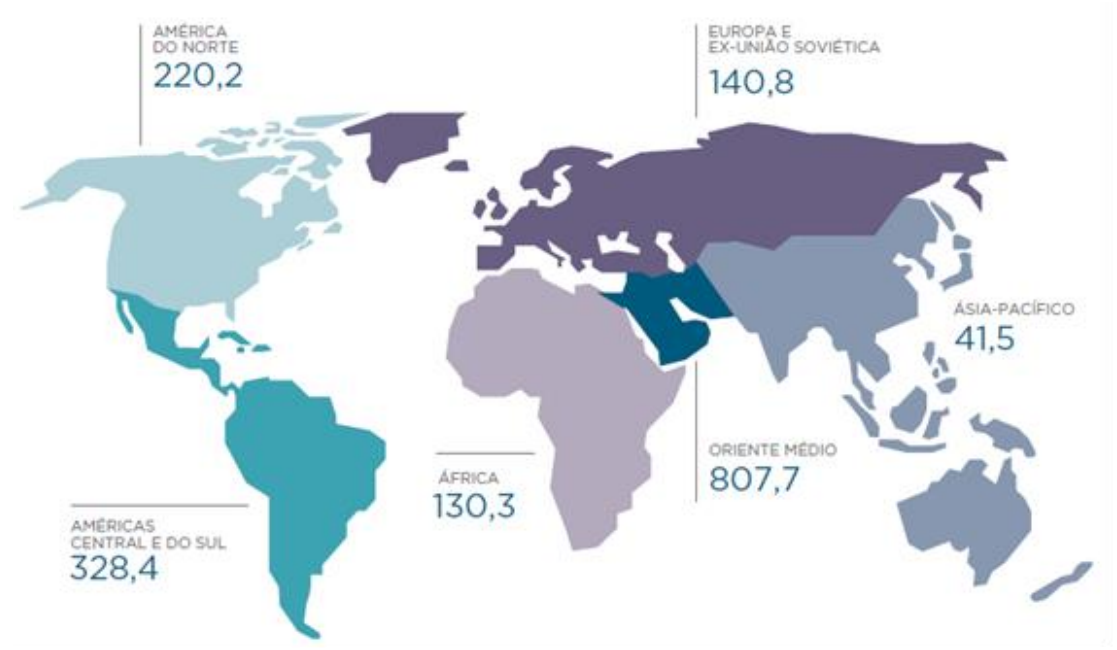


Figura 2: Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) em 2012 (ANP, 2013).

Para se ter uma ideia, a idade da Terra é de aproximadamente 4 bilhões e meio de anos. As jazidas mais antigas possuem 400 milhões de anos e as mais novas 10 milhões (NEIVA, 1983). Mesmo com a descoberta da camada do pré-sal em 2007, que é uma camada de petróleo formada por uma sequência de rochas sedimentares a mais de 100 milhões de anos (GOMBATA, 2015), se o ritmo de consumo do petróleo continuar, o homem

poderá ter gasto, em apenas 2 ou 3 séculos, o que a natureza demorou 400 milhões de anos para formar (NEIVA, 1983).

2.1.2 Cadeia Produtiva do Petróleo

A cadeia produtiva do petróleo abrange sua prospecção, com estudos geológicos e geofísicos para avaliar a existência de um poço produtor perfuração, recuperação, transporte, refino e distribuição (NEIVA, 1983).

O estado bruto do petróleo não oferece muitas aplicações, apenas serve como óleo combustível. Portanto, para que ele seja aproveitado ao máximo, é necessário submetê-lo a diversos processos a fim de obter seus derivados (MARIANO, 2001).

O refino proporciona o mineral bruto passar por uma série de beneficiamentos para a obtenção dos produtos desejados. Promover o refinamento é separar as frações, processá-las e industrializá-las em produtos comercializáveis (NEIVA, 1983).

As características do petróleo definem as etapas de refino necessárias para a obtenção dos derivados desejados (FARAH, 2012). Não existe um processo único de refinação que seja aplicado a todo petróleo (MARIANO, 2001). Qualquer tipo de petróleo pode gerar seus derivados, desde que haja processos adequados. Porém, este fato reflete nos custos de seu processamento (FARAH, 2012). Entretanto, nem todos os produtos são obtidos de forma economicamente viáveis e com qualidade (MARIANO, 2001).

As refinarias possuem três grandes conjuntos de processos, que são separação, conversão e tratamento. Szklo (2005) também considera os processos auxiliares como um conjunto de processos. Os processos de separação são baseados nas propriedades físicas, como ponto de ebulição, e consistem no desmembramento do óleo cru em suas frações. Os processos de conversão transformam as frações em outras de interesse econômico e possuem natureza química, diferentemente dos processos de separação. Os processos de tratamento têm o objetivo de remover os contaminantes

empregando processos físicos e químicos. São chamados de processos de acabamento (MARIANO, 2001; FARAH, 2012). A Tabela 1 apresenta os processos envolvidos em cada conjunto (separação, conversão, tratamento e processos auxiliares).

Tabela 1: Unidades de refino e processos de refino [1].

Separação	Conversão	Tratamento	Processos auxiliares
Destilação atmosférica[2]	Visco-redução	Dessalgação eletroestática	Geração de hidrogênio
Destilação à vácuo	Craqueamento térmico	Tratamento cáustico	Recuperação de enxofre
Estabilização de naftas	Coqueamento retardado	Tratamento Merox	Utilidades
Extração de aromáticos	Craqueamento catalítico	Tratamento Bender	
Desasfaltação a propano	Hidrocraqueamento	Tratamento DEA/MEA	
Desaromatização a furfural	Reforma catalítica	Hidrotratamento	
Desparafinação a solvente	Isomerização catalítica		
Desoleificação a solvente	Alquilação catalítica		
Adsorção de N-parafinas	Polimerização catalítica		

[1] O termo ‘unidades de refino’ significa o mesmo que 'unidades da refinaria’, que são as seguintes: separação, conversão, tratamento e processos auxiliares. O termo ‘processos de refino’ equivale a 'operações de uma refinaria' ou 'unidades de processamento'.

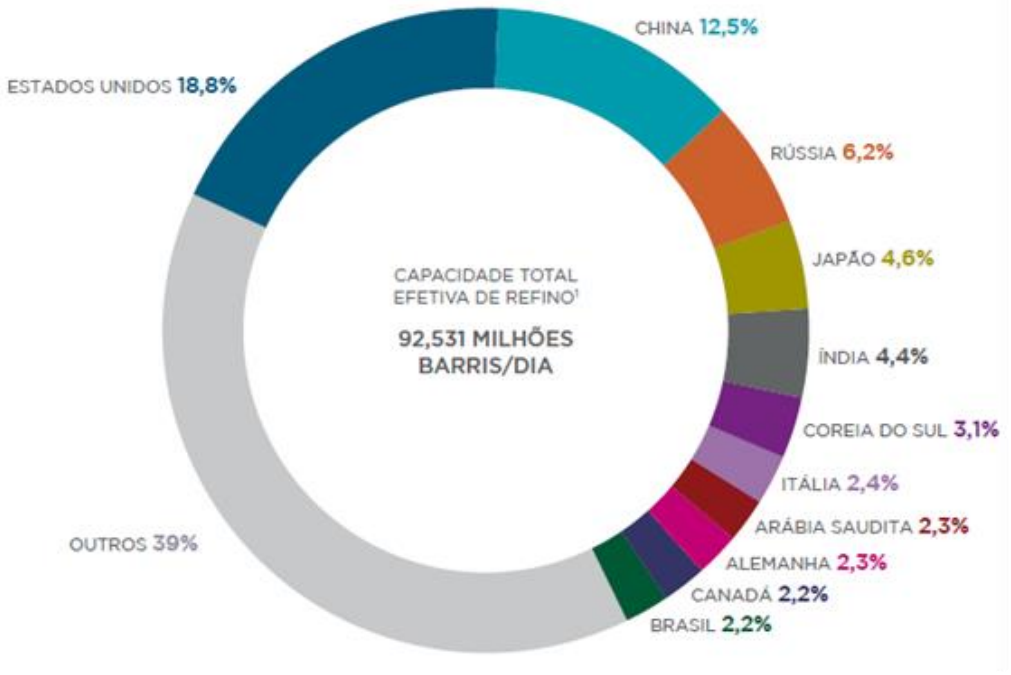
[2] A destilação inicial do petróleo é uma das operações mais importantes de uma refinaria. A sequência destilação atmosférica – destilação a vácuo constitui a base do refino, enquanto processo de separação.

Fonte: SZKLO (2005).

As refinarias são construídas com o objetivo de produção de duas classes de produtos, energéticos e não energéticos. Os produtos energéticos constituem sua maior demanda, devido à necessidade crescente por combustíveis no planeta. Seus exemplos são GLP, gasolina e gás natural. Os produtos não energéticos (parafinas, lubrificantes, solventes, etc) possuem maiores valores agregados comparados aos combustíveis e representam altas rentabilidades para a indústria (MARIANO, 2001; FARAH, 2012).

Segundo a ANP (2013), em 2012, a capacidade efetiva de refino instalada no mundo era de 92,5 milhões de barris por dia. Dados da ANP (2013) ainda mostram que a China se destacou por ampliar sua capacidade

efetiva de refino, com um aumento de 713 milhões de barris por dia, totalizando 11,6 milhões de barris por dia. Porém, os Estados Unidos ainda lideram o ranking, conforme mostra a Figura 3 (ANP, 2013).



[1] Capacidade de destilação atmosférica em barris por calendário-dia.[1]

Figura 3: Participação de países selecionados na capacidade total efetiva de refino em 2012 (ANP, 2013).

O Brasil teve queda de 0,5% da sua capacidade efetiva de refino, finalizando o ano de 2012 com 2 milhões de barris por ano (ANP, 2013).

[1] Barris por dia do calendário: número máximo de barris que podem ser processados durante um período de 24 horas, após descontados os períodos de paradas para manutenções e problemas mecânicos (ANP, 2013).

2.1.3 Consumo de Água na Indústria do Petróleo

Praticamente todo processo de refino requer grandes volumes de água, desde a destilação primária até os tratamentos finais (MARIANO, 2005). A quantidade de água necessária para o refino varia de acordo com a configuração, complexidade, capacidade de reciclagem e localização de cada refinaria (SZKLO et al., 2012). Segundo European Commission (2015), a demanda de água também depende do tipo de sistema de refrigeração empregado na refinaria: fechado, aberto ou semiaberto.

A estimativa de consumo de água pelas refinarias é de 250 a 350 litros de água por barril de óleo bruto processado, que corresponde a 1,6 a 2,2 barris de água por barril de petróleo (SZKLO et al., 2012).

A Tabela 2 apresenta o levantamento do consumo de água para um conjunto de refinarias europeias (EUROPEAN COMMISSION, 2015). Os dados indicam que a maior parte da água é utilizada nos sistemas de refrigeração.

Tabela 2: Consumo de água para um conjunto de refinarias europeias.

	Utilização da água no processo de refino		
	Processos	Alimentação de caldeiras	Sistemas de resfriamento
Número de refinarias	31	31	30
Mínimo ($m^{3/}$ano)	15.000	360.000	54.000
Máximo (m^3/ano)	11.028.626	9.447.040	831.672.535
Média (m^3/ano)	1.681.185	2.462.633	47.760.617

Fonte: Adaptado EUROPEAN COMMISSION (2015).

No Brasil, foram captados 193,6 milhões de m^3 de água doce para as atividades administrativas e operacionais da PETROBRAS em 2013 (PETROBRAS, 2013). A Tabela 3 apresenta o volume de água captado em relação à sua procedência durante os anos de 2011, 2012 e 2013.

Tabela 3: Procedência da água captada pelo sistema PETROBRAS.

Procedência da água captada pelo sistema PETROBRAS						
Fonte	Volume captado (milhões de m^3)			Volume captado (%)		
	2011	2012	2013	2011	2012	2013
Água de superfície	122,5	128,2	122,8	64,1	66,3	63,4
Água subterrânea	39,3	36	30,7	20,3	18,6	15,9
Abastecimento municipal ou por terceiros	29,1	29,2	40,1	15,6	15,1	20,7
Totais	190,9	193,4	193,6	100	100	100

Fonte: PETROBRAS (2013).

A distribuição do consumo de água por atividade na PETROBRAS é de 46% para reposição de água de resfriamento, 26% para água de caldeira, 16% para água potável e serviços e 9% para incêndios (AMORIM, 2005).

A água é principalmente usada no resfriamento. Circuitos de resfriamento fechados podem reduzir a captação de água em mais de 90%, consequentemente reduz a quantidade de efluentes produzidos. Porém, a extensão da recirculação e reúso da água é dependente da disponibilidade de suprimento de água de alta qualidade (MARIANO, 2005). Geralmente, esta água não entra em contato com o óleo, contendo menos contaminantes do que as correntes dos processos (SZKLO et al., 2012).

O segundo principal uso da água é a alimentação das caldeiras. A geração de vapor é utilizada nos processos de retificação com vapor (stripping) e destilação. Este vapor entra em contato direto com as frações de petróleo, resultando em um condensado contaminado (MARIANO, 2005).

Para que a água seja usada com finalidade de resfriamento e geração de vapor, deve atender alguns parâmetros de qualidade fundamentais para o bom funcionamento dos equipamentos. A Tabela 4 mostra os padrões de qualidade da água para que possa ser utilizada no resfriamento e nas caldeiras.

Tabela 4: Padrão de qualidade recomendado para água de resfriamento e geração de vapor.

Parâmetro*	Água de resfriamento	Geração de vapor		
		Caldeira de baixa pressão (< 10 bar)	Caldeira de média pressão (10 a 50 bar)	Caldeira de alta pressão (> 50 bar)
Cloretos	500	+	+	+
Sólidos dissolvidos totais	500	700	500	200
Dureza	650	350	1	0,07
Alcalinidade	350	350	100	40
pH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0
DQO	75	5	5	1
Sólidos suspensos totais	100	10	5	0,5
Turbidez	50	-	-	-
DBO	25	-	-	-
Compostos orgânicos ++	1	1	1	0,5
Nitrogênio amoniacal	1	0,1	0,1	0,1
Fosfato	4	-	-	-
Sílica	50	30	10	0,7
Alumínio	0,1	5	0,1	0,01
Cálcio	50	+	0,4	0,01
Magnésio	0,5	+	0,25	0,01
Bicarbonato	24	170	120	48
Sulfato	200	+	+	+
Cobre	-	0,5	0,05	0,05
Zinco	-	+	0,01	0,01
Substâncias extraídas em tetracloreto de carbono	-	1	1	0,5
Sulfeto de hidrogênio	-	+	+	+
Oxigênio dissolvido	-	2,5	0,007	0,0007

***** Limites recomendados em mg/L, exceto para pH e Turbidez-que são expressos em unidades e UT, respectivamente.
+ Aceito como recebido, caso sejam atendidos outros valores limites
++ Substâncias ativas ao azul de metileno

Fonte: CROOK (1996) apud FIESP/CIESP (2015).

Além das operações de refino que utilizam a água, ainda há perdas de água por evaporação devido à ação dos ventos nas torres de resfriamento e transporte de vapor na atmosfera (POMBO, 2011).

2.1.4 Geração de Efluentes na Indústria do Petróleo

De acordo com dados reportados por Mariano (2005) e Mariano (2001), a definição para os efluentes do processo de refino é qualquer água ou vapor condensado que entra em contato com o óleo, que esteja na forma líquida ou gasosa, podendo conter óleo ou contaminantes químicos. Nesta classificação são incluídas soluções ácidas, soda exausta, águas de lavagem do petróleo cru e dos derivados, água de dessalinização, condensados da retificação a vapor e da destilação, limpeza e regeneração com vapor dos catalisadores de processo.

As correntes de efluentes geradas pelo processo de refino são: água de resfriamento, água de processo, água dos esgotos sanitários e água de chuva (MARIANO, 2001). A água das chuvas pode estar contaminada, dependendo da região de onde foi drenada. Assim a água pluvial é conduzida ao tratamento. Caso não esteja, a água é normalmente descartada. Esses efluentes líquidos são tratados em estações de tratamento de efluentes instaladas na refinaria. Em seguida, são descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores, desde que estejam enquadrados nos parâmetros de descarte.

A geração de efluentes pelas onze refinarias da PETROBRAS é de 0,4 a 1,6 m^3 efluente/ m^3 de óleo refinado na planta (MARIANO, 2005). As refinarias de maior capacidade de refino e as mais recentemente construídas podem apresentar este fator com um menor valor.

Assim como as refinarias são grandes consumidoras de água, também são grandes geradoras de efluentes. As características destes efluentes variam em função do tipo de petróleo, das operações realizadas no refino e a forma de operação desses processos.

A Tabela 5 (MARIANO, 2001) fornece as características dos efluentes gerados pelas refinarias que são normalmente encontradas na literatura. Vale ressaltar que não é possível generalizar as características de tais efluentes, pois cada refinaria possui sua característica, condições de operação distintas,

idade e o tipo de petróleo e tratamento diferenciado, como por exemplo, nitrificação e desnitrificação.

Tabela 5: Características dos efluentes gerados pelas refinarias de petróleo.

Parâmetro	Limite	
	Mínimo	Máximo
Temperatura (^oC)	22	41
pH	6,2	10,6
DBO (mg/L)	17	280
DQO (mg/L)	140	3.340
Sulfetos (mg/L)	0	38
Dureza como $CaCO_3$ (mg/L)	139	510
Alcalinidade como $CaCO_3$ (mg/L)	77	356
Óleos e Graxas (mg/L)	23	200
Fósforo (mg/L)	0	97
$N\text{-}NH_3$ (mg/L como N)	0	120
Cloretos (mg/L)	19	1.080
Sulfatos (mg/L)	0	182

Fonte: MARIANO (2001).

A cada etapa do processo de refino, as características dos efluentes gerados se modificam, tanto quantitativa quanto qualitativamente. Os constituintes dos efluentes com relação aos processos da refinaria onde são gerados estão apresentados na Tabela 6.

Quando os efluentes gerados são dispostos inadequadamente, ou ocorre algum vazamento no processo e até mesmo não são tratados da maneira correta, podem causar consequências graves ao meio ambiente prejudicando o equilíbrio do ecossistema.

Tabela 6: Principais poluentes contidos nos efluentes de uma refinaria de acordo com o processo onde são gerados.

Processo da refinaria	Efluentes gerados
Armazenamento de óleo cru e dos produtos	Água de fundo acumulada durante a estocagem (óleo livre e emulsionado, sólidos em suspensão e lama)
Dessalinização do óleo cru	Óleo livre e emulsionado, amônia, fenóis, sólidos em suspensão e cloreto
Fracionamento	Sulfetos, óleo, cloretos, mercaptans e fenóis
Craqueamento térmico	Óleo, amônia, fenol e sulfetos
Craqueamento catalítico	Águas salinas, óleo, sulfetos, amônia e fenol
Hidrocraqueamento	Sulfetos, fenóis e amônia
Reforma catalítica	Sulfetos, amônia, mercaptans e óleo
Coqueamento	Sulfetos, amônia e sólidos em suspensão
Polimirização	Sulfetos, mercaptans e amônia
Alquilação	Sólidos dissolvidos e em suspensão, sulfetos e ácido sulfúrico ou fluorídrico
Isomerização	Fenóis e outros materiais que demandam oxigênio
Extração por solvente	Fenóis, glicóis e aminas
Desparafinação	Solvente
Hidrotratamento	Sulfetos, amônia e fenóis
Desasfaltação	Sulfetos, óleo e amônia
Processos de adoçamento	Soda cáustica exausta, catalisadores e soluções de tratamento
Hidroacabamento de óleos lubrificantes	Sulfatos, sulfonatos, emulsões estáveis de óleo e água e sólidos em suspensão
Embalagem e mistura	Óleo emulsionado
Geração de hidrogênio	Óleo emulsionado, enxofre e fenóis

Fonte: BARBOSA (2007).

Efluentes de refinaria podem conter elevados valores de DQO e DBO, que são indicadores de presença de matéria orgânica em um líquido. Quanto maior é a quantidade de matéria orgânica no meio, maior é a quantidade de oxigênio necessária para sua degradação. Consequentemente, se há elevada concentração de matéria orgânica, o oxigênio se reduz, afetando a vida aquática. De acordo com Diya'uddeen et al. (2011), os efluentes oriundos de refinarias contêm aromáticos policíclicos, que são tóxicos e tendem a permanecer no ambiente por longo tempo.

A seguir serão apresentadas algumas consequências geradas pelos contaminantes presentes nas refinarias, quando não são adequadamente tratados (Mariano, 2005).

Os sólidos podem estar presentes na forma dissolvida ou em suspensão. Eles podem promover assoreamento dos recursos hídricos, soterramento de animais e ovos de peixes e aumento de turbidez. O aumento da turbidez reduz a entrada de luz no corpo receptor, causando diminuição da atividade fotossintética.

Chumbo, ferro, cádmio e cobre são os metais pesados mais encontrados nos efluentes de refinaria. As consequências destas substâncias são intoxicação dos organismos aquáticos, modificações severas na fauna e na flora aquáticas e redução da população das espécies sobreviventes.

Muitos efluentes possuem pH muito ácido ou muito alcalino. Este fato pode causar corrosão, efeitos negativos sobre a fauna e a flora, prejuízo à utilização desta água na irrigação e influência nos processos de tratamento de água.

Alguns compostos tóxicos como fenóis e mercaptans estão normalmente presentes nos efluentes. Eles são tóxicos à saúde humana e aos organismos. A presença desses compostos em concentrações inferiores às letais provocam danos aos organismos.

Substâncias tensoativas provocam redução da viscosidade da água e da tensão superficial, danos à fauna, espumas, sabor e toxidez.

Além das substâncias presentes nos despejos das refinarias, a elevação da temperatura é um fator que influência a vida do meio aquático. Aumento das reações químicas e biológicas, redução da quantidade de oxigênio dissolvido e diminuição da viscosidade da água, ocasionando afundamento de organismos aquáticos, são consequências da elevação da temperatura.

2.1.5 Tratamento de Efluentes na Indústria do Petróleo

Antes de iniciar os tratamentos dos efluentes de refinaria, é normal empregar sistemas separadores de esgoto a fim de promover a separação entre água de processo, água da chuva drenada, água de refrigeração servida

e esgoto sanitário (MARIANO, 2001). Esta etapa tem como objetivo proporcionar maior economia e maior efetividade ao tratamento dos despejos, já que nem todos efluentes necessitam do mesmo tratamento (MARIANO, 2005).

Os tratamentos são classificados como primário, secundário e terciário ou de polimento (RAMALHO, 1990). Geralmente, esses métodos envolvem a transferência de contaminantes de um meio para outro. Alguns também são caracterizados por ter baixa eficiência e taxa de reação (DIYA'UDDEEN et al., 2011). A Figura 4 apresenta um fluxograma esquemático para o tratamento de efluentes empregado na indústria de petróleo.

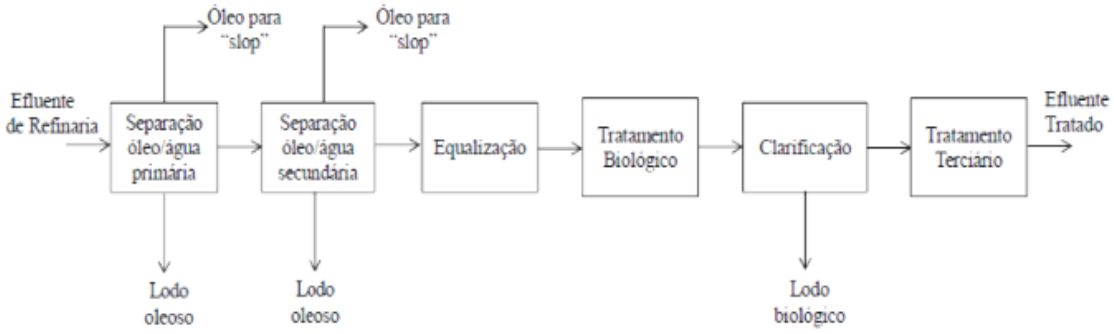


Figura 4: Esquema ilustrativo de tratamento de efluentes de uma refinaria. (TOUMA, 2013).

O tratamento primário é essencial, uma vez que permite a utilização do tratamento secundário com maior eficiência por um tempo prolongado. A presença de sais pode inibir os sistemas biológicos posteriores e coloides podem danificar equipamentos. São removidos significativamente sólidos suspensos, líquidos imiscíveis e sólidos particulado. Nesta etapa empregam-se os separadores gravitacionais, conhecidos como separadores API (DIYA'UDDEEN et al., 2011), processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e os processos de filtração e flotação (TOUMA, 2013).

Os separadores gravitacionais utilizados são os especificados pelo American Petroleum Institute. O óleo livre é flotado por gravidade para a superfície do tanque e as partículas, mais densas que a água, seguem para o fundo do tanque. Este equipamento é baseado na remoção de glóbulos de óleo livre maior do que 0,015 cm (ECKENFELDER, 2000). As correntes de efluentes tratadas neste processo são efluentes de processo e de sistema primário de esgoto das águas oleosas. Porém, as águas de chuva e as águas de resfriamento são frequentemente enviadas a esses separadores, caso estejam contaminadas por óleo (MARIANO, 2005).

Quando o óleo encontra-se emulsionado, é necessário promover a quebra das emulsões para que ele esteja livre e possa ser removido por separadores gravitacionais. Muitas técnicas podem ser empregadas com esta finalidade. No entanto, a quebra da emulsão é um processo complexo e requer estudos laboratoriais ou escala piloto para que se defina o melhor tratamento (ECKENFELDER, 2000). As técnicas mais usualmente empregadas são flotação a ar e reagentes químicos que quebram as emulsões (MARIANO, 2005).

Quando os reagentes químicos são usados para promover a quebra da emulsão, o óleo sobe para a superfície do tanque, mas uma pequena quantidade ainda permanece agregada aos reagentes, sendo posteriormente removida por sedimentação (MARIANO, 2005).

A flotação é um processo que separa sólidos de baixa densidade ou partículas líquidas de uma fase líquida. A separação é realizada introduzindo gás, que geralmente é o ar, na fase líquida, em forma de bolhas. A fase líquida é submetida a um processo de pressurização em uma faixa de 2 a 4 atm (RAMALHO, 1990), com o objetivo de saturar o líquido com ar. Em seguida, o líquido saturado é levado a despressurização até atingir pressão atmosférica. Este processo faz com que pequenas bolhas sejam formadas, se desprendendo do líquido e carreando material particulado e óleo até a superfície do tanque (RAMALHO, 1990).

O processo de coagulação é utilizado para remover sólidos suspensos ou coloides. Como essas partículas se depositam com a ação da gravidade,

não podem ser removidas com tratamentos físicos convencionais (ECKENFELDER, 2000). Partículas coloidais encontradas nos efluentes geralmente apresentam carga superficial negativa. O tamanho dos coloides faz com que as forças atrativas sejam consideravelmente menores do que as forças de repulsão. Sob estas condições, o movimento Browniano mantém as partículas suspensas. Assim, a coagulação desestabiliza os coloides, aumentando a probabilidade de choque e aumento do tamanho das partículas. O processo de floculação ocorre com o aumento do tamanho das partículas como resultado dos choques entre elas. Para tal finalidade são usados sais metálicos como sulfato férrico e de alumínio, polímeros orgânicos como policloreto de alumínio e policloreto férrico (METCALF & EDDY, 2003).

Os tratamentos biológicos que fazem parte dos tratamentos secundários são muito utilizados nas refinarias. Costuma-se empregar lagoas de oxidação, lodos ativados e filtros biológicos (MARIANO, 2005). O tratamento secundário destina-se à remoção de matéria orgânica biodegradável (TOUMA, 2013).

Lagoas de oxidação requerem grandes áreas para sua construção e, quando o terreno é favorável, o custo de sua implantação se torna menor (MARIANO, 2005). As lagoas podem ser classificadas de acordo com a atividade biológica dominante. Nas lagoas facultativas, ocorre variação de atividade aeróbia na superfície, aumentando a quantidade de oxigênio durante o dia, devido à presença de algas fotossintéticas, e diminuindo a noite. O lodo depositado no fundo sofre decomposição anaeróbia, produzindo metano e outros gases. As lagoas aeradas possuem um tempo de retenção, em torno de duas semanas, podendo chegar a 24 h, dependendo da remoção de DBO desejada. O oxigênio é fornecido por difusores ou agitadores mecânicos (ECKENFELDER, 2000).

O processo de lodos ativados consiste em três componentes básicos: reator no qual os microrganismos responsáveis pelo tratamento permanecem suspensos e aerados, separação sólido líquido e sistema de reciclo (METCALF & EDDY, 2003). Os microrganismos presentes no lodo são bactérias unicelulares, fungos, algas, protozoários e rotíferos (RAMALHO, 1990).

Filtros biológicos possuem leito fixo onde há crescimento de lodo com a passagem do efluente. Então, a matéria orgânica é removida pelo filme biológico formado por bactérias sésseis. Eficiência de até 90% pode ser alcançada para alguns efluentes (ECKENFELDER, 2000). Normalmente o efluente é distribuído de forma pulverizada uniforme sobre o leito. O efluente percola de forma descendente através do leito e é recolhido no fundo (RAMALHO, 1990).

O tratamento terciário é destinado a obter uma qualidade de efluente superior ao tratamento secundário e também para o reúso (RAMALHO, 1990). É um tratamento adicional que visa à remoção de contaminantes específicos não removidos nas etapas anteriores. São exemplos desta classe de tratamentos, dentre outras tecnologias, os processos de oxidação química, troca iônica, carvão ativado e membranas (TOUMA, 2013).

A oxidação química é realizada para remover compostos recalcitrantes e tornar o efluente mais biodegradável. A capacidade oxidante de algumas substâncias, como o cloro e o ozônio, faz com que os poluentes sejam convertidos em substâncias menos tóxicas ao meio ambiente (MORORÓ, 2013). Existem também os processos oxidativos avançados que envolvem a geração e aplicação de radical hidroxila, com forte poder oxidante, para destruir compostos que não podem ser oxidados por agentes convencionais como cloro e ozônio. Este tratamento se difere de outros, pois os poluentes podem ser mineralizados completamente em CO_2, água e íons inorgânicos ou formar produtos intermediários mais facilmente biodegradáveis, em vez de serem concentrados ou transferidos de uma fase para outra (METCALF & EDDY, 2003).

Na troca iônica determinadas espécies de íons são deslocadas de um material sólido para dar lugar a íons de espécies diferentes em solução. Podem ser removidos metais pesados, sólidos dissolvidos totais e nitrogênio. Segundo Metcalf & Eddy (2003), esses materiais sólidos são feitos de resinas que podem ser classificadas de cinco formas diferentes: catiônica do tipo ácido forte, catiônica do tipo ácido fraco, aniônica do tipo I base forte, aniônica do tipo II base forte e aniônica do tipo base fraca. Elas são fabricadas por processos

em que o estireno e o divinilbenzeno copolimerizados. O estireno serve de matriz de base e o divinilbenzeno é usado para reticular os polímeros, produzindo uma resina resistente insolúvel (METCALF & EDDY, 2003).

O processo de separação por membranas e a adsorção em carvão ativado serão descritos detalhadamente na seção 2.3 e 2.4.

2.2 Reúso de Efluentes

2.2.1 Importância do Reúso na Sociedade

A água é definida como bem de domínio público, assim como um recurso natural limitado. Ela está presente em 70,8% da cobertura superficial do planeta Terra. De toda quantidade existente, apenas 2,5% ocorre na forma de água doce, em que estão incluídas as geleiras (76%), as águas subterrâneas (22%) e rios e lagos (2%) (WEBER, 2001).

O Brasil detém um terço de toda água doce existente no mundo (WEBER, 2001). Entretanto, cerca de 80% de sua disponibilidade estão concentrados na região hidrográfica Amazônica, onde se encontra o menor contingente populacional (ANA, 2013), enquanto os estados de São Paulo e Rio de Janeiro, que possuem maior densidade demográfica, dispõem apenas 2,1% de água doce, sendo grande parte poluída (SCHOR, 2006).

A escassez da água não é um atributo específica para regiões semi-áridas e áridas. Muitas regiões com este recurso em abundância não têm capacidade de atender as demandas, então sofrem restrições ao consumo, afetando o desenvolvimento econômico e a qualidade de vida (HESPANHOL, 2002).

Diante do contínuo crescimento populacional, da contaminação das águas subterrâneas e superficiais, da distribuição desigual dos recursos hídricos e dos períodos de seca verifica-se a importância em preservar e administrar tal recurso. Neste cenário, a utilização de efluentes altamente

tratados, que são descartados no meio ambiente após passarem pelas plantas de tratamento, tem recebido atenção como recurso renovável (METCALF & EDDY, 2003).

Há setores na sociedade em que a água é fundamental para o contínuo crescimento e manutenção (HESPANHOL, 2002). Assim como as refinarias, visto anteriormente que consomem elevados volumes de água, de acordo com a ANA (2013), os setores agrícola, industrial, urbano, animal e rural também necessitam de água tratada para se desenvolver.

Na Figura 5 ilustra-se a distribuição e a variação/evolução das demandas consuntivas do país observadas em 2006 e 2010.

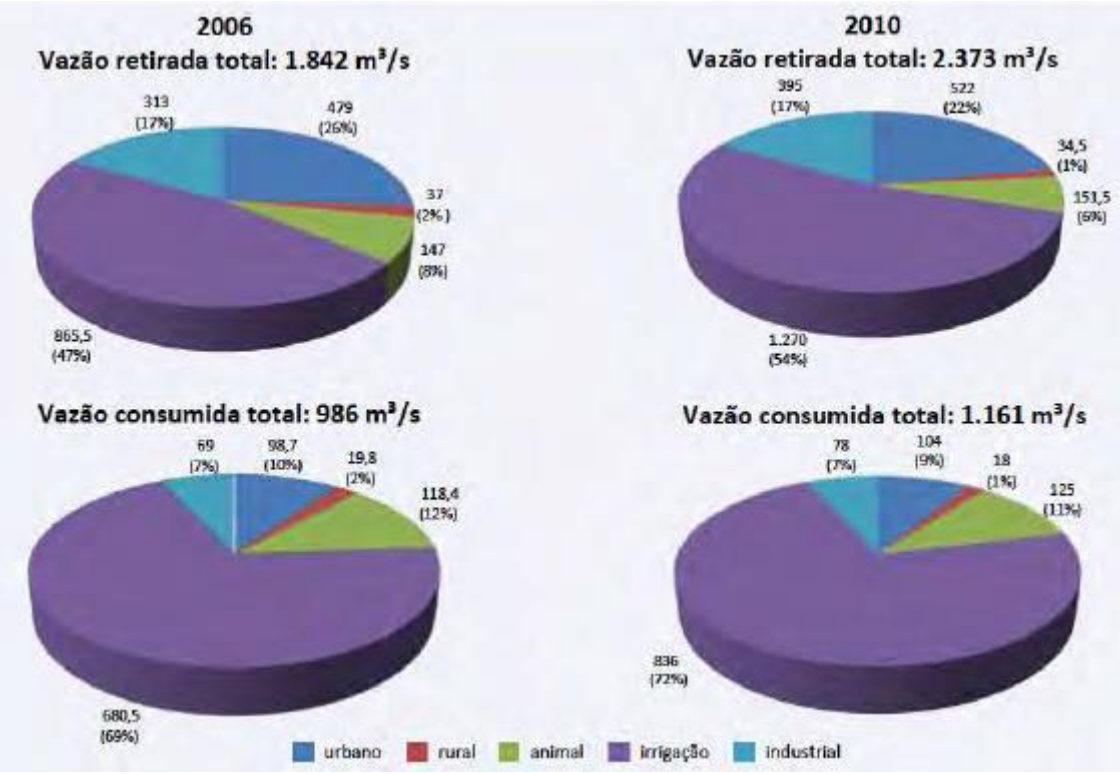


Figura 5: Distribuição das vazões de retirada e de consumo de água para diferentes usos: 2006 versus 2010 (ANA, 2013).

Observa-se o aumento de aproximadamente 29% da retirada total de água do país. Isto ocorreu, principalmente, devido à vazão de retirada para fins

de irrigação que passou de 866 m^3/s (47% do total) para 1.270 m^3/s (54% do total) (ANA, 2013).

Segundo o Manual de Conservação e Reúso de Água para a Indústria (FIESP/CIESP, 2015), existem alguns benefícios que são adquiridos ao se promover práticas de reúso:

Benefícios ambientais:

• Redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d´água, possibilitando melhorar a qualidade das águas interiores das regiões mais industrializadas do Estado de São Paulo;

• Redução da captação de águas superficiais e subterrâneas, possibilitando uma situação ecológica mais equilibrada;

• Aumento da disponibilidade de água para usos mais exigentes, como abastecimento público, hospitalar, etc.

Benefícios econômicos:

• Conformidade ambiental em relação a padrões e normas ambientais estabelecidos, possibilitando melhor inserção dos produtos brasileiros nos mercados internacionais;

• Mudanças nos padrões de produção e consumo;

• Redução dos custos de produção;

• Aumento da competitividade do setor;

• Habilitação para receber incentivos e coeficientes redutores dos fatores da cobrança pelo uso da água.

Benefícios sociais:

• Ampliação da oportunidade de negócios para as empresas fornecedoras de serviços e equipamentos, e em toda a cadeia produtiva;

• Ampliação na geração de empregos diretos e indiretos;

• Melhoria da imagem do setor produtivo junto à sociedade, com reconhecimento de empresas socialmente responsáveis.

2.2.2 Terminologia Relacionada ao Reúso

A terminologia associada ao tratamento de águas residuárias e ao reúso varia de uma forma global. Em nível nacional, o Manual de Conservação e Reúso de Água para o Setor Industrial propõe algumas definições. Para tanto, seguem algumas delas:

- Água de reúso: é a água residuária que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização;
- Água residuária: é o esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não;
- Água de qualidade inferior: águas não caracterizadas como água residuária, inadequadas para usos mais exigentes;
- Esgoto ou efluente doméstico: despejo líquido resultante do uso da água para preparação de alimentos, operações de lavagem e para satisfação de necessidades higiênicas e fisiológicas;
- Esgoto ou efluente industrial: despejo líquido resultante da atividade industrial;
- Reúso: uso de água residuária ou água de qualidade inferior tratados ou não;
- Reúso indireto de água: uso de água residuária ou água de qualidade inferior, em sua forma diluída, após lançamento em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos;
- Reúso direto de água: é o uso planejado de água de reúso, conduzido ao local de utilização, sem lançamento ou diluição prévia em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos;
- Reúso em cascata: uso de efluente industrial originado em um determinado processo que é diretamente utilizado em um processo subseqüente;

- Reúso de efluentes tratados: é a utilização de efluentes que foram submetidos a tratamento;
- Reúso de efluentes após tratamento adicional: alternativa de reúso direto de efluentes tratados que necessitam de sistemas complementares de tratamento para reduzir a concentração de algum contaminante específico;
- Reúso de efluentes não tratados: utilização de efluentes não submetidos a tratamento, mas enquadrados qualitativamente para a finalidade ou processo a que se destina;
- Reúso macro externo: reúso de efluentes provenientes de estações de tratamento administradas por concessionárias ou de outra indústria;
- Reúso macro interno: uso interno de efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades realizadas na própria indústria;
- Reúso parcial de efluentes: uso de parte da vazão da água residuária ou água de qualidade inferior diluída com água de padrão superior, visando atender o balanço de massa do processo;
- Segregação de efluentes: separação de efluentes segundo suas características físicas, químicas e biológicas, visando uma melhor eficácia de seus tratamentos, uma vez que condições propícias à remoção de uma substância podem ser desfavoráveis à remoção de outra.

2.2.3 Aplicações do Reúso

Devido aos custos de tratamento, danos causados à saúde e preocupações com segurança, as aplicações do reúso têm sido utilizadas principalmente a usos não potáveis (METCALF & EDDY, 2003).

Neste contexto, são apresentadas as principais categorias de reúso de águas: agricultura, paisagens, indústria, recarga de águas subterrâneas, usos urbanos não potáveis e potáveis.

A maior demanda de reúso é na agricultura. Esta categoria oferece oportunidades futuras significativas para a reutilização da água (METCALF & EDDY, 2003). Segundo Hespanhol (2002), este setor depende do suprimento de água de maneira que a produção de alimentos só será mantida com desenvolvimento de novas fontes e gestão adequada dos recursos hídricos.

A segunda maior utilização da água de reúso é para irrigação de parques e jardins públicos, centros esportivos, campos de futebol, quadras de golfe, jardins de escolas e universidades, gramados, árvores e arbustos decorativos ao longo de avenidas e rodovia. Muitos projetos envolvem a utilização de dois sistemas, água potável e água de reúso (METCALF & EDDY, 2003). Porém os custos devem ser avaliados em relação à conservação de água potável (HESPANHOL, 2002).

A terceira categoria é a atividade industrial, principalmente para resfriamento e processos. A água de reúso pode ser usada predominantemente nas torres de resfriamento, pois é um dos locais onde mais se consomem água nas indústrias. É necessário ter boa qualidade e, para isso, muitas vezes requer tratamento além do secundário (METCALF & EDDY, 2003).

Dependendo do ramo de atividade e da capacidade de produção em uma indústria, a quantidade e a qualidade da água necessária ao desenvolvimento das diversas atividades podem variar. O ramo de atividade da indústria define as características da qualidade da água, ressaltando-se que em uma mesma indústria podem ser utilizadas águas com diferentes níveis de qualidade. Entretanto, o porte da indústria determina a quantidade necessária para cada uso (FIESP/CIESP, 2015).

Aquíferos subterrâneos são, em níveis diversos, realimentados através de zonas ou áreas de recarga, ou diretamente, através de irrigação ou precipitações, o que, eventualmente, pode resultar em poluição de suas águas. A finalidade é proporcionar tratamento adicional de efluentes; aumentar a disponibilidade de água em aquíferos potáveis e não potáveis; proporcionar reservatórios de água para uso futuro (HESPANHOL, 2002).

Por último, reúso para fins não potáveis incluem proteção contra incêndio, descargas de banheiros e ar condicionado. O reúso para fins potáveis pode ser executado com a mistura da água de reúso em reservatórios de abastecimento de água. Esta categoria é menos praticada (METCALF & EDDY, 2003).

Segundo Schor (2006), não há uma qualidade pré-estabelecida para a água de reúso industrial, não existindo, portanto, uma tecnologia ideal para tanto. Porém existem diversas operações unitárias de tratamento, cada uma com a sua vantagem técnica e econômica. De acordo com a ABES (2013), existem apenas duas normas que tratam o reúso no Brasil: Resolução CNRH nº 54/2005 e a Norma NBR 13969/1997. Porém, essas normas não apresentam padrões de qualidade para cada prática de reúso.

Em âmbito estadual, algumas iniciativas são sugeridas, desde que atenda as disposições e diretrizes das normas federais (BARBOSA, 2007). Seguem, na Tabela 7, algumas leis apresentadas por alguns estados brasileiros para a realização da prática de reúso.

Tabela 7: Política de reúso em alguns estados brasileiros.

Estado	Lei	Ementa
Rio de Janeiro	4956/2006	Obrigatoriedade de instalação de unidade de tratamento de águas servidas para serem aproveitadas em esgotamento sanitário.
Brasília	2.978/2003	Dispõe sobre a obrigatoriedade de instalação de recarga artificial de aquíferos nas propriedades rurais e lotes em condomínios atendidos por poços tubulares para abastecimento de água.
São Paulo	13.309/2002	Dispõe sobre o reúso de água não potável e dá outras providências.
Florianópolis	8080/2009	Institui programa municipal de conservação, uso racional e reúso da água em edificações e dá outras providências.

Fonte: Elaboração própria, baseado em notas de aula de reúso do mestrado.

O nível de tratamento de água necessário para qualquer projeto de reúso depende da utilização final ou do local de descarga. Para muitos usos da água recuperada, a qualidade adequada pode ser alcançada por meio de tratamentos convencionais como processos biológicos, filtração e desinfecção. Entretanto, com a perspectiva de aumento do uso humano, tratamentos avançados, além do secundário, podem ser necessários (EPA, 2012).

2.3 Processos de Separação por Membranas

2.3.1 Aspectos Gerais dos Processos de Separação por Membranas

As membranas ganharam um papel importante no ramo da química, sendo empregadas em diversas áreas. Sua aplicação em escala industrial foi possível com o desenvolvimento do processo Loeb–Sourirajan em 1960 (BAKER, 2004), realizado com superfície seletiva mais espessa e permeável, com alto fluxo por meio de osmose inversa anisotrópica. Uma mudança significativa no estado da tecnologia de membranas ocorreu no período entre 1960 e 1980. Baseado na técnica de Loeb–Sourirajan, outros processos de formação de membranas, incluindo polimerização interfacial e multicamadas de moldagem compósito e de revestimento, foram desenvolvidos para melhorar seu desempenho. Assim, métodos de empacotamento em módulos do tipo placa-quadro, espiral, tubulares, capilares e fibras-ocas aumentaram a estabilidade de tal processo (BAKER, 2004).

A definição mais geral atribuída é a de barreira seletiva entre duas fases. A membrana possui habilidade de transportar um componente mais facilmente do que outro, devido às propriedades físicas e/ou químicas entre a membrana e os componentes que a permeiam. A Figura 6 mostra a representação do transporte nas membranas. O transporte de moléculas ocorre como resultado de uma força motriz que atua na corrente de alimentação (MULDER, 1996).

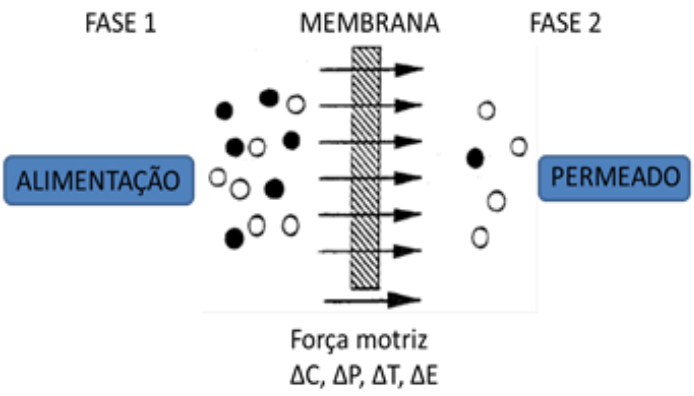


Figura 6: Representação esquemática de um sistema de duas fases separadas por uma membrana (adaptado MULDER, 1996).

Essas barreiras físicas podem ser feitas a partir de um grande número de materiais diferentes. Elas podem ser naturais ou sintéticas. As células vivas são constituídas por membranas naturais que têm a função de individualizar as células. As sintéticas são divididas em membranas orgânicas (polímeros) ou inorgânicas, sendo a orgânica a classe mais importante. A escolha de um determinado polímero como material ocorre devido às suas propriedades estruturais (MULDER, 1996). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e facilidade de limpeza, porém são mais caras do que as poliméricas (HABERT et al., 2006).

A menor unidade de área em que a membrana pode ser embalada é chamada módulo. Os modelos dos módulos se apresentam em duas configurações distintas, planas e tubulares. Exemplos de configuração plana são os módulos placa-quadro e espiral, enquanto as tubulares são capilares e fibras-ocas (METCALF E EDDY, 2003). Os principais aspectos a serem considerados na seleção da geometria adequada são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada (HABERT et al., 2006). Os modelos tubulares reduzem a área ocupada e são de maior interesse para instalações industriais. A Tabela 8 mostra as características dos processos de separação por membranas.

Tabela 8: Características gerais dos processos por membranas.

Processo de membranas	Força motriz	Mecanismo de separação típico	Estrutura operacional (tamanho do poro)	Faixa de operação típica (µm)	Descrição do permeado	Constituintes típicos removidos
Microfiltração	Diferença de pressão hidrostática	Peneiramento	Macroporos (> 50nm)	0,08-2,0	Água e sólidos dissolvidos	SST, turbidez, protozoários, algumas bactérias e vírus
Ultrafiltração	Diferença de pressão hidrostática	Peneiramento	Mesoporos (2-50nm)	0,005-0,2	Água e moléculas pequenas	Macromoléculas, colóides, a maioria das bactérias, alguns vírus e proteínas
Nanofiltração	Diferença de pressão hidrostática	Peneiramento, difusão e exclusão	Microporos (< 2nm)	0,001-0,01	Água e moléculas pequenas, íons	Moléculas pequenas, dureza e vírus
Osmose Inversa	Diferença de pressão hidrostática	Difusão e exclusão	Densa (< 2nm)	0,0001-0,001	Água, moléculas muito pequenas, íons solúveis	Muitas moléculas pequenas, cor, dureza, sulfatos, nitratos, sódio e outros íons
Diálise	Diferença de concentração	Difusão	Mesoporos (2-50nm)	-	Água e moléculas pequenas	Macromoléculas, colóides, bactérias, alguns vírus e proteínas
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Troca iônica com membrana seletiva	Densa (< 2nm)	-	Água e íons	Sais ionizados

Fonte: Adaptado METCALF E EDDY (2003).

Os PSM têm sido utilizados nos mais diversos setores de atividade na indústria química. Especificamente no tratamento de águas são empregadas para dessalinização, eliminação de traços de orgânicos, tratamento de esgotos municipais, desmineralização de águas para caldeiras e água ultrapura para indústria eletrônica (HABERT et al., 2006).

2.3.2 Transporte Através das Membranas

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, elas podem ser divididas em duas categorias: densas ou porosas. O transporte dos componentes através das membranas densas envolve uma etapa de dissolução e outra de difusão. Já nas membranas porosas, o transporte dos

constituintes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, preenchendo os poros da membrana (HABERT et al., 2006).

Segundo Baker (2004), as membranas podem ser molecularmente homogêneas, isto é, com composição e estrutura uniformes ou podem ser química e fisicamente heterogêneas, por exemplo, contendo poros e fissuras com dimensões diferentes.

A partir desta avaliação, elas ainda são classificadas da seguinte forma, conforme descrito por Habert et al. (2006):

- Membranas isotrópicas – o tamanho dos poros ao longo da seção transversal possui uma densidade média, ou seja, não varia ao longo da seção transversal;
- Membranas anisotrópicas – ocorre redução no tamanho de poros ao longo da seção transversal.

A Figura 7 mostra um esquema que diferencia a estrutura das membranas de acordo com sua classificação.

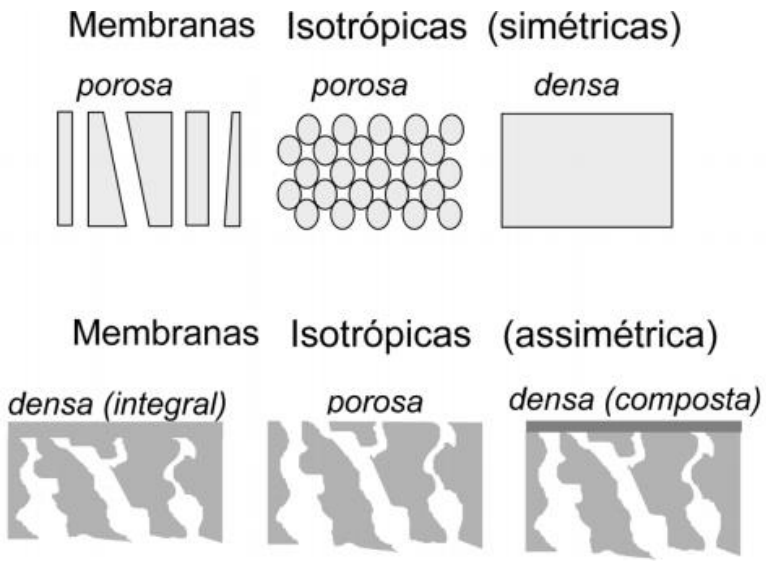


Figura 7: Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas (HABERT et al., 2006).

O transporte através da membrana ocorre com a aplicação de uma força motriz. A força motriz pode surgir em forma de diferença de pressão, concentração, temperatura ou potencial químico (MULDER, 1996).

Os processos de separação por membranas, que utilizam a diferença de pressão como força motriz, são conhecidos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) osmose inversa (OI). A Figura 8 ilustra exemplos de espécies retidas nos diferentes processos, bem como suas dimensões (HABERT et al., 2006).

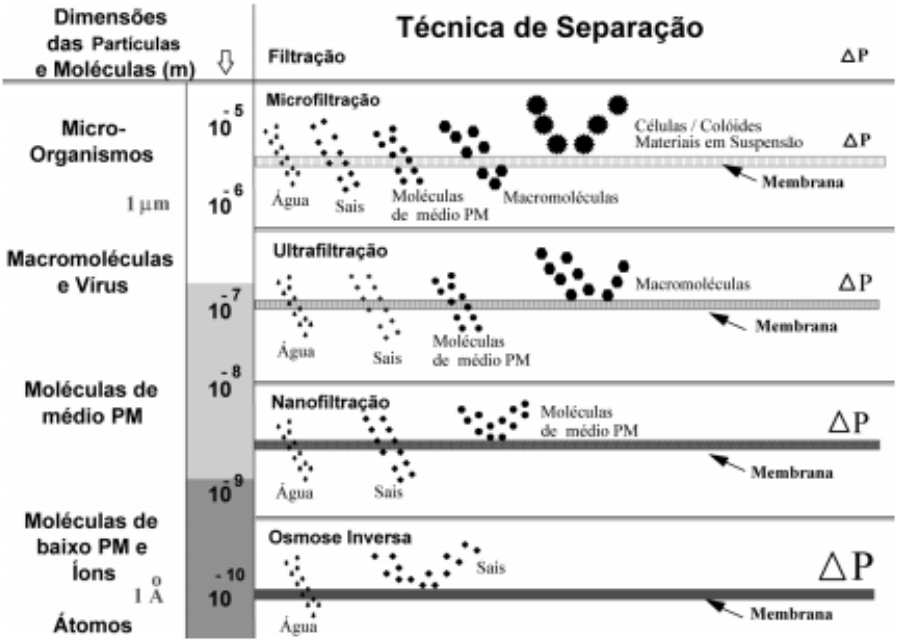


Figura 8: Principais características dos processos que utilizam diferença de pressão como força motriz (HABERT et al., 2006).

O desempenho de tais processos pode ser caracterizado de acordo com dois parâmetros: fluxo de permeado e rejeição do permeado (SINCERO e SINCERO, 2003).

O fluxo de permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão:

$$J = A.\nabla P \qquad Equação\ 1$$

onde, J representa o fluxo, A é uma constante de proporcionalidade que depende e ∇P é o gradiente de pressão através da membrana. O parâmetro A pode apresentar uma forte dependência com as condições operacionais do sistema e com as propriedades da membrana (HABERT et al., 2006). O fluxo é função da espessura da membrana, da composição química da alimentação, da porosidade, do tempo de operação e da pressão através da membrana. Na prática, o fluxo pode ser obtido por meio da relação entre a vazão do permeado e a área da membrana (SINCERO e SINCERO, 2003).

A Figura 9 apresenta valores típicos de fluxo de permeado de solvente puro (água) em função da pressão para membranas de diferentes características. No caso de solvente puro, admite-se que a membrana seja inerte ao solvente e que ela não deforma pela ação da pressão. Assim, o fluxo permeado apresenta uma dependência linear com a pressão. O coeficiente angular da reta é definido como permeabilidade hidráulica à água. Este parâmetro pode ser entendido como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece a passagem de um dado solvente (HABERT et al., 2006).

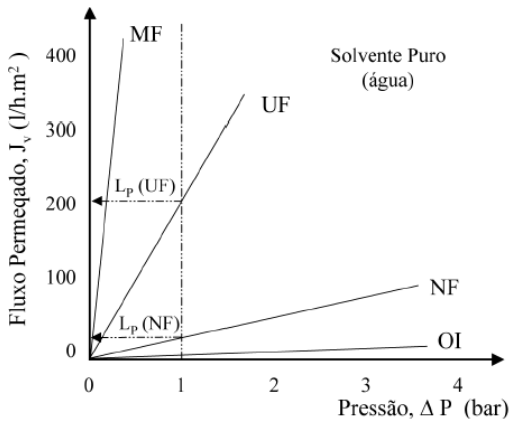


Figura 9: Valores típicos de fluxo de permeado de solvente puro em função da pressão para MF, UF, NF e OI (HABERT et al., 2006).

Segundo Sincero e Sincero (2003), a qualidade do produto, por sua vez, é uma função da capacidade de rejeição da membrana. O coeficiente de rejeição da membrana pode ser definido como:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right).100 \qquad Equação\ 2$$

onde, R é o coeficiente de rejeição, Cp é a concentração de solutos na corrente de permeado e Ca é a concentração de solutos na corrente de alimentação.

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (HABERT et al., 2006).

A propriedade mais importante das membranas é a habilidade de retenção de substâncias. A Figura 10 mostra dois modelos distintos usados para descrever mecanismos de permeação.

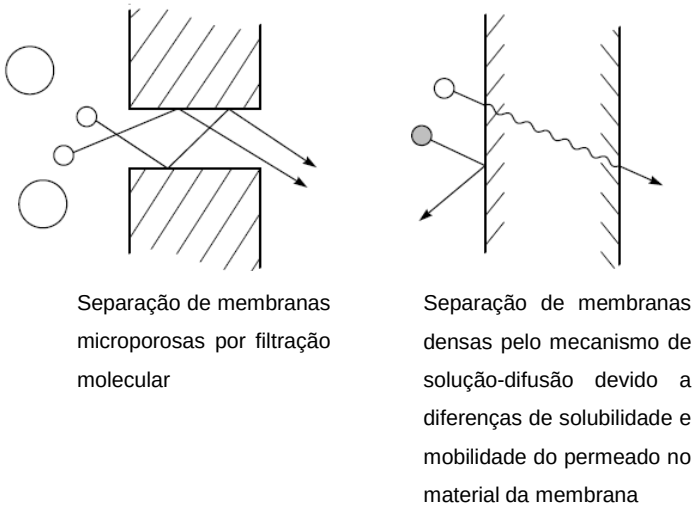


Figura 10: O transporte molecular através da membrana pode ser descrito por um escoamento através de poros ou mecanismo de solução-difusão (adaptado BAKER, 2004).

Esses modelos serão descritos, a seguir, de acordo com Baker (2004). No modelo de solução-difusão, que diz respeito às membranas densas, os permeantes se dissolvem na interface da membrana, em seguida, se difundem através da membrana para o local de baixo gradiente de concentração. Os constituintes são separados devido à diferença de solubilidade no material da membrana e diferença nas taxas as quais se difundem através da membrana. Este método se aplica a osmose inversa, pervaporação e permeação em gás. Outro modelo é o de escoamento pelos poros, que se aplica às membranas porosas, em que os permeantes são transportados por gradiente de pressão em fluxo convectivo através dos poros. A separação ocorre devido à diferença de tamanho. Este método se aplica a membranas MF e UF com relação à separação promovida. Porém, não descreve bem a estrutura do poro e o mecanismo de separação (BAKER, 2004).

2.3.3 Operação das Membranas dos PSM

O processo de separação por membranas pode ser operado de maneira tradicional do tipo filtração frontal, como também com escoamento tangencial. A Figura 11 ilustra os dois tipos de operação.

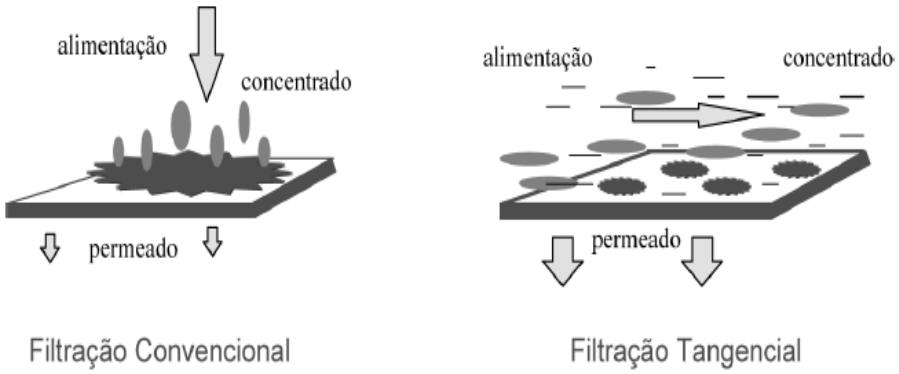


Figura 11: Esquema dos modos de operação filtração convencional e filtração em escoamento tangencial (HABERT et al., 2006).

Na filtração convencional, o permeado atravessa a membrana e os sólidos ficam retidos, gerando acúmulo na interface na membrana. Este processo provoca aumento de concentração de solutos ao longo do tempo. No caso da MF, se comparado com a filtração clássica, este acúmulo pode ser traduzido com uma torta de filtração. O aumento da concentração de sólidos na superfície pode causar resistência à transferência de massa do solvente (HABERT et al., 2006).

Na filtração de escoamento tangencial, o líquido escoa paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado atravessa a membrana. Neste modo de operação, o acúmulo de sólidos é reduzido, tornando facilitada a operação do sistema em condições de regime estabelecido de transferência de massa (HABERT et al., 2006).

A operação em modo convencional é descrita pelas seguintes equações (METCALF & EDDY, 2003):

$$P_{tm} = \left[\frac{P_f + P_c}{2}\right] - P_p \qquad Equação\ 3$$

onde P_{tm} = pressão transmembrana, bar

P_f = pressão de entrada da corrente de alimentação, bar

Pc = pressão da corrente de concentrado, bar

P_p = pressão da corrente de permeado, bar

A queda da pressão global através do módulo é dada por:

$$P = P_f - P_p \qquad Equação\ 4$$

onde P = perda de carga, bar

P_f e P_p foram definidos acima

Para a operação em escoamento tangencial, a pressão transmembrana é definida pela seguinte equação:

$$P_{tm} = P_f - P_p \qquad Equação\ 5$$

onde P_{tm} = pressão transmembrana, bar

P_f e P_p foram definidos acima

O fluxo total de permeado a partir de um sistema de membrana é dado por:

$$J = \frac{Q_p}{A} \qquad Equação\ 6$$

onde J = fluxo de permeado, $L/m^2.h$

Q_p = vazão de permeado, L/h

A = área da membrana, m^2

O fluxo de permeado é função da qualidade da corrente de alimentação, do grau de pré-tratamento, características da membrana e dos parâmetros operacionais. Portanto, o rendimento do módulo é definido como:

$$Y(\%) = 100.\frac{J_p}{J_a} \qquad Equação\ 7$$

onde Y = rendimento do módulo

Jp = fluxo de permeado, $L/m^2.h$

Ja = fluxo de alimentação, $L/m^2.h$

Para a operação das membranas, são necessários alguns elementos básicos, além do módulo. Uma bomba é usada para pressurizar a corrente de alimentação e promover a circulação do líquido dentro do módulo, uma válvula

é usada para controlar a pressão da alimentação, o permeado é recolhido à pressão atmosférica (METCALF & EDDY, 2003).

Além disso, os sistemas de MF e UF podem ser operados por dois tipos de configurações distintas. Na primeira, as membranas são acondicionadas em vasos de pressão e a alimentação circula pelo módulo mantendo uma diferença de pressão entre a alimentação e o permeado. Na segunda, os módulos são mantidos submersos no tanque de alimentação. Neste tipo de operação, uma bomba de sucção aplica uma pressão negativa na corrente de permeado, gerando vácuo, de modo que o efluente seja sugado do tanque de alimentação, mantendo pressão atmosférica no tanque de alimentação (BARBOSA, 2011; MORORÓ, 2013). A aplicação de aeração é fundamental para reduzir a deposição de partículas sobre a superfície da membrana por efeito de lavagem do ar (SHANMUGANATHAN et al., 2015). As fibras-ocas e placas planas são os módulos tipicamente empregados. Pressão de operação muito baixa, economia de energia, altas concentrações de sólidos na alimentação e possibilidade de operar de forma contínua, sem interrupções são algumas vantagens deste tipo de configuração (PEIG, 2010).

2.3.4 Declínio do Fluxo de Permeado

A pressão necessária para manter o fluxo através da membrana aumenta conforme há deposição de materiais na superfície da membrana. Quando a resistência através da membrana excede as capacidades de pressão das bombas de alimentação, o líquido deixa de fluir através das membranas com os valores de fluxo de permeado medidos anteriormente (HOWE, et al., 2012), provocando a queda do fluxo permeado. Este comportamento se deve principalmente aos efeitos de polarização de concentração e "*fouling*" (MULDER, 1996).

O efeito de polarização de concentração provoca queda imediata no fluxo, pois é causada pela formação de uma camada de solutos retidos na superfície da membrana. A camada formada age como uma barreira secundária, reduzindo o fluxo. Esta primeira queda é determinada pela

composição da solução de alimentação e pela hidrodinâmica do fluido (BAKER, 2004). A Figura 12 mostra a queda do fluxo provocada pelo efeito da polarização de concentração. No caso da filtração tipo frontal, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto na região próxima a membrana e o processo será transiente. Caso o sistema seja operado em escoamento tangencial, é possível obter um equilíbrio entre quantidade de soluto que é transportada em direção à membrana e a quantidade de soluto que se difunde da região próxima à superfície da membrana em direção ao seio da solução. Neste modo de operação é possível operar com fluxo permeado constante (HABERT et al., 2006).

Ainda a partir da Figura 12, pode-se observar um declínio mais lento no fluxo ao longo do processo de filtração, dependendo do tipo de solução a ser filtrada. Esta segunda redução do fluxo pode ser causada pela consolidação lenta da camada formada pela polarização de concentração na superfície da membrana. Este efeito é provocado por incrustações, conhecidas como "*fouling*", que são de difícil controle (BAKER, 2004). O "*fouling*" pode ser definido como deposição irreversível de partículas retidas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas e sais. Este fenômeno depende de parâmetros físicos e químicos, tais como concentração, temperatura, pH, força iônica e interações específicos (MULDER, 1996).

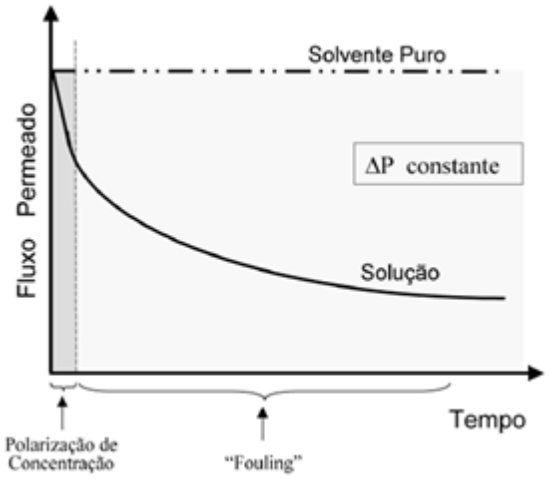


Figura 12: Representação da variação do fluxo com o tempo causado pelos efeitos de polarização de concentração e "*fouling*" (HABERT et al., 2006).

Deve ser salientado que o fenômeno da polarização de concentração é reversível, ou seja, é possível recuperar a permeabilidade promovendo limpeza na membrana. Já os fenômenos que constituem a incrustação são considerados total ou parcialmente irreversíveis (HABERT et al., 2006).

2.3.5 Métodos para Minimizar Queda do Fluxo de Permeado

Existem vários métodos aplicados na remoção de materiais que permanecem na superfície das membranas (BAKER, 2004), provocando tais fenômenos descritos na seção anterior. Devido à complexidade desses fenômenos, cada um requer um tratamento específico, embora diversas abordagens possam ser distinguidas (MULDER, 1996).

Algumas técnicas podem ser empregadas de forma a evitar incrustações ao longo do tempo. São realizadas antes do início da filtração, como uma forma de pré- tratamento. Segundo MULDER (1996), tais técnicas incluem:

- Pré-tratamento com solução de alimentação – a redução de fouling começa com o desenvolvimento de um método de pré-tratamento próprio. Muitas vezes tempo e esforço são gastos realizando limpeza, enquanto o pré-tratamento adequado seria suficiente para prolongar a utilização da membrana. Podem ser utilizados para esta finalidade tratamento térmico, ajuste de pH, agentes complexantes (EDTA), cloração, adsorção com carvão ativado e clarificação química;
- Propriedade da membrana – a mudança na propriedade da membrana pode reduzir o "*fouling*". Há uma maior dificuldade em remover incrustação em uma membrana porosa do que densa. O uso de membranas hidrófilas, em vez de hidrófobos também pode ajudar a reduzir tais efeitos;
- Condições de processos e módulo - a incrustação diminui à medida que a polarização de concentração também diminui. A polarização de concentração pode ser reduzida com aumento de

transferência de massa e baixo fluxo. O uso de vários tipos de promotores de turbulência também reduz esses efeitos.

Apesar de todos os métodos acima reduzirem a incrustação, alguns métodos de limpeza sempre são necessários. A frequência com que as membranas devem ser limpas pode ser estimada a partir otimização de processos (MULDER, 1996). A limpeza regular é necessária para manter o desempenho do sistema (BAKER, 2004).

A limpeza química é a mais importante na redução de "*fouling*", com certo número de produtos químicos que são usados separadamente ou em combinação. A concentração do produto químico e o tempo de limpeza são parâmetros fundamentais em relação à resistência química da membrana (MULDER, 1996). Podem ser utilizadas solução ácidas, alcalinas e tensoativas (HABERT et al., 2006).

Nos testes realizados por Barbosa (2011), em uma solução de 0,01% de hipoclorito de sódio foi imerso o módulo durante 24 horas, obtendo-se uma recuperação de permeabilidade semelhante à original. Este trabalho foi realizado utilizando o sistema de microfiltração submersa com membranas de fibras-ocas. O efluente utilizado era originado dos lavadores de gases de caldeiras, que contém alto teor de particulados de carvão, denominados fuligem (BARBOSA, 2011).

A limpeza mecânica pode ser aplicada a membranas tubulares com uso de esferas de esponja (MULDER, 1996). Os tubos podem ser eficazmente limpos forçando a passagem destas esferas, que possuem um diâmetro ligeiramente maior do que os tubos. Entretanto, esta técnica é menos empregado devido ao tempo dispendido a sua aplicação (BAKER, 2004).

Outro método bastante empregado é a limpeza hidráulica com retrolavagem, que é a inversão, por um intervalo curto de tempo, do sentido do fluxo permeado (HABERT et al., 2006). Esta técnica é largamente usada na limpeza de membranas capilares (microfiltração e ultrafiltração) e cerâmicas, pois são capazes de suportar a inversão do fluxo sem danificar a membrana (BAKER, 2004). Esta operação é realizada automaticamente utilizando uma válvula solenóide e um circuito de bombeamento do permeado (HABERT et al.,

2006). O processo de retrolavagem é mostrado na Figura 13, em que é demostrada a diferença da queda do fluxo com e sem retrolavagem.

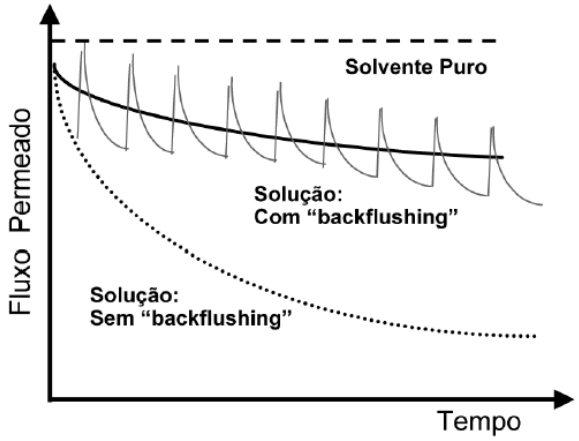


Figura 13: Comportamento do fluxo na microfiltração ao longo do tempo com e sem retrolavagem (HABERT et al., 2006).

De acordo com Mororó (2013), ao utilizar microfiltração e ultrafiltração para tratar uma suspensão de fermento biológico, maiores frequências de retrolavagem são mais eficazes, pois não permitem que grandes espessuras de torta sejam atingidas. Além disso, a recuperação da permeabilidade utilizando retrolavagem é mais bem alcançada quando o poder incrustante do efluente é maior, pois maior será a torta formada na superfície da membrana.

2.4 Adsorção em Carvão Ativado

2.4.1 Fenômeno da Adsorção

A definição mais usualmente utilizada para a adsorção é transferência de massa em que um constituinte da fase líquida é transferido para a fase sólida (METCALF & EDDY, 2003). Uma camada de moléculas do soluto se acumula na superfície do sólido devido ao desequilíbrio de forças superficiais (RAMALHO, 1990).

O sólido, por exemplo, o carvão ativado, é denominado adsorvente e o soluto a ser removido da fase líquida é o adsorvato. A capacidade de adsorção é função da superfície total do adsorvente, tanto externa quanto interna, já que quanto maior a superfície disponível, maior é o número de forças não equilibradas para a adsorção (RAMALHO, 1990).

Os principais tipos de adsorventes são carvão ativado, adsorventes à base de sílica, polímeros sintéticos, alumina e zeolitas. Porém, devido ao custo elevado dos polímeros sintéticos e adsorventes a base de sílica, o carvão ativado é o mais utilizado (METCALF & EDDY, 2003; HOWE, et al., 2012),

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada de dois tipos: física (fissorção) e química (quimissorção).

Na adsorção física ou adsorção de van der Walls, o adsorvato é ligado à superfície por de forças de van der Walls relativamente iguais às forças moleculares de coesão, que estão envolvidas na condensação de vapor no líquido. Não requer qualquer energia de ativação de modo que a adsorção é alta, mesmo em baixas temperaturas (BANSAL; GOYAL, 2005) e é uma reação reversível não específica. A adsorção física é exotérmica com um calor de adsorção tipicamente entre 4 e 40 kJ / mol (HOWE et al., 2012)

A quimissorção, por outro lado, envolve troca ou partilha de elétrons entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente, causando uma reação química. A ligação formada entre adsorvente e adsorvato é uma ligação química, por isso é mais forte do que a fissorção. Esta requer energia de ativação, sendo a taxa de adsorção baixa e dependente da temperatura (BANSAL; GOYAL, 2005). A quimissorção geralmente não é reversível, e dessorção, se ocorrer, é acompanhada por uma alteração química do adsorvato. O calor de adsorção envolvido neste processo é acima de 200 kJ / mol (HOWE et al., 2012).

O tipo de adsorção que ocorre em um sistema adsorvato-adsorvente depende da reatividade da superfície, da natureza do adsorvato, da natureza do adsorvente e da temperatura de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), o processo de adsorção é fundamentado em quatro etapas: transporte do seio da solução, transporte difusivo na camada limite, transporte no poro e adsorção. A Figura 14 ilustra como ocorre o fenômeno de adsorção no carvão ativado. O transporte do seio da solução envolve o movimento de matéria orgânica a ser adsorvido através do seio do líquido para a camada limite em torno do adsorvente. O transporte difusivo na camada limite envolve o transporte por difusão de matéria orgânica através da película de líquido estagnado na entrada do poro do adsorvente. O transporte no poro envolve o transporte de material a ser adsorvido através do poro por combinação de difusão molecular através do líquido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente. A adsorção envolve a fixação do material a ser adsorvido nos sítios disponíveis do adsorvente. A adsorção pode ocorrer na superfície externa do adsorvente e nos macroporos, mesoporos, microporos, existentes no interior do adsorvente. Neste modelo, admite-se, devido à dificuldade em diferenciar a adsorção física da adsorção química, o termo sorção para descrever a fixação dos constituintes no carvão ativado (METCALF & EDDY, 2003).

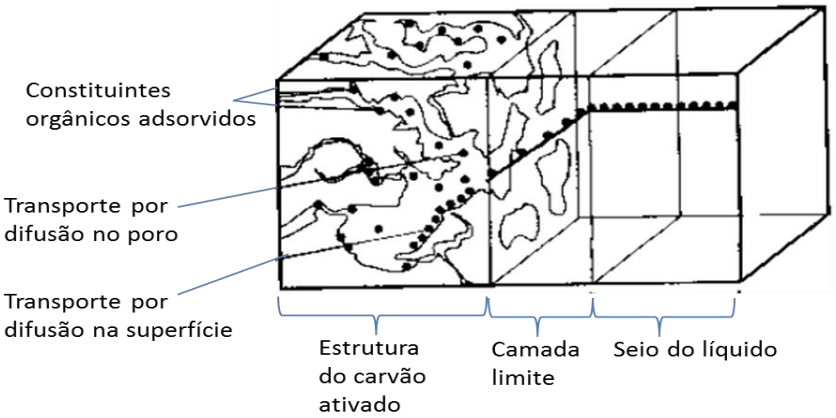


Figura 14: Aspecto do transporte de constituintes a serem adsorvidos no carvão ativado (adaptado METCALF & EDDY, 2003).

2.4.2 Características do Carvão Ativado

Carvão ativado em seu sentido mais amplo é um termo que inclui uma vasta gama de materiais carbonáceos amorfos que exibem um elevado grau de porosidade e uma camada superficial entre partículas estendida (BANSAL; GOYAL, 2005). O carvão ativado é um material com características adsorventes. Ele é aplicado nas etapas de polimento para tratamento de águas doméstico e industrial (COUTO, 2014). O carvão é utilizado para remoção de matéria orgânica refratária e matéria orgânica solúvel que são difíceis de serem eliminadas nas etapas de tratamento físico-químicas ou biológicas (SPELLMAN, 2003). A Tabela 9 compara as propriedades físicas dos carvões em pó e granular.

Tabela 9: Comparação entre carvão em pó e granular.

Parâmetro	Unidade	Tipo de carvão	
		CAG	CAP
Área superficial total	m^2/g	700-1.300	800-1.800
Massa específica	kg/m^3	400-500	360-740
Densidade da partícula úmida	kg/L	1,0-1,5	1,3-1,4
Faixa de tamanho da partícula	-	0,1-2,36 mm	5-50 µm
Número de iodo	-	600-1.100	800-1.200
Cinzas	%	≤8	≤6

Fonte: Adaptado METCALF & EDDY, 2003.

CAP – Carvão ativado em pó
CAG – Carvão ativado granular

Suas propriedades adsorventes são atribuídas à elevada área superficial, alta capacidade adsortiva, elevado grau de reatividade superficial e tamanho de poro favorável, que torna sua superfície interna acessível, aumentando a taxa de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).). Pode ser

empregado na forma granular ou em pó para remover odor e sabor que são produzidos por contaminantes (RAMALHO, 1990).

A preparação do carvão ativado ocorre a partir de matérias-primas carbonosas tal como madeira, turfa, material lignocelulósico, dentre outros, mediante processos térmicos que implicam na desidratação e carbonização, seguido por aplicação de vapor (RAMALHO, 1990). A carbonização é realizada por aquecimento em torno de 700 ˚C, sendo um processo essencialmente pirolítico. As partículas carbonizadas são então expostas a gases oxidantes como vapor e CO_2 em temperaturas na faixa de 800 a 900 ˚C (METCALF & EDDY, 2003). São obtidas estruturas muito porosas com grandes áreas superficiais (RAMALHO, 1990). A Figura 15 mostra a estrutura porosa interna do carvão ativado. O tamanho dos poros resultantes é definido do seguinte modo, segundo Metcalf & Eddy (2003):

Macroporos > 25 nm;

Mesoporos > 1 nm e < 25 nm;

Microporos < 1 nm.

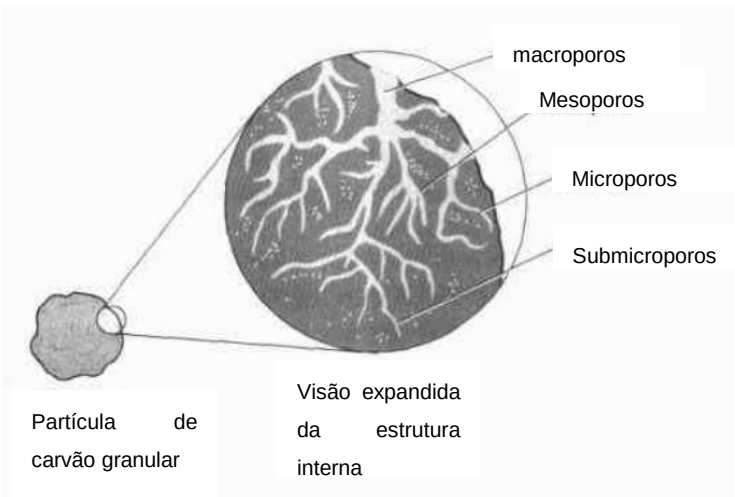


Figura 15: Representação dos macroporos, mesoporos, microporos e submicroporos presentes no carvão ativado (adaptado METCALF & EDDY, 2003).

As propriedades superficiais ocorrem em função do material utilizado inicialmente e da forma de preparação (METCALF & EDDY, 2003). A grande vantagem do uso do carvão ativado como adsorvente é a possibilidade de reativação sem perdas significativas da capacidade adsortiva (RAMALHO, 1990). A reativação envolve as mesmas etapas à preparação do carvão ativado (METCALF & EDDY, 2003). O material adsorvido é oxidado e o carvão ativado tem sua capacidade de adsorção praticamente restaurada (RAMALHO, 1990).

Os materiais carbonáceos possuem certo grau de porosidade. Sua área superficial varia entre 10 a 15 m^2/g (CLAUDINO, 2003). Quando a ativação é realizada, a área superficial aumenta, devido à oxidação dos átomos de carbono, e o carvão passa a apresentar área superficial de 800 m^2/g (CLAUDINO, 2003). Geralmente, há uma relação inversa entre tamanho do poro e área superficial, ou seja, poros menores proporcionam uma área superficial maior (HOWE et al., 2012).

Também pode ser realizada a regeneração do carvão ativado. A regeneração descreve todos os processos que são utilizados para promover a recuperação da capacidade adsortiva. Tais processos são oxidação do material adsorvido, vapor para purgar o material adsorvido, solventes, conversão biológica do material adsorvido. Tipicamente, a capacidade de adsorção de alguns carvões é reduzida na regeneração, dependendo dos componentes adsorvidos e do processo de regeneração utilizado (METCALF & EDDY, 2003).

2.4.3 Isotermas de Adsorção

As relações de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato são fornecidas mediante as isotermas de adsorção. O equilíbrio da adsorção é estabelecido quando a concentração de contaminante remanescente na solução encontra-se em equilíbrio dinâmico com o que está presente na superfície do sólido (RAMALHO, 1990). A quantidade de adsorvato que pode ser removida pelo adsorvente é função das características de ambos e da concentração de adsorvato e da temperatura. Solubilidade, estrutura molecular, peso molecular,

polaridade e saturação do hidrocarboneto são as características mais importantes do adsorvato (METCALF & EDDY, 2003).

Na prática, as isotermas de adsorção são desenvolvidas pela exposição de uma dada quantidade de adsorvato em um volume fixo de líquido variando a massa de carvão ativado. Por meio da Equação 8 é possível determinar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no estado de equilíbrio (METCALF & EDDY, 2003).

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)}{m}.V \qquad Equação\ 8$$

onde x/m = massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg de adsorvato/g de carvão ativado

C_0 = concentracao inicial do adsorvato, mg/L

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato, mg/L

V = volume da solução no reator, L

m = massa de adsorvente, g

Na literatura são descritos diversos modelos de isotermas de adsorção a partir de dados experimentais (MAIA, 2012). As isotermas mais importantes são Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Dubinin (BANSAL; GOYAL, 2005). Os modelos mais utilizados para descrever isotermas de adsorção para o tratamento de águas e efluentes são as equações de Langmuir e Freundlich (SOUZA, 2010).

2.4.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a primeira desenvolvida teoricamente. Muitas equações foram propostas mais tarde e uma ampla gama de resultados se enquadrou nesta equação ou estas equações foram desenvolvidas com a utilização do conceito de Langmuir. Assim, a equação de Langmuir apresenta

uma posição importante para as teorias da fissorção e da quimissorção. Esta equação pode ser derivada a partir de abordagens termodinâmicas e estatísticas, além da cinética (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com Bansal e Goyal (2005), equação de Langmuir foi elaborada com base nas seguintes suposições:

- As partículas adsorvidas estão ligadas à superfície em sítios com localização definida;
- Cada sítio adsorve apenas uma molécula;
- O estado de energia de cada molécula adsorvida é o mesmo em todos os sítios na superfície, independente da presença ou ausência de outras moléculas absorvidos em locais vizinhos. Assim, o modelo de Langmuir assume que a superfície é perfeitamente lisa e homogênea e que as interações laterais entre as moléculas adsorvidas são negligenciáveis;
- A adsorção é reversível (METCALF E EDDY, 2003).

A isoterma de adsorção de Langmuir é definida como:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \qquad Equação\ 9$$

onde x/m = massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg de adsorvato/g de carvão ativado

a, b = constantes empíricas

C_e = concentração de equilíbrio de adsorvato na solução, mg/L

O equilíbrio é alcançado quando a taxa de adsorção na superfície é igual à taxa de dessorção das moléculas. As constantes desta equação podem ser obtidas por meio da linearização:

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e \qquad Equação\ 10$$

2.4.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é a mais utilizada para descrever as características de adsorção do carvão ativado com aplicação no tratamento de águas e efluentes. Derivada empiricamente em 1912 é definida da seguinte forma (METCALF, 2003):

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \qquad Equação\ 11$$

onde x/m = massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg de adsorvato/g de carvão ativado

K_f = Fator de capacidade de Freundlich

1/n = parâmetro de intensidade de Freundlich

C_e = concentração de equilíbrio de adsorvato na solução, mg/L

Esta equação também pode ser descrita de forma linear para a obtenção das constantes (RAMALHO, 1990):

$$log\left(\frac{x}{m}\right) = logK_f + \frac{1}{n}logC_e \qquad Equação\ 12$$

Sabendo-se os valores de x/m e C_e, os valores das constantes K_f e 1/n são obtidos. Estas constantes inferem sobre a natureza do carvão e do adsorvato. Valores elevados de K_f e 1/n indicam alto grau de adsorção na faixa de concentração analisada. Já valores baixos de1/n e K_f indicam baixo grau de adsorção (ECKENFELDER, 2000).

É usada para descrever o equilíbrio para os adsorventes que possuem sítios de adsorção com energias diferentes. Também fornece um melhor ajuste aos dados de que a isoterma de Langmuir para carvão ativado porque muitas camadas de adsorvato podem adsorver na superfície e há distribuição de sítios com diferentes energias de adsorção (HOWE et al., 2012).

2.5 Trabalhos Realizados com Carvão Ativado Combinado com Membranas

O uso do carvão ativado associado à membrana tem por objetivo melhorar o fluxo de permeado e reduzir formação de "*fouling"* na superfície da membrana (KIM et al., 2005). Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos utilizando MBR combinado com carvão ativado. Há poucos estudos relacionados às membranas submersas e carvão ativado. Compete a este item apresentar as abordagens e os resultados destes estudos.

Shanmuganathan et al. (2015) avaliaram um sistema híbrido de membranas para substituir, de forma rentável, a osmose inversa, para fornecer um efluente para reúso livre de produtos de cuidados pessoais e farmacêuticos (PCPFs) e COT. O efluente utilizado foi esgoto biologicamente tratado. Tal sistema híbrido era composto pela combinação de microfiltração submersa e adsorção em carvão ativado granular (MF-CAG) seguido por nanofiltração. O tamanho de partícula de carvão ativado variou entre 0,3 e 0,6 mm. O sistema era alimentado continuamente e foi utilizada uma taxa de aeração de 1,5 m^3/m^2h. Foi avaliado o efeito do fluxo (2,5 e 10 L/m^2h) sobre a eficiência de remoção de COT para diferentes reposições diárias de CAG (2-30%), utilizando uma concentração inicial de carvão ativado de 2 g/L. Os resultados mostraram que o fluxo de filtração de 2,5 L/m^2h promoveu melhor remoção de COT (85-100%), quando comparado com o fluxo de filtração de 10 L/m^2h, com reposições diárias de 10% de CAG. Para reposição mais baixa de CAG (5%), ocorreu remoção entre 10-40% de COT para o fluxo de 10 L/m^2h, enquanto uma remoção entre 60-90% foi alcançada com o fluxo de 2,5 L/m^2h. Assim, foi observado que a remoção de COT é altamente influenciada pelo fluxo de filtração. Baixos fluxos aumentam o tempo de retenção do efluente com adsorventes, bem como a redução da concentração de matéria orgânica para o sistema híbrido. O sistema MF-CAG seguido por nanofiltração rejeitou completamente a maior parte dos PCPFs.

Dialynas e Diamadopoulos (2008) compararam a eficiência do sistema de ultrafiltração submerso quando utilizado sozinho e combinada com carvão ativado. O efluente utilizado era de origem doméstica e já havia passado por

tratamento biológico. Inicialmente, os testes foram realizados com carvão ativado em pó, com tamanho de partícula de 0,15 mm e uma dosagem de 2,5 g/L. Porém, observou-se o aumento da pressão transmembrana (TMP), logo após a adição do carvão, atingindo valor levemente maior do que o permitido pelo fabricante. Após 6 h de filtração, foi alcançada uma remoção de COT de 60% utilizando carvão em pó. Isto ocorreu devido à formação de torta sobre a superfície da membrana promovida pelo carvão ativado em pó. Então, os autores resolveram continuar os testes com carvão ativado granular a uma dose de 0,75 g/L. Após 9 h de filtração, foi alcançada uma remoção de COT de 36% utilizando carvão granular.

Gai e Kim (2008) investigaram os efeitos da adição de carvão ativado em pó no desempenho da microfiltração submersa com membranas placa-quadro quando utilizaram um efluente sintético. Os resultados foram obtidos em termos de TMP, turbidez, COT e ABS_{254nm}. O uso de 20 g/L de CAP com uma faixa granulométrica de 0,149 a 0,045 mm prolongou o tempo de filtração contínua para 65 dias através da mitigação do entupimento da membrana, já que produzir uma TMP menor, quando comparado com a microfiltração sem adição de CAP. A TMP na ausência do carvão apresentou valor muito elevado e o sistema foi paralisado com 50 dias para limpeza química. A turbidez foi registrada com o mesmo nível de remoção para os dois sistemas (93,8%). A remoção de COT para o sistema sem CAP foi de 66,2%, enquanto a remoção com CAP foi de 69,8%. A fim de encurtar o tempo de filtração, os pesquisadores testaram também membranas de fibras-ocas. Reportaram uma remoção de 52%, para o sistema de membranas placa-quadro sem CAP, e 74%, para o sistema de membranas de fibras-ocas com CAP a uma concentração de 10 g/L. Em termos de ABS_{254nm}, o sistema utilizado com CAP proporcionou uma melhor remoção do que o sistema utilizado sem CAP.

Kim et al. (2005) desenvolveram um processo contínuo de microfiltração submersa com carvão ativado acoplado para o tratamento de um efluente sintético, com características de águas residuárias secundárias. O módulo da membrana era de fibras-ocas. O carvão ativado foi utilizado com tamanho de partícula variando entre 0,022 e 0,045 mm e com concentração de 0, 10 e 40 g/L. Foi verificado que a TMP apresentou valores mais elevados quando não se

utilizou CAP. Além disso, foram alcançadas remoções de COT de 52, 74,4 e 82,5% aos se utilizar concentrações de CAP de 0, 10 e 40 g/L, respectivamente, evidenciando que melhores remoções de COT são promovidas com maiores concentrações de CAP. As remoções de 64, 89,6 e 95,7% de ABS_{254nm} foram alcançadas ao se utilizar concentrações de CAP de 0, 10 e 40 g/L, respectivamente.

O mesmo sistema utilizado por KIM et al. (2005) foi empregado para promover o tratamento de água de rio por KIM et al. (2007). Foram obtidas remoções COT de 7,8, 39 e 84%, respectivamente, para concentrações de carvão ativado de 0, 4 e 40 g/L. Com relação às medidas de ABS_{254nm}, também foi observado que maiores concentrações de CAP promoveram remoções mais elevadas de ABS_{254nm}.

Vigneswaran et al. (2007) analisaram um sistema híbrido contínuo de membranas submersas com carvão ativado para avaliar efeitos dos parâmetros operacionais tais como fluxo de filtração, dose de CAP inicial e taxa de aeração, utilizando membranas de fibras-ocas. O efluente utilizado foi esgoto biologicamente tratado. Segundo os autores, o principal objetivo do uso de CAP é reduzir a concentração de matéria orgânica sobre a superfície da membrana. Os resultados indicam que, como esperado, menores fluxos de filtração levaram a maiores remoções de COT e menores TMP. O aumento da taxa de aeração provocou levemente o aumento das remoções de COT para taxas de aeração mais baixas, mas não influenciou os valores da TMP. Foi verificado que o aumento da dosagem de CAP (2, 5 e 10 g/L) não proporcionou diferenças perceptíveis na remoção de COT. Também são avaliados efeitos da duração da retrovalagem, mostrando que, períodos longos de retrolavagem removem com eficácia a maior parte dos compostos que causam "*fouling*" na membrana.

3. Materiais e Métodos

3.1 Origem do Efluente

O efluente utilizado neste trabalho foi obtido da unidade protótipo de reúso da Petrobras, que é instalada em uma de suas refinarias. Esta unidade promove estudos de tratamento terciário de efluentes visando seu reúso.

A vazão de entrada da unidade protótipo é de 90 m^3/h de efluente biotratado da saída do biodisco. As etapas envolvidas no protótipo, clarificação avançada de alta taxa, filtro de areia, filtro de carvão ativado granular e eletrodiálise reversa, são apresentadas na Figura 16. A clarificação é composta por um sistema de coagulação, floculação e sedimentação lamelar compacto Actflo®, a fim de remover os sólidos suspensos. Em seguida, o efluente passa por filtração por gravidade em leito de areia para a remoção de flocos residuais. Na sequência, são empregados filtros de carvão ativado granular (CAG) para a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) (MACHADO, 2013), a fim de proteger as membranas da eletrodiálise reversa (EDR), que remove a salinidade do efluente para gerar água de reúso. Os fabricantes destas membranas limitam a concentração de COT na faixa de 10 a 15 mg/L na alimentação da EDR (TOUMA, 2013).

Todos os ensaios deste trabalho foram realizados com o efluente coletado da saída do biodisco, que por sua vez entra no sistema compacto Actflo®.

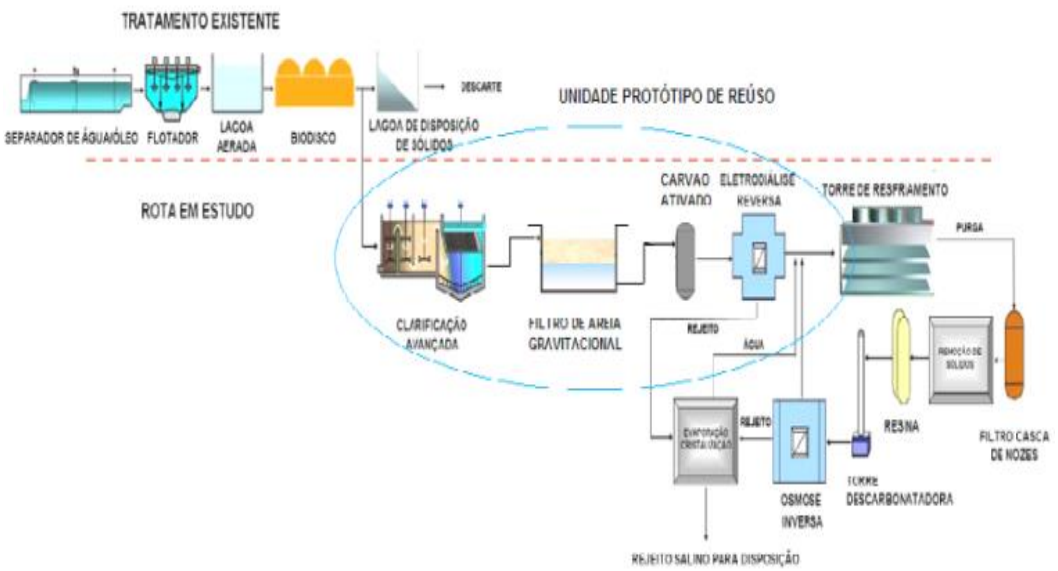


Figura 16: Representação da unidade protótipo de reúso da Petrobras (TOUMA, 2013).

3.2 Caracterização do Efluente

As amostras de efluente entregues ao Laboratório de Águas e Reúso de Efluentes – LABTARE (EQ/UFRJ) eram armazenadas a temperatura ambiente em bombonas de 20 L. Antes da realização de cada procedimento de caracterização, as amostras foram filtradas com membranas de porosidade de 0,47 μm para a remoção de sólidos suspensos.

Para caracterização do efluente foram utilizados os seguintes parâmetros, conforme APHA (2005): DQO (Demanda Química de Oxigênio), COT (Carbono Orgânico Total), ABS_{254nm}, nitrogênio amoniacal, turbidez, cloretos e pH. O ensaio de DBO não foi realizado, pois o efluente já havia passado por tratamento biológico.

Cabe ressaltar que o efluente foi coletado em períodos diferentes de operação da planta, ou seja, cada bombona entregue ao laboratório apresenta variação dos valores dos parâmetros medidos para a caracterização.

3.3 Adsorção em Carvão Ativado

O carvão ativado foi utilizado neste trabalho com a finalidade de remover matéria orgânica recalcitrante presente no efluente, sendo aplicado dentro do tanque de alimentação do sistema de microfiltração submersa, para reduzir efeitos de polarização e "*fouling*" na membrana. Essa atuação em conjunto tende a melhorar a eficiência da membrana, já que o carvão estará desempenhando sua função adsortiva dentro do tanque de alimentação, retendo materiais que podem incrustar a membrana.

Assim, antes de iniciar os testes com o sistema de separação por membranas, foram investigados dois carvões diferentes, realizando experimentos para construção de isotermas de adsorção. As isotermas foram construídas segundo a metodologia ASTM D3860-98 (2014) com o uso de carvões ativados em pó das marcas Carbomafra e Norit, cujos dados de origem e fabricação são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Dados de origem e fabricação dos carvões ativados em pó usados para a construção das isotermas.

Carvão ativado em pó	Origem	Fabricação
Carbomafra	Vegetal	Nacional
Norit 1240W	Betuminosa	Importado

Fonte: Adaptado Couto, 2014.

Um tratamento prévio de secagem em estufa a 100 ˚C durante 4 horas foi aplicado ao carvão ativado. Nos experimentos foram utilizadas as concentrações de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 750,1000, 2000 e 3000 mg/L de carvão ativado em pó da marca Norit e 100, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 750,1000, 2000 e 3000 mg/L de carvão ativado em pó da marca Carbomafra. As concentrações de carvão ativado foram definidas baseando-se nos estudos anteriores realizados por Couto (2014). Em erlenmeyers com capacidade de 250 mL foram adicionados 100 mL de efluente

e a massa de carvão ativado com respectiva concentração. Amostra de controle, que é o efluente sem adição de CAP, foi usada em cada ensaio de isoterma a fim de verificar a atuação das diferentes concentrações de carvão ativado em pó, sem interferência do processo. Em seguida, foram colocados em uma mesa agitadora (Shaker) sob agitação de 200 rpm a uma temperatura de 25 ˚C, por um período de 2 horas. Com o término dos ensaios, as amostras permaneciam em repouso durante 20 minutos e, em seguida, o sobrenadante era filtrado com membranas de tamanho de poro de 0,45 μm para a remoção do carvão ativado em pó. As amostras filtradas foram analisadas por parâmetros de DQO, ABS_{254nm} e COT.

Com os resultados dos parâmetros de COT medidos, foram construídas as isotermas de Freundlich e de Langmuir.

3.4 Microfiltração Submersa

3.4.1 Descrição do Funcionamento da Permeação

O sistema de filtração utilizado neste trabalho foi o sistema de microfiltração com a configuração de módulos submersos, em que a membrana permanece imersa no tanque de alimentação com o efluente.

Para manter o carvão ativado suspenso dentro do tanque de alimentação e evitar formação de incrustações na membrana, um sistema de aeração foi acoplado. Além disso, o sistema possui a possibilidade de operação em modo retrolavagem, a fim de promover ciclos de limpeza na membrana. As Figuras 17 e 18 mostram o fluxograma do sistema utilizado neste trabalho, ilustrando o funcionamento da operação em modo de filtração e de retrolavagem. Na Tabela 11 estão descritos os equipamentos com suas respectivas siglas do fluxograma e especificações.

O tipo de operação é determinado pela posição das válvulas solenoides, que são acionadas eletricamente por um temporizador. Para que o sistema opere a filtração, as válvulas solenoides mantém sua descrição nominal, sem

atuação, isto é, as válvulas que têm descrição abertas permanecem abertas e as fechadas permanecem fechadas. Assim, o efluente é recirculado, devido à sucção da bomba B, e levado ao tanque T-2 que, ao encher, transborda no tanque T-1, promovendo recirculação. A recirculação do efluente tem o objetivo de aumentar o tempo de contato do carvão ativado com o efluente. Na retrolavagem, um sinal elétrico enviado pelo temporizador troca a posição das válvulas, as válvulas abertas se fecham e as válvulas fechadas se abrem, invertendo o fluxo. Isso faz com que o permeado volte para o módulo para remover os sólidos da superfície da membrana. O sistema empregado neste trabalho é apresentado na Figura 19, em que é possível verificar os componentes envolvidos no processo.

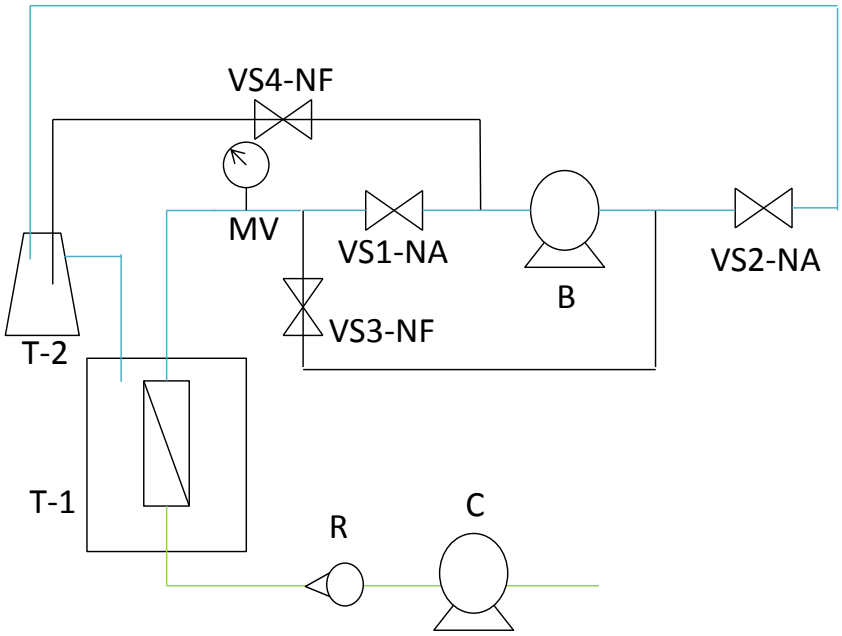


Figura 17: Diagrama simplificado do processo de microfiltração operando a permeação. T-1 é o tanque de alimentação, T-2 é o bécher para coleta de permeado, C é o compressor, B é a bomba de diafragma, VS-1, VS-2, VS-3 e VS-4 são as válvulas solenoides, R é o rotâmetro e MV é o manovacuômetro (Elaboração própria).

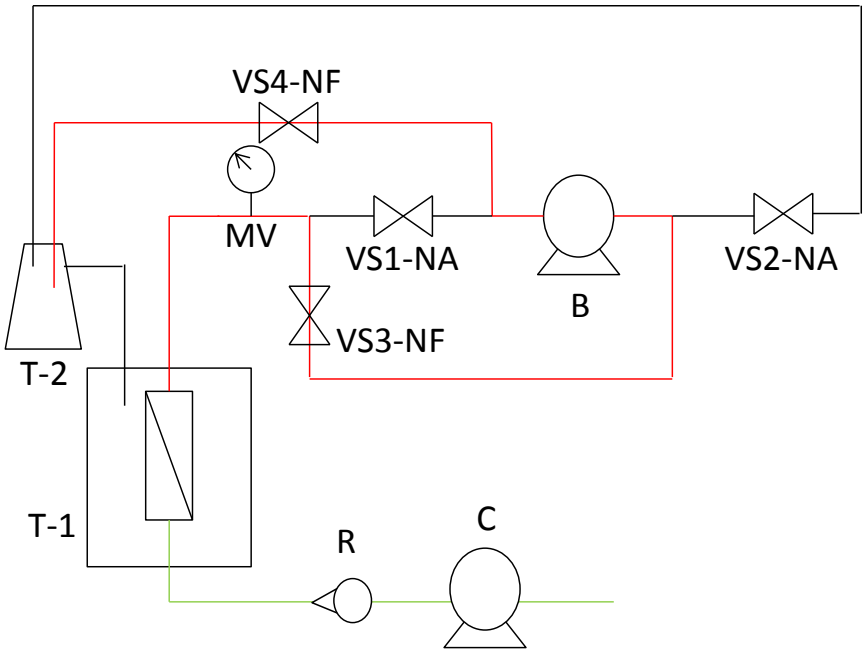


Figura 18: Diagrama simplificado do processo de microfiltração operando a retrolavagem. T-1 é o tanque de alimentação, T-2 é o bécher para coleta de permeado, C é o compressor, B é a bomba de diafragma, VS-1, VS-2, VS-3 e VS-4 são as válvulas solenoides, R é o rotâmetro e MV é o manovacuômetro (Elaboração própria).

Tabela 11: Descrição dos equipamentos para microfiltração submersa.

Equipamento	Sigla	Especificação
Tanque de alimentação	T-1	5 L
Bécher para coleta de permeado	T-2	500 ml
Compressor	C	Modelo Biomec; 1/4" NPT
Bomba diafragma	B	Modelo Flojet (LF112421F); 2,8 bar; 3,8 L/min
Válvulas solenoides	VS-1, VS-2, VS-3 e VS-4	Modelo Danfoss; 1/2" NPT
Rotâmetro	R	6-22 L/h
Manovacuômetro	MV	Modelo Famabrás; -1 à 5 bar

Fonte: Elaboração própria.

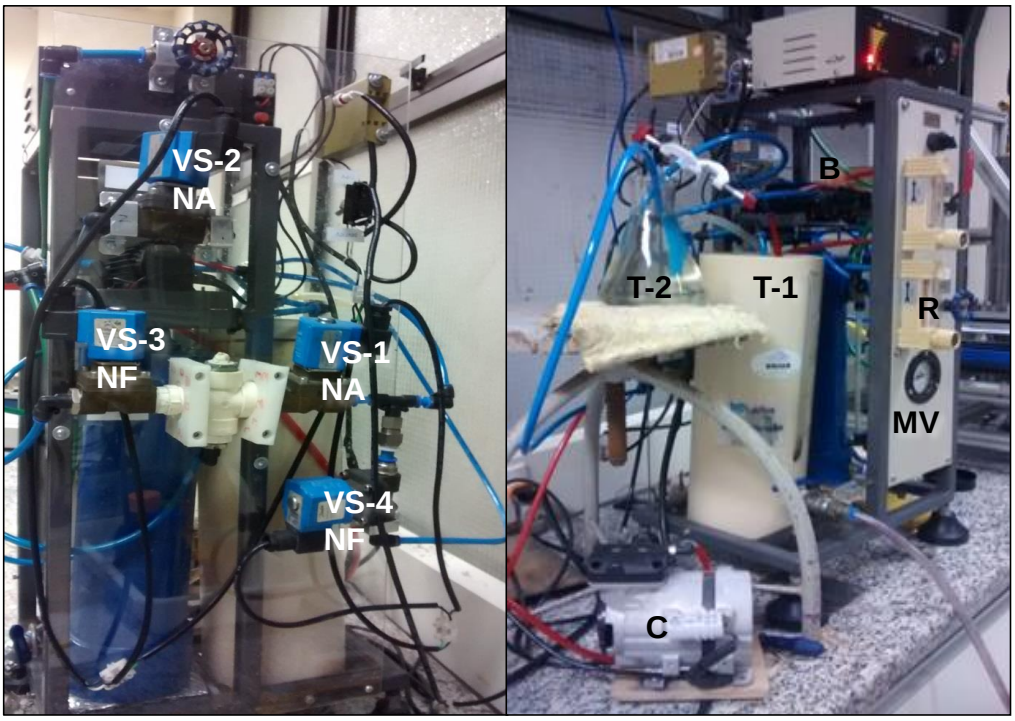


Figura 19: Fotografia do sistema de microfiltração submersa.

O módulo utilizado era composto por fibras-ocas, fabricado pela PAM - Membranas Seletivas Ltda, tendo como características área de filtração de 0,1 m^2, tamanho de poro 0,3 µm, permeabilidade hidráulica de 182,75 $L/h.m^2.bar$ e rejeição de 99,99% a sólidos suspensos totais. A Figura 20 mostra a foto do módulo de membranas utilizado neste trabalho.

Figura 20: Fotografia do módulo de membranas de fibras-ocas.

As medidas de fluxo de permeado foram realizadas com o auxílio de uma proveta, em que se coletava um determinado volume de permeado durante um minuto, obtendo-se a vazão. A razão entre a vazão e a área da membrana resulta no valor do fluxo.

3.4.2 Permeabilidade Hidráulica

Antes de realizar medidas de permeabilidade hidráulica da membrana, a membrana sofreu o procedimento de compactação, no qual ocorre deformação mecânica irreversível da membrana porosa. Para isto, utilizou-se água destilada e deionizada como líquido a ser microfiltrado, aplicando uma pressão de 0,3 bar no sistema e acompanhamento do fluxo até os valores permanecerem constantes.

O valor da permeabilidade hidráulica foi obtido pelas medidas de fluxo em função de diferentes gradientes de pressão aplicados à membrana. Com os resultados, obteve-se um gráfico de fluxo *versus* pressão. O coeficiente angular da reta representa o valor da permeabilidade hidráulica do sistema expressa em $L/(h.m^2.\ bar)$.

3.4.3 Parâmetros Operacionais

A fim de avaliar os efeitos causados pela retrolavagem, pelo gradiente de pressão e pela aeração sobre o fluxo de permeado, foram realizados testes de permeação com o efluente, sem carvão ativado. A fim de facilitar o entendimento dos termos apresentados na seção dos resultados, fica convencionado, daqui por diante, a seguinte terminologia referente à retrolavagem x/y, onde x representa minutos de permeação e y representa segundos de retrolavagem. Convenciona-se também a terminologia J/J_0, onde J representa as medidas de fluxo de permeado ao longo do tempo e J_0 representa a primeira medida de fluxo após um tempo indeterminado de filtração. Assim, J/J_0 representa o fluxo normalizado.

Segundo Mororó (2013), maiores valores de fluxo de permeado foram obtidos com um ciclo de retrolavagem de 3/6, comparado a um ciclo de 15/15, evidenciando que intervalos de tempo menores de permeação auxiliam no aumento do fluxo. As medidas de fluxo de permeado eram realizadas sempre antes e após ocorrer a retrolavagem. Com base nos resultados de Mororó (2013) e nas limitações de tempo para coletar amostras antes e após a retrolavagem, foi avaliado apenas um ciclo de retrolavagem de 8/10.

Todos os testes foram realizados na pressão de filtração de 0,3 bar. A vazão de ar utilizada para promover aeração no tanque de alimentação foi de 20 L/h, que era a vazão máxima alcançada, para tentar garantir a suspensão de todo carvão ativado.

Assim, 4 L de efluente bruto foram adicionados ao tanque de alimentação para a realização das medidas de fluxo. Em intervalos de tempo de 1 h eram coletadas amostras de permeado para avaliar COT.

3.4.4 Microfiltração e Adsorção Combinados

Com o intuito de verificar a eficiência de remoção do carvão ativado associado ao sistema de membranas, foram estudados os efeitos da granulometria e da concentração do carvão ativado sobre DQO, COT, ABS_{254nm} e fluxo permeado. Em todos os ensaios, o carvão foi adicionado ao tanque de alimentação com o objetivo de adsorver os compostos presentes no efluente e reduzir a concentração de matéria orgânica na superfície da membrana, facilitando o fluxo de permeado. A Tabela 12 apresenta os ensaios realizados com as respectivas concentrações e faixas granulométricas de carvão ativado.

No tanque de alimentação foram adicionados 4 L de efluente bruto, sem tratamento prévio, e a massa de carvão ativado correspondente ao ensaio. Em intervalos de tempo de 1 h foram coletadas amostras de permeado para avaliar COT e ABS_{254nm}. A DQO foi medida no início da filtração, para desconsiderar a adsorção do carvão, e no final da filtração. As medidas de fluxo de permeado eram realizadas sempre antes e após ocorrer a retrolavagem. Os experimentos

eram finalizados quando o parâmetro COT permanecia com valores constantes.

Tabela 12: Valores da concentração e da faixa granulométrica do Norit utilizado nos experimentos com microfiltração submersa.

Ensaio	Carvão ativado		
	Faixa granulométrica (mm)	Concentração (g/L)	Tipo
1	1,18 - 0,84	1	CAG
2	0,59 - 0,42	1	CAG
3	0,59 - 0,42	2	CAG
4	0,149 - 0,125	2	CAP
5	0,045 - 0,037	1	CAP
6	0,045 - 0,037	2	CAP

Assim como nos testes preliminares com o efluente, todos os experimentos foram realizados na pressão de filtração de 0,3 bar, com ciclo de retrolavagem de 8/10 e taxa de aeração de 20 L/h.

Após a realização de cada experimento, as membranas eram imersas em solução 1% de azida de sódio para evitar formação de biofilme. Antes de iniciar os experimentos, as membranas eram lavadas com água corrente.

3.5 Testes Estatísticos

Os testes estatísticos foram realizados a fim de verificar a correlação entre as condições utilizadas no processo sobre os parâmetros medidos, quando houvesse necessidade. Para tanto, foi utilizado o teste t de Student realizado pelo programa Microsoft Excel 2010. Assim, foi estipulado que a hipótese nula corresponde a não existência de uma relação entre as médias dos valores dos parâmetros medidos com as condições utilizadas no processo. A hipótese alternativa corresponde à influência das condições utilizadas no processo sobre as médias dos valores dos parâmetros medidos. Caso o resultado do teste fosse de um valor p menor do que 5% rejeitava-se a hipótese nula e aceitava-se a hipótese alternativa.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Efluente

Os resultados obtidos da caracterização físico-química do efluente, que é oriundo de tratamento biológico, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados da caracterização do efluente utilizado neste trabalho.

Parâmetros	Mínimo	Média	Máximo
DQO*	52	72	95
COT*	16,9	23,3	34,8
ABS_{254nm}*	0,302	0,44	0,687
$N\text{-}NH_3$ (mg/L)**	-	2,44	-
pH**	-	7,18	-
Turbidez (NTU)**	-	5,91	-
Cloretos (mg/L)**	-	410	-
SST (mg/L)**	-	22	-

* n = 7
** n = 1

Por ser um efluente proveniente de tratamento biológico (lagoa de estabilização), eram esperados valores baixos de tais parâmetros. Além disso, este efluente é normalmente descartado em corpos receptores, pois está dentro de parâmetros de descarte exigidos pela lei. Porém, o valor de COT obtido é elevado para realizar reúso. Um dos objetivos deste trabalho é reduzir o valor de COT para 5 mg/L devido ao requisito de entrada da eletrodiálise.

De acordo com Machado (2013), que utilizou o mesmo efluente em seu trabalho, os resultados de caracterização apresentam-se com valores semelhantes (COT=15,4 mg/L; DQO=71,5 mg/L; ABS_{254nm}=0,32; pH=8,0; $N\text{-}NH_3$=5,97 mg/L). Resultados similares também são apresentados por TOUMA (2013) para o mesmo efluente (COT=13,7 - 26,6 mg/L; DQO=65 - 81 mg/L; ABS_{254nm}=0,3468 - 0,4206; pH=6,25 – 7,61; $N\text{-}NH_3$=1 – 17,6 mg/L).

4.2 Adsorção em Carvão Ativado

4.2.1 Seleção do Carvão Ativado

A capacidade adsortiva dos carvões estudados foi avaliada por meio de isotermas de adsorção. A Figura 21 mostra os dados experimentais dos carvões ativados ajustados à isotermas de Freundlich na forma não linearizada. As isotermas foram construídas a partir de medidas de COT ao final de 2 horas de contato com o carvão ativado em diferentes concentrações. A Tabela 14 apresenta os parâmetros do modelo de Freundlich não linearizado com suas respectivas constantes para cada carvão investigado.

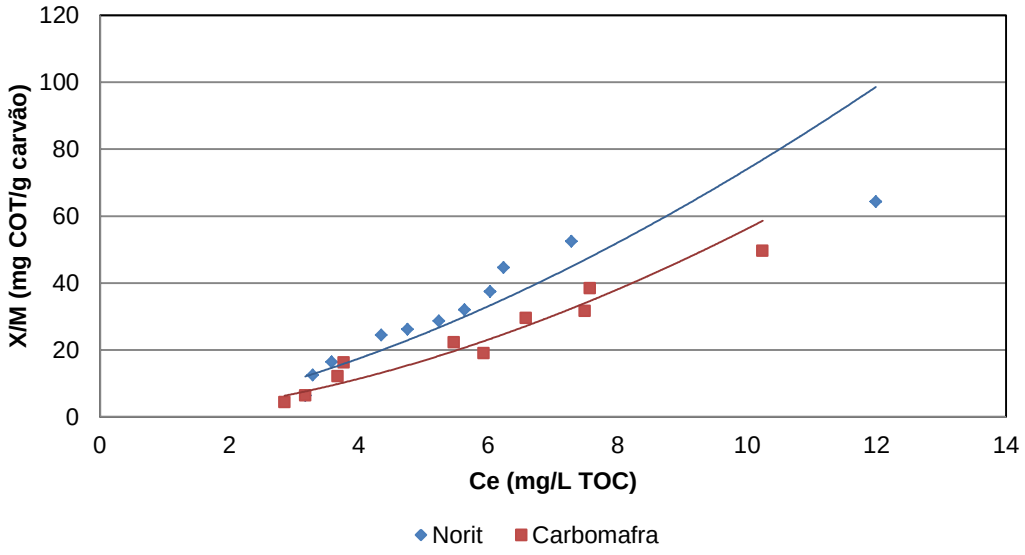


Figura 21: Isotermas de Freundlich ajustadas para os experimentos com os carvões Norit e Carbomafra. X/M representa a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente e Ce representa a concentração de equilíbrio de adsorvato na solução.

Analisando a Figura 21 e os valores das constantes k_f e 1/n representados na Tabela 14, é possível afirmar que o carvão da marca Norit obteve o melhor desempenho de adsorção, já que apresentou maior valor de k_f e menor valor de 1/n. Segundo Eckenfelder (1980), valores altos de k_f associado a valores baixos de 1/n, promovem adsorção intensa na faixa de concentração estudada. O valor de k_f representa a capacidade de adsorção do carvão ativado e 1/n representa a intensidade que ocorre a adsorção.

Tabela 14: Valores das constantes das isotermas de Freundlich com seus respectivos coeficientes de correlação para os dois carvões usados.

Carvão	Constantes de Freundlich	
	kf	1/n
Norit	1,9602	1,5772
Carbomafra	1,0216	1,7405

Resultados semelhantes foram obtidos por Maia (2012), que utilizou os carvões em pó Norit e Carbomafra para tratamento biológico de lixiviados de aterro, que é um efluente com elevada concentração de matéria orgânica. Como resultados relata que o carvão Norit apresentou os melhores resultados para os lixiviados tratados sendo ajustados pela isoterma de Freundlich (k_f = 0,0034 e 1/n = 1,29 para lixiviado de Gramacho; k_f = 0,0147 e 1/n = 1,13 para lixiviado de Gericinó).

A Figura 22 mostra a massa de carbono orgânico removida do efluente em função das concentrações de carvão ativado utilizadas nos testes das isotermas.

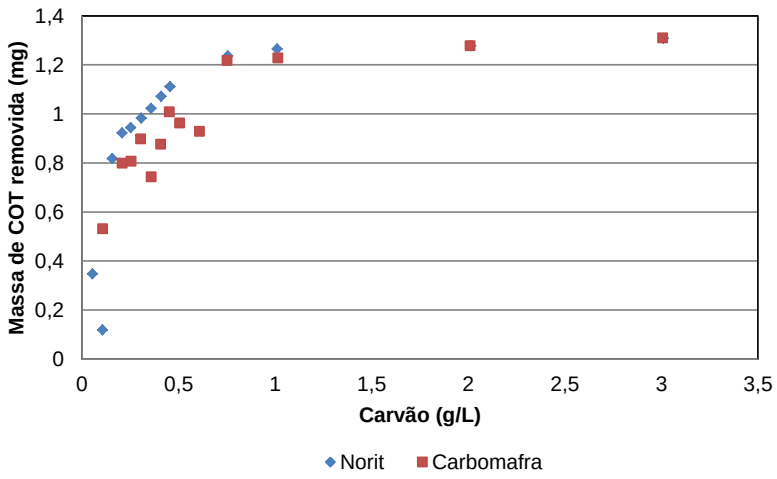


Figura 22: Resultados do COT removida para os ensaios de adsorção com diferentes concentrações dos carvões Norit 1240W e Carbomafra.

Corroborando com as conclusões obtidas pelos ajustes das isotermas, observa-se a vantagem do carvão Norit 1240W, promovendo melhor remoção de matéria orgânica do que o Carbomafra para concentrações de carvão menores que 1 g/L. Quando a concentração de carvão é aumentada, os dois possuem atuação similar. Isto mostra a melhor eficiência do Norit para remoção de COT em baixas concentrações.

Para validar os resultados, o teste t de Student mostrou que existe diferença ao realizar o ensaio com Norit e Carbomafra para as medidas de COT, ao analisar o intervalo de concentrações entre 0,2 e 0,45 g/L.

Diante dos resultados obtidos nesta etapa, o carvão ativado da marca Norit foi escolhido para realizar os experimentos com microfiltração submersa.

4.3 Microfiltração Submersa: Testes Preliminares

Antes de realizar os experimentos de permeação combinado com carvão ativado, foram realizados testes preliminares para definir a permeabilidade hidráulica da membrana e avaliar a influência dos parâmetros operacionais a serem utilizados nos experimentos.

4.3.1 Permeabilidade Hidráulica

De acordo com informações do fabricante, a permeabilidade hidráulica da membrana era de 182,75 L/h.m^2. No entanto, o valor encontrado foi de 110,77 L/h.m^2.

4.3.2 Condições Operacionais do Sistema de Microfiltração Submersa

Os resultados destes ensaios visam o melhor entendimento do efeito dos parâmetros de aeração e retrolavagem sobre o sistema de membranas. Para isso, foi testado um ciclo de retrolavagem de 8/10, uma vazão de ar de 20 L/h e uma pressão de 0,3 bar, utilizando apenas o efluente, sem adição de carvão no tanque de alimentação. As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados dos testes realizados desta seção.

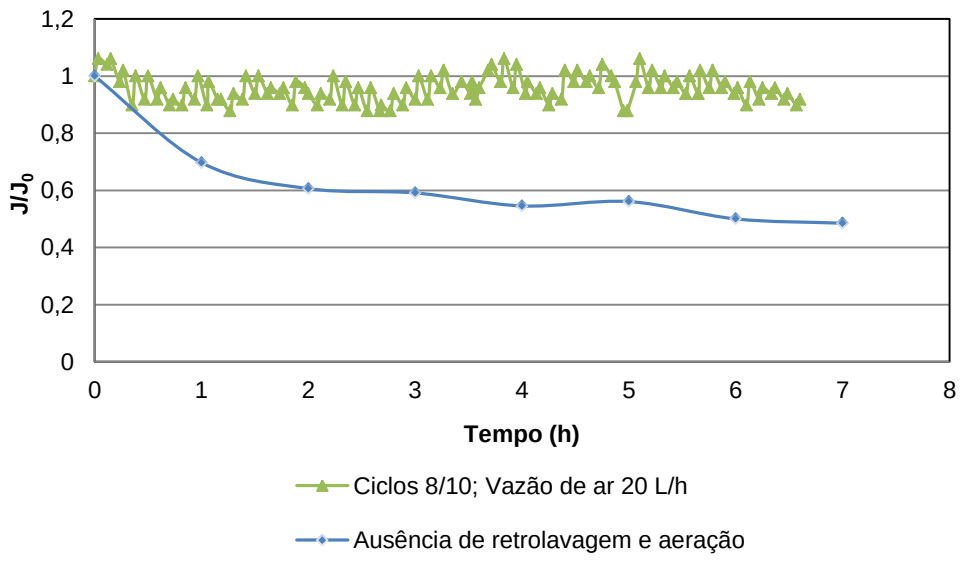


Figura 23: Perfis de fluxo ao longo do tempo durante microfiltração a 0,3 bar. Um ensaio foi realizado sem retrolavagem e sem aeração. O outro ensaio foi realizado com um ciclo de retrolavagem de 8/10 e vazão de ar 20 L/h.

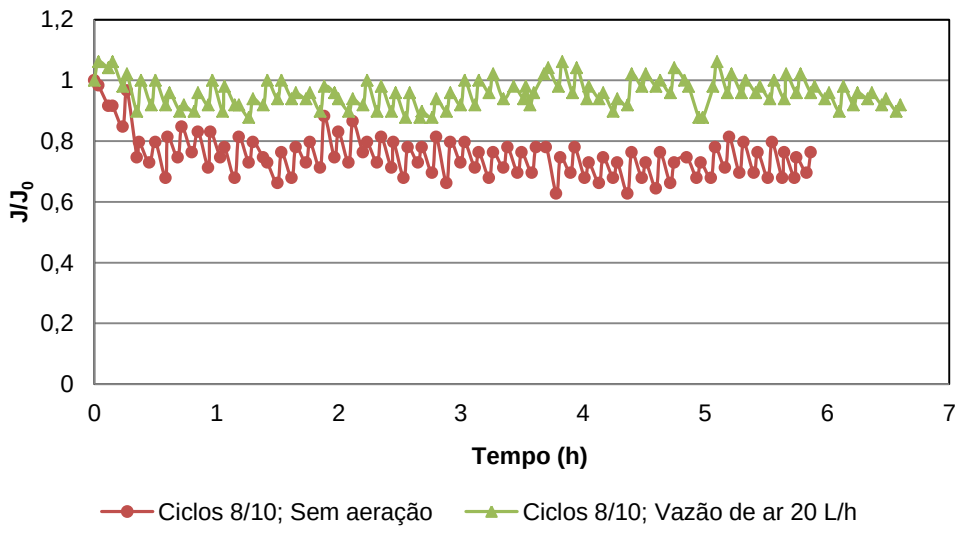


Figura 24: Influência da aeração sobre os perfis de fluxo ao longo do tempo durante microfiltração, nas condições de 0,3 bar e ciclo de retrolavagem 8/10.

A Figura 23 mostra que, na ausência de retrolavagem e aeração, não é possível manter o fluxo de permeado, tendo como efeito sua queda em todo tempo de filtração. Além disso, observa-se uma queda rápida com 1 hora de filtração. Por outro lado, nota-se que, no início da filtração com retrolavagem e aeração, há uma queda suave do fluxo e, ao longo de 7 horas de filtração, é possível manter o fluxo.

A Figura 24 apresenta o efeito da aeração quando o sistema operou a 0,3 bar com ciclo de retrolavagem 8/10. Verifica-se que a presença de ar promove fluxos mais elevados quando comparado com a ausência de ar em todo tempo de filtração. O uso de aeração ainda permite manter o fluxo inicial ao longo de toda permeação. Na ausência de ar, o fluxo apresenta uma queda com menos de 1 hora de filtração e não consegue retornar ao fluxo inicial.

Estudos realizados por Barbosa (2011), que avaliou efeitos de aeração sobre um efluente oriundo de lavadores de gases com concentração de fuligem de 48 g/L, mostraram que vazões de ar, nos valores 240, 120, e 60 L/h (consideradas baixas vazões), resultaram fluxos de permeado menores do que o experimento sem qualquer aeração. Tais resultados são explicados pela

sedimentação dos particulados, que representam a fuligem do efluente, quando o sistema opera com baixa vazão de ar, reduzindo a quantidade de partículas em contato com a membrana e, consequentemente, menor incrustação na superfície da membrana. Ao utilizar uma vazão de ar de 2400 L/h nas mesmas condições, obteve-se o fluxo permeado maior do que os outros experimentos, incluindo o experimento sem aeração.

Já em experimentos realizados por Mororó (2013), aeração é um parâmetro importante para a redução de incrustações nas membranas de MF, ao utilizar uma suspensão de fermento biológico na concentração de 8 g/L, visto que observou-se os maiores fluxos de permeado no testes nos quais a injeção de ar é utilizada (241 e 455 L/h). Os mesmos autores (MORORÓ, 2013; BARBOSA, 2011) também avaliaram a retrolavagem como mecanismo de limpeza e concluíram que a aplicação de retrolavagem em ciclos é eficaz para manter alto o fluxo de permeado através da membrana de MF.

A Figura 25 apresenta os valores de COT obtidos para os testes desta seção.

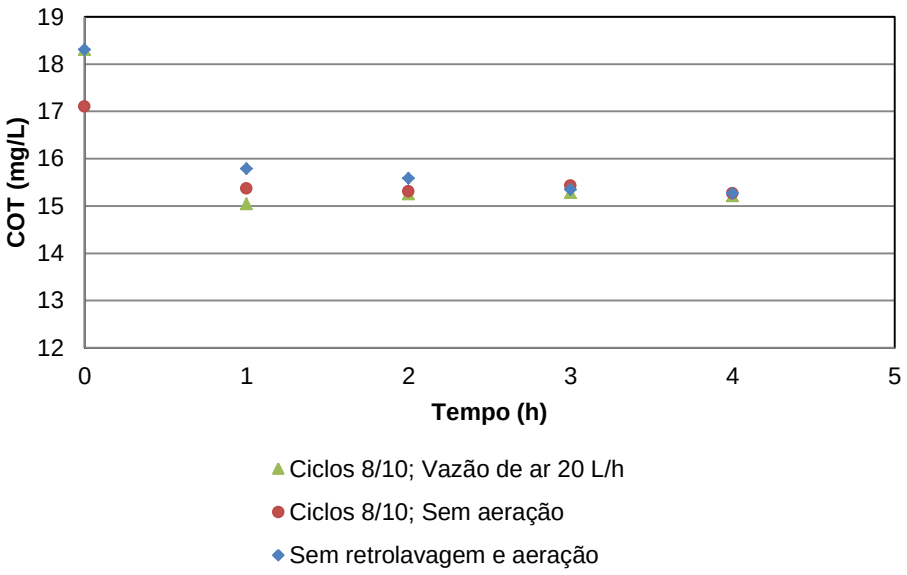


Figura 25: Resultados de COT ao longo do tempo durante microfiltração para diferentes condições operacionais.

Verifica-se, na Figura 25, o limite de remoção de COT promovido pela membrana após 2 h de filtração, nas diferentes condições operacionais avaliadas. Realizando o teste t de Student entre as diferentes condições operacionais, observou-se que os resultados eram estatisticamente diferentes. Dessa maneira, conclui-se que a retrolavagem apresentou influência no fluxo de permeado. O teste t de Student também mostrou que existe influência da aeração sobre a remoção de COT, comparando os experimentos realizados com retrolavagem com e sem aeração na primeira hora de filtração.

4.4 Microfiltração e Adsorção Combinados

Os resultados dos testes deste item visam ao melhor entendimento do efeito da granulometria e da concentração do carvão ativado sobre os perfis de fluxo permeado e remoções de matéria orgânica analisadas por parâmetros como DQO, COT e ABS_{245nm}. O carvão da marca Norit foi selecionado por ter maior capacidade adsortiva nos ensaios de isoterma na faixa de concentração estudada. Este carvão foi utilizado nas formas granular (CAG) e em pó (CAP).

Nos ensaios realizados com adição de carvão ativado no tanque de alimentação, a aeração é fundamental para garantir que as partículas do adsorvente se mantenham suspensas e agitadas para maior contato com o efluente. Por isso a aeração máxima foi utilizada para todos os testes realizados desta seção. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições operacionais dos ensaios realizados sem carvão ativado.

4.4.1 Efeito de Granulometria do Carvão Ativado

As Figuras 26 e 27 apresentam o comportamento do fluxo normalizado para diferentes granulometrias de carvão ativado. Alguns valores de fluxo normalizado estão maiores do que 1 pois o J_0 representa a primeira medida de

fluxo após um tempo indeterminado de filtração, como explicado anteriormente, não representando o fluxo inicial.

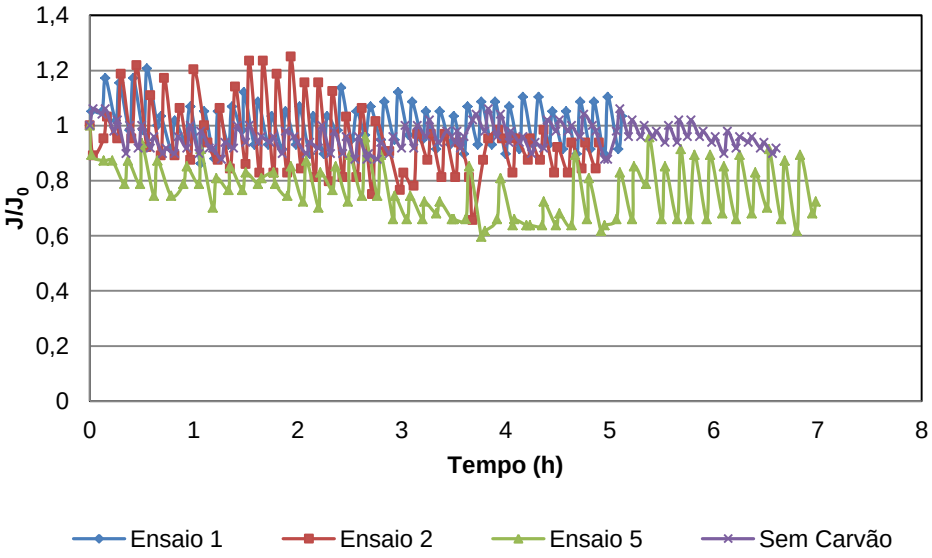


Figura 26: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a faixa granulométrica (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) com dosagem de 1 g/L de carvão ativado (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

Na Figura 26 observa-se que os fluxos normalizados dos ensaios 1 e 2 são mantidos ao longo do tempo, assim como os fluxos normalizados do experimento sem carvão. Este efeito não é verificado no ensaio 5, pois ocorre uma queda dos fluxos normalizados iniciais. Porém, após essa queda, os fluxos normalizados são mantidos ao longo da permeação. Isso ocorre, pois o ensaio 5 é realizado com CAP, aumentando a possibilidade de partículas muito finas estarem próximas à superfície da membrana e, consequentemente, podem impedir o fluxo através da membrana. Já os ensaios 1 e 2 são realizados com CAG, sendo mais difícil ocorrer formação de “torta” na superfície da membrana.

Resultado similar foi obtido por Dialynas e Diamadopoulos (2008), que observaram o aumento rápido da pressão transmembrana após adição de CAP, com tamanho de partícula de 0,15 mm e concentração de 2,5 g/L, em um sistema de UF, levando a interrupção do processo para realizar limpeza por retrolavagem. Os autores Gai e Kim (2008), ao utilizarem carvão ativado em pó com faixa de tamanho de partícula entre 0,149 e 0,045 mm e concentração de 20 g/L, notaram valores de pressão transmembrana menores comparados com os valores do efluente bruto sem carvão.

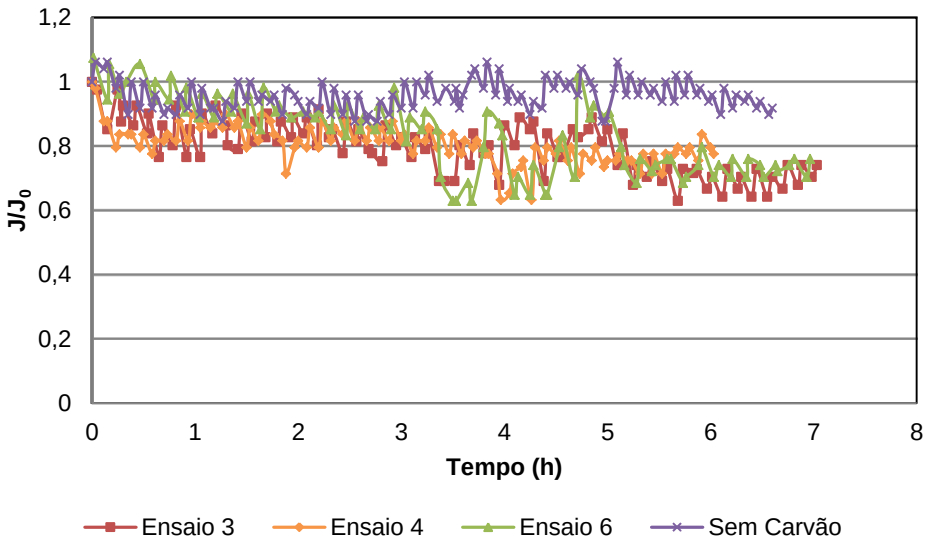


Figura 27: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a faixa granulométrica (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) com dosagem de 2 g/L de carvão ativado (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

Com o aumento da concentração de carvão ativado para 2 g/L, nota-se que os fluxos normalizados iniciais não foram mantidos ao longo do tempo em todos os experimentos apresentados na Figura 27. Isso ocorre justamente devido ao aumento de concentração de carvão ativado, que aumenta a concentração de sólidos no tanque de alimentação, dificultando a permeação. A Tabela 15 apresenta os resultados do teste t de Student realizado entre os

ensaios, para verificar a existência de influência da granulometria do carvão sobre o fluxo.

Tabela 15: Avaliação estatística dos dados das Figuras 26 e 27 com 3 h de filtração.

Ensaios	Resultados	Influência da granulometria do carvão
1 e 2	Estatisticamente iguais	Não ocorre
1 e 5	Estatisticamente diferentes	Ocorre
2 e 5	Estatisticamente diferentes	Ocorre
3 e 6	Estatisticamente iguais	Não ocorre
3 e 4	Estatisticamente iguais	Não ocorre
4 e 6	Estatisticamente iguais	Não ocorre

As Figuras 28 e 29 apresentam o comportamento de COT ao longo do tempo de permeação para diferentes granulometrias do carvão utilizado.

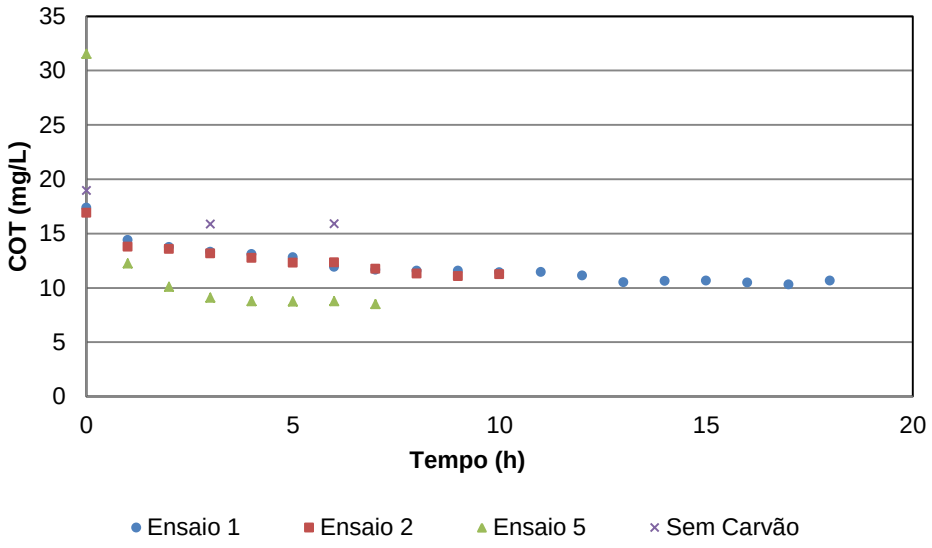


Figura 28: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) nos resultados de COT, com dosagem de 1 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

Observa-se, na Figura 28, que no ensaio 5 obteve-se maior remoção de COT (73% de remoção) em menos de 5 horas de filtração, quando comparado com os outros testes, visto que o valor de COT inicial para o ensaio 5 era maior do que os demais experimentos. Este fato mostra que o carvão utilizado em pó consegue remover melhor o COT, devido à sua maior superfície de contato com o efluente. Ao utilizar CAG, também é possível promover remoção de COT, porém de uma forma mais branda, sendo necessário muito tempo para estabilizar os valores de COT.

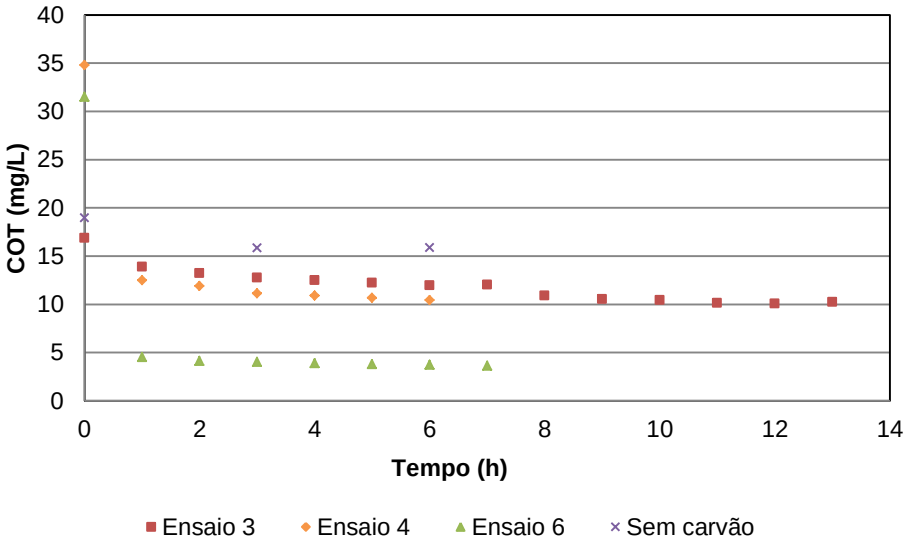


Figura 29: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) nos resultados de COT, com dosagem de 2 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

A Figura 29 mostra que, em 1 hora, é possível atingir um valor de COT menor do que 5 mg/L, partindo de um valor de COT em torno de 32 mg/L quando se realiza o ensaio 6, que é o CAP com a menor faixa granulométrica. O coeficiente de rejeição para o ensaio 6 foi de 88,5% de COT. O ensaio 4 também alcança elevados valores de remoção de COT, pois parte de 35 mg/L atingindo o valor de 12 mg/L, obtendo-se um percentual de remoção de COT de 65%. Porém, os valores de COT se mantêm estáveis após 3 horas de

permeação. O ensaio 3 não atinge uma remoção tão elevada quanto os outros experimentos (42,8%), mesmo que tenha sido realizado com um tempo maior. Os resultados das Figuras 28 e 29 mostram que os valores de COT reduzem com a diminuição do tamanho de partícula de carvão ativado.

Dialynas e Diamadopoulos (2008) também analisaram o efeito do carvão ativado com medidas de COT para carvão granular (0,75 g/L) e em pó (2,5 g/L e 0,15 mm). Observou que, após 6 h de filtração, foi alcançada uma remoção de COT de 60% utilizando carvão em pó. Após 9 h de filtração, foi alcançada uma remoção de COT de 36% utilizando carvão granular.

As Figuras 30 e 31 apresentam as medidas de DQO para diferentes granulometrias do carvão utilizado, considerando o efluente bruto, o efluente tratado somente com a microfiltração e o efluente tratado com microfiltração e carvão ativado. Na Tabela 16 encontram-se os percentuais de remoção de DQO dos ensaios realizados.

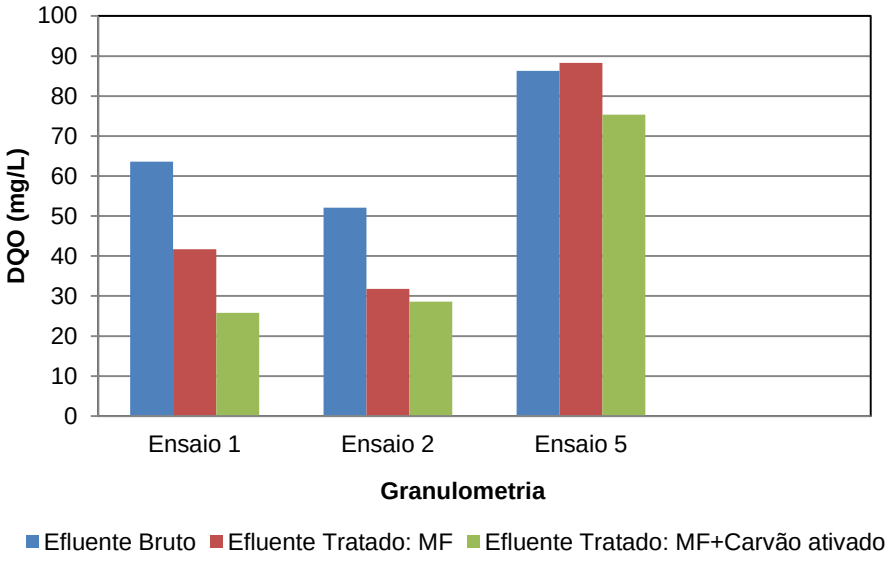


Figura 30: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) nos resultados de DQO, com dosagem de 1 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

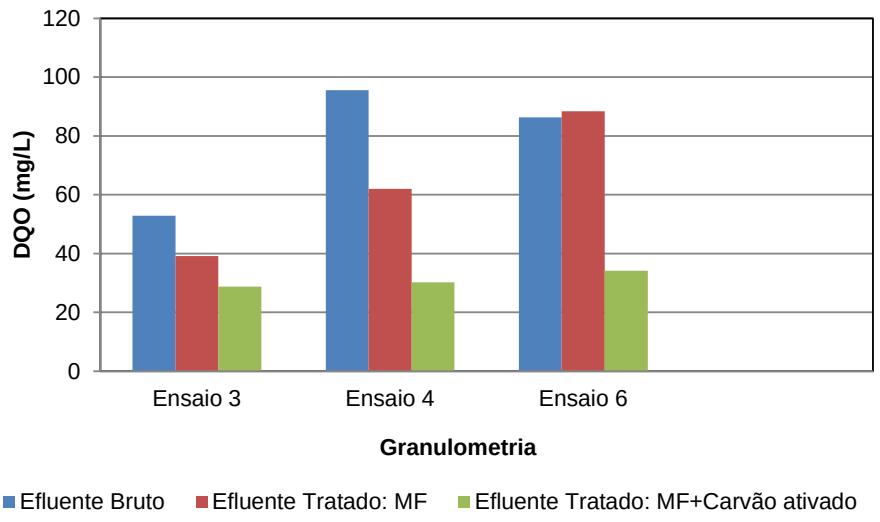


Figura 31: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) nos resultados de DQO, com dosagem de 2 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

Nota-se a redução de DQO em todos os ensaios com adição de carvão ativado, comparando com a DQO removida somente pela MF. A microfiltração por si só é capaz de remover parte da DQO, porém, remoções mais elevadas são alcançadas com carvão ativado.

Na Figura 30, a influência da granulometria do carvão ativado ocorre de forma contrária ao que se observou nos resultados de COT, visto que as remoções de DQO aumentaram com o aumento do tamanho de partícula. Este fato pode ser observado na Tabela 16, comparando os ensaios 1, 2 e 5.

Tabela 16: Percentuais de remoção de DQO para os ensaios realizados.

Ensaios	Remoção de DQO (%)
1	59
2	45
3	45
4	68
5	13
6	60

Ao observar a Figura 31, verificam-se as maiores remoções de DQO ocorrendo com CAP. O erro experimental associado às medidas de DQO é considerado 10%. Este dado mostra que os ensaios 5 e 6, considerando o efluente tratado somente com microfiltração e o efluente tratado com microfiltração e carvão ativado, não diferem estatisticamente.

As Figuras 32 e 33 apresentam as medidas de ABS_{254nm} ao longo do tempo de permeação para diferentes granulometrias do carvão utilizado, com o intuito de avaliar o comportamento do ABS_{254nm} ao longo do tempo.

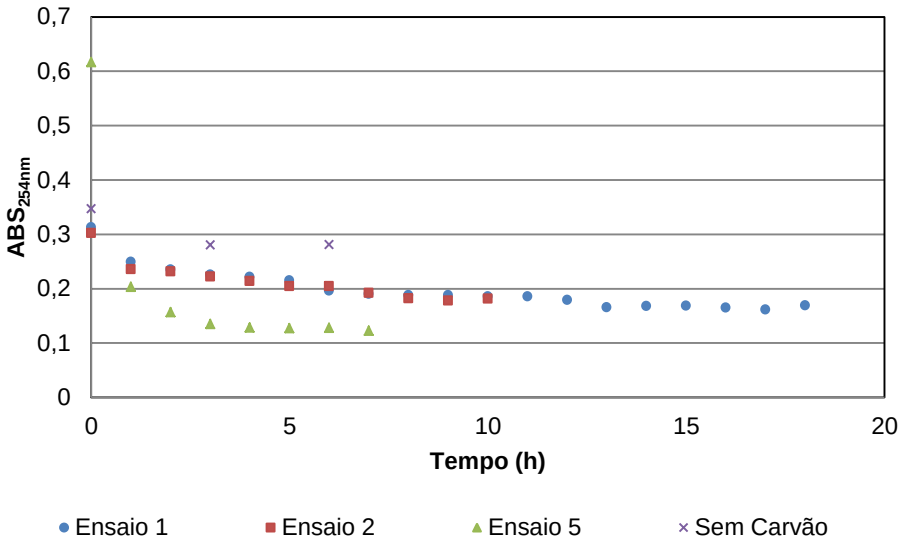


Figura 32: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 1 CAG: 1,18 - 0,84 mm; Ensaio 2 CAG: 0,59 - 0,42 mm; Ensaio 5 CAP: 0,045 - 0,037 mm) nos resultados de ABS_{254nm}, com dosagem de 1 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

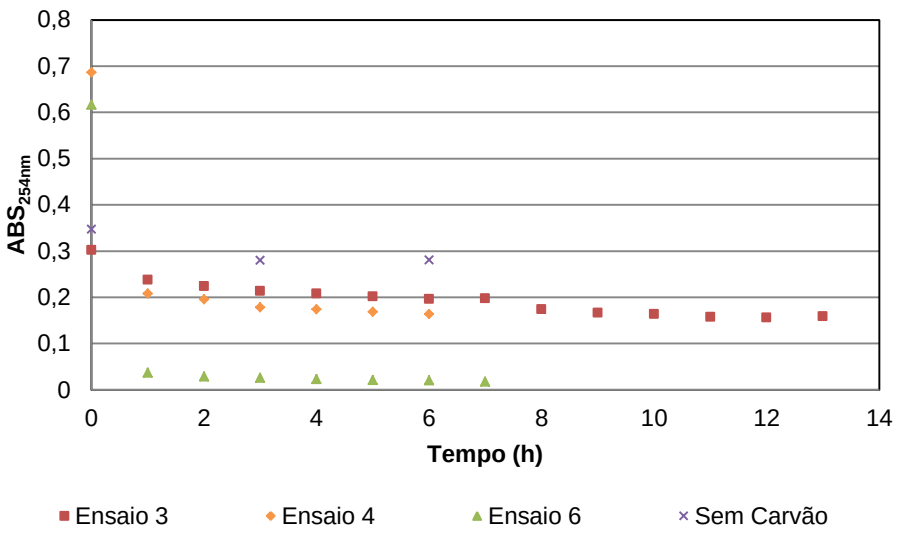


Figura 33: Influência da granulometria do carvão ativado (Ensaio 3 CAG: 0,59 – 0,42 mm; Ensaio 4 CAP: 0,149 – 0,125 mm; Ensaio 6 CAP: 0,045 – 0,037 mm) nos resultados de ABS_{254nm}, com dosagem de 2 g/L (0,3 bar; ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem; 20 L/h de ar).

Os resultados de ABS_{254nm} seguiram a mesma tendência do COT. As Figuras 32 e 33 mostram que as medidas de ABS_{254nm} também são influenciadas pela granulometria do carvão ativado, pois, ao se utilizar CAP (ensaios 5 e 6), valores mais baixos de ABS_{254nm} são alcançados.

Gai e Kim (2008) compararam os resultados da ABS_{254nm} para testes realizados com e sem carvão ativado. Utilizando 20 g/L de CAP com uma faixa granulométrica de 0,149 a 0,045 mm, observaram que o teste realizado com carvão removeu 82,4% de ABS_{254nm}, enquanto o teste sem carvão removeu 70,6%.

4.4.2 Efeito da Concentração do Carvão Ativado

Para um melhor entendimento dos efeitos do carvão ativado sobre o efluente, os ensaios também foram avaliados de acordo com a concentração

do carvão ativado. Assim, os resultados dos experimentos da seção 4.4.1 serão abordados, nesta seção, sob outro ponto de vista. As Figuras 34 e 35 apresentam o comportamento do fluxo normalizado para diferentes concentrações de carvão ativado. Alguns valores de fluxo normalizado também estão maiores do que 1, pois o J_0 representa a primeira medida de fluxo após um tempo indeterminado de filtração, como explicado anteriormente, não representando o fluxo inicial.

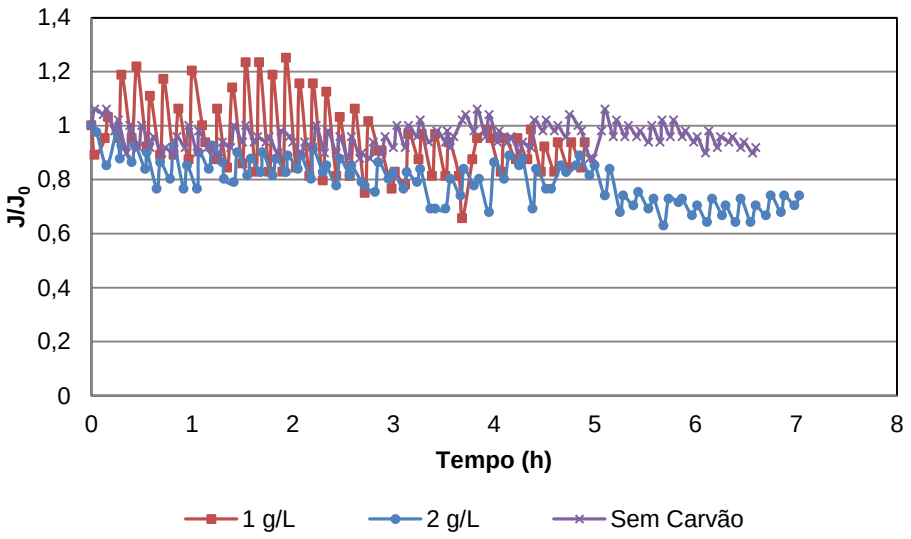


Figura 34: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a dosagem CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm). O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

Observa-se, na Figura 34, que o fluxo normalizado é mantido ao longo do tempo quando se utiliza uma concentração de 1 g/L de CAG. Ao aumentar a sua concentração, as medidas de fluxo normalizado diminuem com o tempo. Realizando o teste t de Student com 3 h de filtração entre os dois experimentos com CAG, verificou-se que existe diferença entre as medidas de fluxo normalizado ao utilizar concentrações de 1 e 2 g/L.

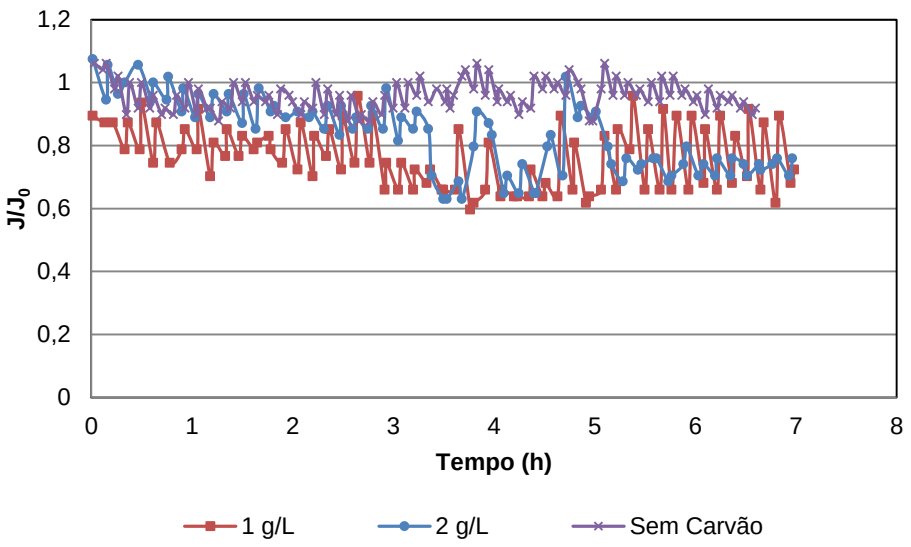


Figura 35: Perfil do fluxo permeado com o tempo, variando a dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm). O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

Observa-se, na Figura 35, que em nenhum dos dois experimentos com CAP os fluxos normalizados foram mantidos. Porém, os fluxos normalizados diminuem mais rapidamente para o experimento com 2 g/L em 3 h de filtração. Os efeitos da variação da concentração sobre o fluxo normalizado ocorreram até as 5 h de filtração. Após esse tempo, os efeitos passam a ser iguais. Isto pode estar ocorrendo devido às partículas de carvão atuarem como sólidos suspensos, dificultando a passagem do efluente através da membrana, ao invés de promover aumento do fluxo. Outro fator é o tamanho do poro da membrana de fibras-ocas e o tamanho relativo do CAP. Devido à faixa granulométrica de CAP utilizada (0,045 e 0,037 mm), as partículas de carvão permanecem adsorvidas na superfície da membrana, podendo causar entupimento de alguns poros da membrana.

A fim de validar os resultados observados na Figura 35, foi realizado o teste t de Student. A Tabela 17 mostra a avaliação estatística realizada entre os ensaios com 1 e 2 g/L de CAP.

Tabela 17: Avaliação estatística dos dados da Figura 35.

Tipo de carvão	Período de Filtração (h)	Resultados	Influência da granulometria do carvão
CAP	0 - 3	Estatisticamente diferentes	Ocorre
	3 - 5	Estatisticamente diferentes	Ocorre
	5 - 7	Estatisticamente iguais	Não ocorre

As Figuras 36 e 37 apresentam as medidas de COT ao longo do tempo de permeação para diferentes dosagens do carvão utilizado, com o intuito de avaliar o comportamento do COT ao longo do tempo.

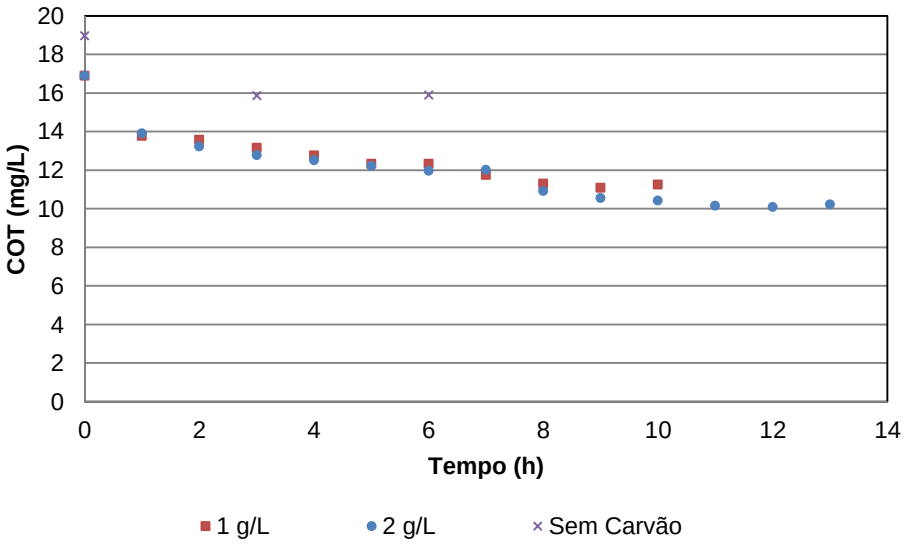


Figura 36: Influência da dosagem de CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm) nos resultados de COT. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

A Figura 36 mostra que o carvão ativado promoveu a mesma remoção de COT para as duas dosagens, mas foi necessário muito tempo para estabilizar as medidas de COT.

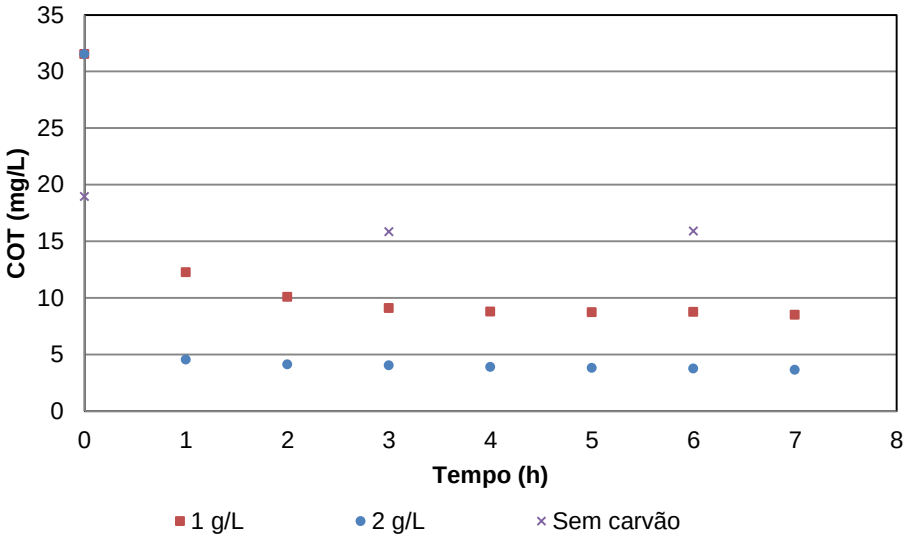


Figura 37: Influência da dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm) nos resultados de COT. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

A Figura 37 mostra que é possível atingir valores estáveis de COT em 3 h com 1 g/L de carvão ativado e em 2 h com 2 g/L de carvão ativado, utilizando CAP. Verificou-se que maiores remoções de COT são alcançadas com o aumento da concentração de CAP.

Segundo Kim et al. (2005), foram alcançadas remoções de COT de 52, 74,4 e 82,5% ao se utilizar concentrações de CAP de 0, 10 e 40 g/L, respectivamente, evidenciando que melhores remoções de COT são promovidas com maiores concentrações de CAP. Os autores desenvolveram um processo contínuo de microfiltração submersa com carvão ativado acoplado para o tratamento de um efluente sintético, com características efluente oriundo de tratamento secundário. Neste trabalho foi utilizado carvão ativado com tamanho de partícula variando entre 0,022 e 0,045 mm.

Em estudos realizados por Vigneswaran et al. (2007), foi verificado que o aumento da dosagem de CAP (2, 5 e 10 g/L) não proporcionou diferenças perceptíveis na remoção de COT. Os autores analisaram um sistema híbrido contínuo de membranas submersas com carvão ativado para avaliar efeitos

dos parâmetros operacionais tais como fluxo de filtração, dose de CAP inicial e taxa de aeração, utilizando membranas de fibras-ocas. O efluente utilizado foi esgoto biologicamente tratado.

As Figuras 38 e 39 apresentam as medidas de DQO para diferentes dosagens do carvão utilizado, considerando o efluente bruto, o efluente tratado somente com a microfiltração e o efluente tratado com microfiltração e carvão ativado.

Assim como nos resultados do efeito da granulometria sobre a DQO, as medidas de DQO para o efluente tratado somente com MF foram realizadas com o intuito de ilustrar a diferença entre o uso da MF sozinha e o uso combinado da MF e do carvão ativado.

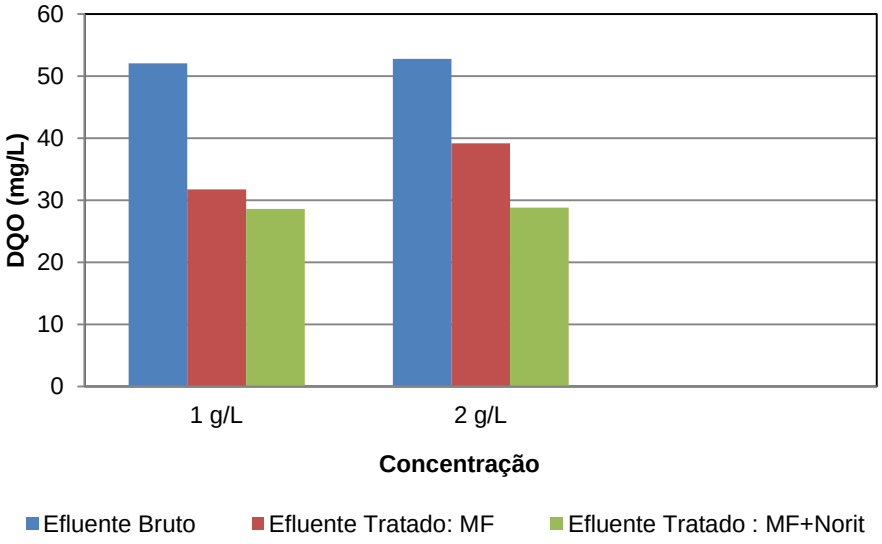


Figura 38: Influência da dosagem de CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm) nos resultados de DQO. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

A Figura 38 mostra que remoções semelhantes foram alcançadas para 1 e 2 g/L de CAG, aproximadamente 45%. Isso mostra que o aumento da

concentração de CAG para 2 g/L não influenciou em maiores remoções de DQO, comparando com o ensaio realizado com 1 g/L de CAG.

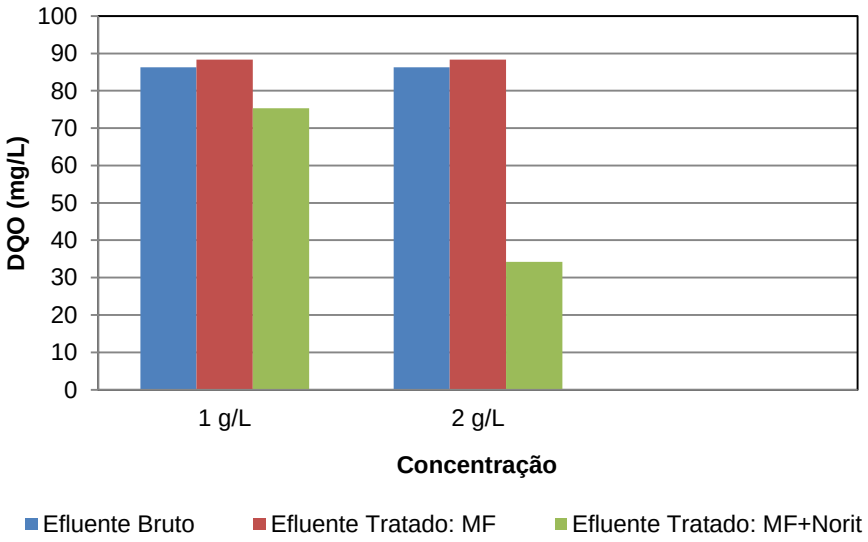


Figura 39: Influência da dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm) nos resultados de DQO. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

Já na Figura 39, o aumento da concentração propiciou um aumento de remoção de DQO, quando se utilizou CAP, com remoções de DQO de 13% para 1 g/L de CAP e 60% para 2 g/L. Este resultado indica a influência da concentração do carvão ativado sobre as medidas de DQO, quando se utiliza CAP.

As Figuras 40 e 41 apresentam as medidas de ABS_{254nm} ao longo do tempo de permeação para diferentes dosagens do carvão utilizado, com o intuito de avaliar o comportamento do ABS_{254nm} ao longo do tempo.

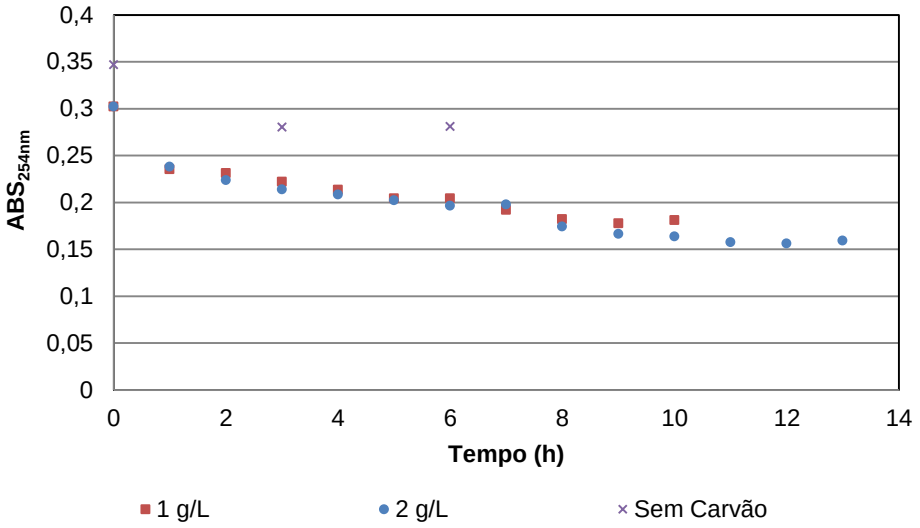


Figura 40: Influência da dosagem de CAG (faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm) nos resultados de ABS_{254nm}. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

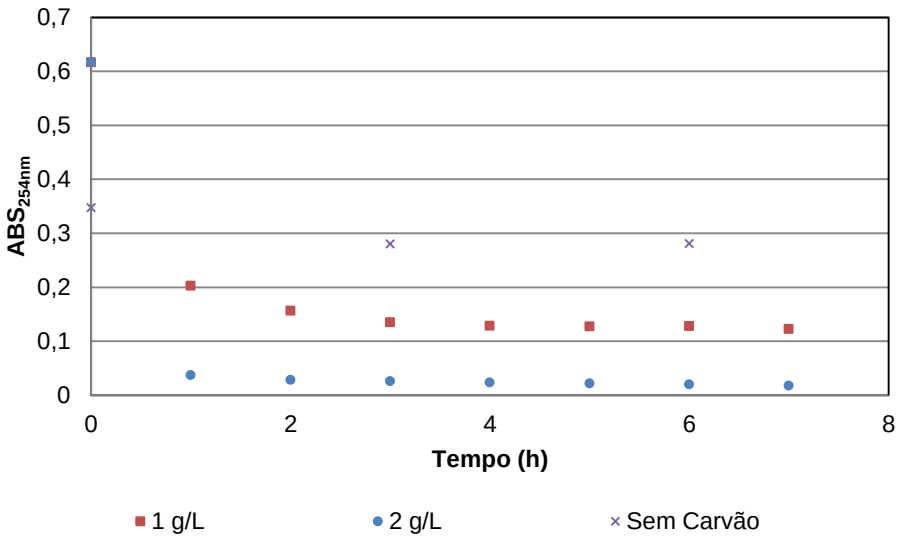


Figura 41: Influência da dosagem de CAP (faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm) nos resultados de ABS_{254nm}. O sistema foi operado a 0,3 bar, ciclo de retrolavagem de 8 minutos de permeação/10 segundos de retrolavagem e 20 L/h de ar.

Ao avaliar as Figuras 40 e 41, nota-se que, para a faixa granulométrica entre 0,59 e 0,42 mm, o aumento da concentração de carvão não promover diferença na remoção de ABS_{254nm}. Porém, ao se utilizar a faixa granulométrica entre 0,045 e 0,037 mm, o aumento da concentração de carvão promoveu valores menores de ABS_{254nm}. Este resultado mostra a influência da dosagem de carvão sobre medidas de ABS_{254nm}, quando se utilizou CAP.

Segundo Kim et al. (2005), remoções de 64, 89,6 e 95,7% de ABS_{254nm} foram alcançadas aos se utilizar concentrações de CAP de 0, 10 e 40 g/L, respectivamente. Em seu trabalho foi utilizado carvão ativado com tamanho de partícula variando entre 0,022 e 0,045 mm.

Após executar alguns testes, a permeabilidade hidráulica foi novamente medida para verificar se era necessário realizar limpeza química das membranas. Como não se verificou uma queda significativa no fluxo de permeado após os ensaios e o valor da permeabilidade hidráulica se manteve próximo inicial, a limpeza química não foi executada.

A Figura 42 apresenta a diferença visual entre o efluente bruto, o efluente tratado somente com microfiltração submersa e o efluente tratado com microfiltração submersa e carvão ativado (2 g/L e 0,045-0,037 mm de CAP).

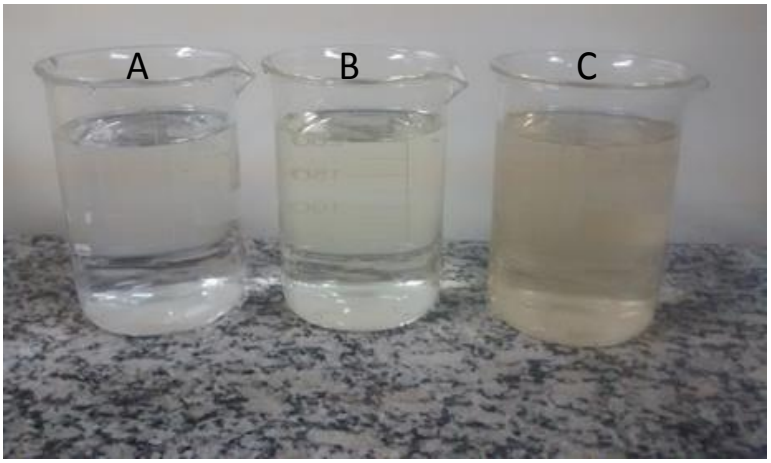


Figura 42: Amostras de permeado tratado com e sem carvão ativado e efluente bruto: (A) permeado tratado com microfiltração submersa e carvão ativado; (B) permeado tratado com microfiltração submersa; (C) efluente bruto.

4.4.3 Resumo dos Resultados de Microfiltração Submersa Combinado Carvão Ativado

Para avaliar o ensaio que obteve o melhor desempenho com relação aos parâmetros avaliados, foi realizada uma comparação entre os resultados de J/J_0, COT, DQO e ABS_{254nm} para cada ensaio. A Tabela 18 apresenta o resumo dos resultados obtidos.

Tabela 18: Resumo dos resultados de J/J_0, COT, DQO e ABS_{254nm} de cada ensaio.

Concentração de carvão (g/L)	Granulometria (mm)	J/J_0	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	ABS_{254nm}
1	1,18 - 0,84	Se manteve	Baixa remoção	Elevada remoção	Baixa remoção
1	0,59 - 0,42	Se manteve	Baixa remoção	Moderada remoção	Baixa remoção
2	0,59 - 0,42	Não se manteve	Baixa remoção	Moderada remoção	Baixa remoção
2	0,149 - 0,125	Não se manteve	Baixa remoção	Elevada remoção	Baixa remoção
1	0,045 - 0,037	Não se manteve	Elevada remoção	Baixa remoção	Elevada remoção
2	0,045 - 0,037	Não se manteve	Elevada remoção	Elevada remoção	Elevada remoção

A partir da Tabela 18, verifica-se que o ensaio de concentração 2 g/L e granulometria 0,045-0,037 mm foi o único que obteve elevada remoção de COT, DQO e $ABS_{254nm.}$ Mesmo que o fluxo normalizado inicial não tenha se mantido ao longo do tempo, é possível operar o sistema com fluxo mais baixo e obter elevadas remoções. Além disso, as condições deste ensaio forneceram um efluente dentro dos parâmetros exigidos para a alimentação do sistema de eletrodiálise, cujo valor é de 5 mg/L de COT.

5. Conclusões

O presente estudo avaliou o uso do carvão ativado associado ao sistema de membranas submersas para o tratamento de efluente de refinaria, com o intuito de condicioná-lo ao tratamento de eletrodiálise reversa e gerar água de reúso. Os resultados mostraram a viabilidade do tratamento do efluente pelo processo proposto, já que foi possível atingir o valor de COT adequado para a entrada da eletrodiálise em um dos ensaios realizados.

Os testes de adsorção em carvão ativado permitiram selecionar o melhor carvão para as características físico-químicas do efluente. O carvão ativado da marca Norit, de origem betuminosa e de fabricação importada, tem sido bastante estudado na literatura e foi o carvão escolhido por apresentar os resultados de melhor adsorção dos componentes do efluente. O carvão ativado da marca Norit apresentou maior valor de k_f (1,96) e menor valor de 1/n (1,57) comparado com o carvão da marca Carbomafra (k_f = 1,02 e 1/n = 1,74).

Ao avaliar o processo de microfiltração sem adição de carvão ativado, foi observado que tanto a aeração quanto a retrolavagem promoveram fluxos normalizados constantes ao longo do tempo, quando comparado com os testes realizados sem aeração e sem retrolavagem. Ao avaliar somente o efeito da aeração, os testes realizados sem aeração e com retrolavagem apresentaram queda do fluxo normalizado inicial. Porém, o fluxo normalizado se manteve constante ao longo do tempo. Já os testes realizados com aeração e com retrolavagem não apresentaram queda elevada inicial e os fluxos normalizados se mantiveram ao longo do tempo.

Os ensaios de carvão ativado associados à membrana submersa indicaram forte influência da granulometria e da concentração de carvão ativado sobre o fluxo permeado, a DQO, o COT e a ABS_{254nm}.

Com relação ao fluxo permeado, foi verificado que a redução do tamanho de partícula do carvão ativado, utilizando uma mesma concentração de carvão ativado, promove queda do fluxo permeado quando comparado ao fluxo normalizado inicial. Ao contrário dos resultados encontrados na literatura,

o carvão ativado em pó dificultou o fluxo de permeado, já que permanece sobre as fibras-ocas da membrana, formando uma “torta” fina. Além disso, ao aumentar a concentração de carvão Norit 1240W, independente da granulometria, notou-se queda do fluxo normalizado ao longo do tempo, não sendo possível manter o valor do fluxo normalizado inicial.

Maiores remoções de COT e ABS_{254nm} foram alcançadas com CAP. Além disso, os valores de COT se estabilizaram com um tempo de filtração menor quando se utilizou CAP, comparados com CAG. Ao aumentar a concentração de carvão ativado, verificou-se aumento de remoção de COT e ABS_{254nm} para os ensaios com CAP. Porém, não se obteve maiores remoções quando a concentração de CAG foi aumentada.

Observou-se que o carvão ativado auxilia na remoção de DQO, em todos os ensaios, quando comparado com a remoção realizada apenas pela MF. Porém, não se pode afirmar a influência da granulometria do carvão sobre a remoção de DQO, pois, nos ensaios 1, 2 e 5 realizados com 1 g/L de carvão ativado (CAG, CAG e CAP respectivamente), houve aumento de remoção de DQO com o aumento da granulometria . Ao analisar os efeitos da concentração do Norit, verificou-se que, o aumento da concentração de CAG não promoveu maiores remoções de DQO. Porém, o aumento da concentração CAP alcançou maiores remoções de DQO.

Ao comparar a permeabilidade hidráulica inicial com a permeabilidade hidráulica após alguns ensaios de MF com carvão ativado, foi verificado que não houve grandes variações entre os valores medidos. Portanto, não houve necessidade de realizar limpeza química. A limpeza por retrolavagem, utilizada em todos os experimentos com carvão ativado, foi suficiente para manter o fluxo por longos períodos.

O ensaio de microfiltração submersa combinado com carvão ativado realizado com CAP (faixa granulométrica de 0,045 a 0,037 mm) e concentração 2 g/L foi o teste que apresentou os melhores resultados em termos de remoção de COT, ABS_{254nm} e DQO, obtendo um valor menor do que 5 mg/L de COT. Porém, não foi possível manter o fluxo de permeado inicial. Este resultado atende aos requisitos de entrada da eletrodiálise para obter água de reúso.

6. Sugestões

Podem ser realizadas mais combinações de faixas granulométricas e concentração de carvão ativado, de forma a otimizar as remoções dos parâmetros de COT, ABS_{254nm} e DQO.

Estudar um intervalo de tempo maior (48 h) para o CAG, a fim de avaliar os efeitos de adsorção, já que sua área superficial exposta aos contaminantes é menor quando comparado ao CAP.

Além disso, deve-se estudar a reposição do carvão ativado em um processo contínuo.

7. Referências

Agência Nacional de Águas – ANA. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil. Brasília, 2013. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/docs/conj2013_rel.pdf>. Acesso em: 5 de agosto de 2015.

Agência Nacional do Petróleo - ANP. Anuário estatístico da indústria brasileira do petróleo e gás natural. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=68644> . Acesso em: 24 de fevereiro de 2015.

American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM D4175-09a, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 2 de agosto de 2015.

American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM D3860-98(2014), Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 20 de julho de 2015.

AMORIM, R. D. S. Abastecimento de água de uma refinaria de petróleo: Caso REPLAN. 2005. 193 f. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão). Universidade Federal Fluminense, Niterói.

APHA / AWWA / WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. Ed. USA, APHA, 2005.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications. 2 ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. CRC press, 2005.

BARBOSA, F. L. Regulamentação do reúso da água em refinarias–análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional. 2007. 265 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). Programa

de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BARBOSA, G. M. Processo de clarificação convencional combinado com microfiltração visando ao reúso de efluente da indústria sucroalcooleira. 2011. 160 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil, Brasília, 1988. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm>. Acesso em: 5 de agosto de 2015.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH. Conjunto de normas legais: recursos hídricos, 8 ed. Brasília, 2014. Disponível em: <http://www.cnrh.gov.br/>. Acesso em: 5 de agosto de 2015.

COUTO, J. M. S. Estudos de tratabilidade do efluente da indústria petroquímica com vistas ao reuso. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DIALYNAS, E.; DIAMADOPOULOS, E. Integration of immersed membrane ultrafiltration with coagulation and activated carbon adsorption for advanced treatment of municipal wastewater. Desalination, v. 230, n. 1, p. 113-127, 2008.

DIYA'UDDEEN, B. H. et al. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. Process Safety and Environmental Protection, v. 89, n. 2, p. 95-105, 2011.

ECKENFELDER, W. W. Industrial water pollution control. 3. ed. McGraw-Hill, 2000. ISBN 007018903X.

Environmental Protection Agency - EPA. Guidelines for water reuse, USA, 2012. Disponível em: <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P100FS7K.pdf>. Acesso em: 5 de agosto de 2015.

EUROPEAN COMMISSION. Best Available Techniques (BAT). Reference document for the refining of mineral oil and gas. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2015. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/REF_BREF_2015.pdf>. Acesso em: 28 de setembro de 2015.

FAKHRU'L-RAZI, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009.

Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Falta de normas técnicas para reúso de água ainda é um problema no país. São Paulo, 3 de abril de 2013. Disponível em: http://www.abes-sp.org.br/noticias/19-noticias-abes/4203-falta-de-normas-tecnicas-para-reuso-de-agua-ainda-e-um-problema-no-pais. Acesso em: 16 de novembro de 2015.

FARAH, M. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro, LTC, 2012.

FIESP/CIESP. Conservação e reúso de água: manual de orientações para o setor industrial, vol.1. Disponível em: <http://www.ciesp.com.br/wp-content/uploads/2012/11/Conservação-e-reúso-de-água-Manual-de-orientações-para-o-setor-industrial.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2015.

FLORIDO, P. L. Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas. 2011. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GAI, X.-J. KIM, H.-S. The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment. Desalination, v. 225, n. 1, p. 288-300, 2008.

GOMBATA, M. Você sabe como funciona o pré-sal?. Carta Capital. 21 de setembro de 2015. Disponível em: <http://www.cartacapital.com.br/especiais/infraestrutura/voce-sabe-como-funciona-o-pre-sal-8856.html>. Acesso em: 4 de novembro de 2015.

HABERT, A. C. et al. Processos de separação por membranas. E-papers, 2006.

HESPANHOL, I. Potencial de reúso de água no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aqüíferos. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 7, n. 4, p. 75-95, 2002.

HOWE, K. J. et al. Principles of water treatment. John Wiley & Sons, Inc. 2012.

KIM, H.-S. et al. Development of a microfilter separation system coupled with a high dose of powdered activated carbon for advanced water treatment. Desalination, v. 186, n. 1, p. 215-226, 2005.

KIM, H.-S. et al. Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. Desalination, v. 202, n. 1, p. 271-277, 2007.

MACHADO, L. M. O. Estudo da regeneração com naoh em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. 2013. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MAIA, L. S. Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterro de resíduos. 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. 2001. 279 f. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2005. ISBN 8571931232.

METCALF, E. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. 4. ed. McGraw-Hill, 2003.

MORORÓ, R. R. Estudo de novo permeador para biorreatores com membranas (BRM) visando ao controle de incrustações. 2013. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2 ed. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NEIVA, J. Conheça o petróleo e outras fontes de energia. 4. ed. Ao Livro Técnico, 1983.

PEIG, D. B. Configurações para sistemas de membranas. Daniel Brooke Peig, 24 de junho de 2010. Disponível em:<http://www.danbp.org/w/Configura%C3%A7%C3%B5es_para_sistemas_de_membranas>. Acesso em: 7 de agosto de 2015.

PETROBRAS. Relatório de sustentabilidade, 2013. Disponível em: http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-de-sustentabilidade/. Acesso em: 30 de maio de 2015.

POMBO, F. R. Gestão da demanda de água na indústria de refino de petróleo: desafios e oportunidades de racionalização. 2011. 152 f. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético). Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RAMALHO, R. S. Tratamiento de aguas residuales. Reverté, 1990. ISBN 8429179755.

SCHOR, A. R. Riscos e alternativas para o abastecimento de água em uma refinaria de petróleo estudo de caso: refinaria Duque de Caxias - REDUC. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil).

Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SHANMUGANATHAN, S. et al. Experimental evaluation of microfiltration–granular activated carbon (MF–GAC)/nano filter hybrid system in high quality water reuse. Journal of Membrane Science, v. 476, p. 1-9, 2015.

SILVA, J. C. Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo. 2010. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. Physical-chemical treatment of water and wastewater. CRC press, 2003.

SINGH, R. REMOVED: Oil and gas: Produced water treatment for beneficial uses. Filtration & Separation, v. 47, n. 1, p. 20-23, 2010.

SOUZA, B. M. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro.

SPELLMAN, F. R. Handbook of water & wastewater treatment plant operations. CRC Press, 2003.

SZKLO, A. S. Fundamentos do refino de petróleo. Rio de Janeiro, Interciência, 2005. ISBN 8571931291.

SZKLO, A. S. et al. Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e economia. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

TAY, J.-H.; JEYASEELAN, S. Membrane filtration for reuse of wastewater from beverage industry. Resources, conservation and recycling, v. 15, n. 1, p. 33-40, 1995.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2004. ISBN 8571930465.

TOUMA, S. L. Testes acelerados em colunas de pequena escala: o uso de carvão ativado granular em projetos de reúso de efluentes de refinarias de petróleo. 2013. 227 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VIGNESWARAN, S. et al. Submerged membrane adsorption hybrid system (SMAHS): process control and optimization of operating parameters. Desalination, v. 202, n. 1, p. 392-399, 2007.

WEBER, W. Ambiente das águas no Estado do Rio de Janeiro. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável-SEMADS, 2001.