


CONFERIDO

PROC. Nº 21.7065, 09
RUB 7.082
PRPG 1.1.1.1.1.1.1.1

ERRATA

Eu, Mirthys Cozzett Gasparini, aluna de Mestrado do curso de Engenharia Civil, área de Saneamento e Ambiente, informo que deve-se considerar a seguinte errata nas páginas 2 e 3: onde se lê Milena Guedes Maniero, leia-se Milena Guedes Maniero Ferreira.



Mirthys Cozzett Gasparini
Aluna



José Roberto Guimarães
Orientador



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

**ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN: QUALIDADE E
APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Mirthys Cozzett Gasparini

**Campinas, SP
2011**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

Mirthys Cozzett Gasparini

**ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN: QUALIDADE E
APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientador: José Roberto Guimarães
Co-orientador: Carlos Gomes da Nave Mendes

**Campinas, SP
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G213a Gasparini, Mirthys Cozzett
Águas de processo da REPLAN: qualidade e
aplicação de processos oxidativos avançados / Mirthys
Cozzett Gasparini. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: José Roberto Guimarães, Carlos Gomes
da Nave Mendes.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo.

1. Processos oxidativos avançados (POA). 2.
Petróleo - Refinaria. 3. Efluente industrial. 4.
Caracterização. 5. Água - Reutilização. I. Guimarães,
José Roberto. II. Mendes, Carlos Gomes da Nave. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.

Título em Inglês: Process water from a Petroleum Refinery (REPLAN): quality
and application of advanced oxidation process

Palavras-chave em Inglês: Advanced oxidation processes (AOPs), Petroleum
refinery, Industrial effluent, Characterization, Water -
Reuse

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Milena Guedes Maniero, Márcia Walquiria de Carvalho
Dezotti

Data da defesa: 29/03/2011

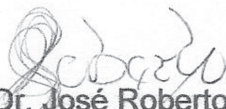
Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

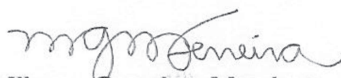
**ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN: QUALIDADE E APLICAÇÃO DE
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Mirthys Cozzett Gasparini

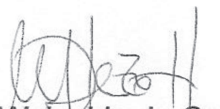
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Presidente e Orientador UNICAMP/FEC



Dra. Milena Guedes Maniero
UNICAMP/FEC



Profa. Dra. Márcia Walquiria de Carvalho Dezotti
UFRJ/COPPE

Campinas, 29 de março de 2011.

Aos meus pais, *Afonso* e *Inês*, por toda a dedicação para a minha formação, e ao meu namorado e amigo *Rodrigo*, pelo amor, apoio, paciência, companheirismo e compreensão nos momentos de ausência.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. José Roberto Guimarães (Tuca), pela oportunidade do Mestrado, orientação, disponibilidade, paciência, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes, pela atenção, co-orientação e informações referentes aos reusos das águas de processo da REPLAN.

À Dra. Milena Guedes, pelas valiosas dicas e orientações, e pela participação nas Comissões Julgadoras do Exame de Qualificação e de Defesa.

À Professora Dra. Márcia Dezotti, por ter aceitado o convite para participar da Comissão Julgadora de Defesa.

À Dra. Luciana Urbano dos Santos e à Professora Dra. Márcia Matiko Kondo pela participação como suplentes da Comissão Julgadora de Defesa.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

À PETROBRAS, pela infra-estrutura e autorização da publicação dos dados.

A todos os colegas da REPLAN, pela ajuda e informações cedidas durante a realização da primeira fase deste trabalho.

Ao Enelton e à Ligia, pela paciência em todo o tempo que utilizei as dependências do LABSAN, e por sempre estarem disponíveis quando precisei deles.

Aos meus colegas da UNICAMP, por permitirem momentos de descontração e alegria.

Ao amigo Caio, pela amizade, pelas ajudas sempre oportunas e pelas risadas.

Aos amigos e amigas por tornarem minha vida mais alegre e agradável.

A Deus, pela vida, e apoio nos momentos difíceis e nas horas de decisão.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

“No final, nossa sociedade será definida
não somente pelo que criamos, mas pelo
que nos recusamos a destruir”.

John Sawhill

RESUMO

GASPARINI, M. C. **Águas de Processo da REPLAN: Qualidade e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados**. 2011. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

No presente trabalho foi realizada a caracterização de várias correntes de águas de processo da REPLAN (Refinaria de Paulínia), bem como a avaliação dos processos de fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV), reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) no tratamento de um dos efluentes, principalmente na degradação dos compostos orgânicos. Analisando-se os dados de caracterização dos diferentes efluentes foi possível sugerir alternativas de reuso no processo de refino, como também selecionar a corrente de água ácida retificada para aplicação dos processos físico-químicos de tratamento. A eficiência dos ensaios de tratabilidade foi baseada na redução da concentração do carbono orgânico dissolvido (COD). Dentre os processos estudados, os processos oxidativos avançados (POA) H_2O_2/UV e foto-Fenton apresentaram 95 % de eficiência após 150 minutos de ensaio. As condições ótimas foram obtidas na relação mássica COD: H_2O_2 de 1:7 para o processo peroxidação assistida por radiação UV, e de 1:5 e concentração de Fe^{2+} de 31 mg/L para o processo foto-Fenton. O efluente tratado pelo processo H_2O_2/UV poderia ser reutilizado como água de reposição no sistema de resfriamento, já que esta é responsável por 49 % do total de água utilizada na refinaria.

Palavras-chave: Águas de processo, Processos oxidativos avançados (POA), Refinaria de petróleo, Reuso.

ABSTRACT

GASPARINI, M. C. **Águas de Processo da REPLAN: Qualidade e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados**. 2011. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

In the present study was performed the characterization of various process water from REPLAN (Paulínia Refinery) as well as an assessment of 5 processes to treat one of the effluents: photolysis (UV), peroxidation (H_2O_2), peroxidation assisted by ultraviolet radiation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fenton reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) and photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), in order to degrade the organic compounds. Effluents characterization results provided reuse possibilities in the process refining and also selected the stripped sour water stream for application of physical-chemical treatments. The processes efficiency was evaluated by the dissolved organic carbon (DOC) reduction. Among the processes studied, the advanced oxidation processes (AOPs) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and photo-Fenton reached 95 % efficiency after 150 minutes of reaction. The optimum conditions were obtained in a mass ratio COD: H_2O_2 of 1:7 for peroxidation assisted by UV radiation, and of 1:5 with 31 mg/L of Fe^{2+} for photo-Fenton. The effluent treated by AOP $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ could be reused as make-up water in cooling systems, since it is responsible for 49 % of the total water used in the refinery.

Keywords: Process water, Advanced oxidation processes (AOPs), Petroleum refinery, Reuse.

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 3.1. Localização do município de Paulínia (em destaque vermelho) na bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí.....	40
Figura 3.2. Esquema básico de refino do petróleo na REPLAN.....	47
Figura 3.3. Funcionamento de uma torre de resfriamento.....	55
Figura 3.4. Diagrama simplificado da UTDI.....	61
Figura 3.5. Classificação dos processos oxidativos avançados.....	75
Figura 4.1. Esquema (a) e fotografia (b) do sistema experimental: 1) agitador magnético, 2) reservatório, 3) bomba peristáltica; 4) reator fotoquímico e 5) pHmetro.....	90
Figura 5.1. Variação das concentrações de DQO e DBO (a) e COD e nitrogênio total (NT) (b) para entrada e saída do tanque 4114 de salmoura.....	102
Figura 5.2. Variação da concentração de DQO (a) e DBO (b) nas águas das purgas das torres de resfriamento 6121/22 e 6151 ao longo do período de amostragem.....	108
Figura 5.3. Variação da turbidez (a) e fenóis (b) nas águas das TR-6121/22 e TR-6151 ao longo do período de amostragem.....	109
Figura 5.4. Variação das concentrações de cloretos e sulfatos e valores de condutividade elétrica (CE) das águas das purgas da torre de resfriamento 6121/22 (a) e 6151 (b)	110
Figura 5.5. Monitoramento de DQO, DBO, COD (a) , fenóis, pH (b) , CE, cloretos, sulfatos (c) , SST e turbidez (d) no efluente industrial da Braskem.....	112

Figura 5.6. Resultados de eficiência de degradação de COD e variação de pH em função do tempo de ensaio ($T_i = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 34\text{ }^\circ\text{C}$).....	128
Figura 5.7. Foto do efluente antes e após o tratamento pelo processo de Fotólise.....	129
Figura 5.8. Variação dos valores de COD (a) , pH (b) e concentrações de H_2O_2 (c) em função do tempo de ensaio para as diferentes relações mássicas de COD: H_2O_2 ($T_{i\text{ média}} = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{f\text{ média}} = 24\text{ }^\circ\text{C}$).....	132
Figura 5.9. Variação da concentração de COD em função do tempo de ensaio de degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em diferentes relações mássicas COD: H_2O_2 ($T_{i\text{ média}} = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{f\text{ média}} = 34\text{ }^\circ\text{C}$).....	134
Figura 5.10. Foto dos efluentes antes e após o processo de peroxidação assistida por radiação UV, nas relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:5, 1:6 e 1:7.....	136
Figura 5.11. Consumo de peróxido de hidrogênio (a) e monitoramento dos valores de pH (b) em função do tempo de ensaio de degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	138
Figura 5.12. Valores de COD nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:5 (a) e 1:7 (b) . (pH ~ 2,7 a 3,0; $T_{i\text{ média}} = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{f\text{ média}} = 33\text{ }^\circ\text{C}$).....	139
Figura 5.13. Consumo de peróxido de hidrogênio nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:5 (a) e 1:7 (b)	142
Figura 5.14. Eficiência de remoção de COD em função das diferentes concentrações de Fe^{2+} e das relações mássicas COD: H_2O_2	143
Figura 5.15. Valores de COD nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas de COD: H_2O_2 de (a) 1:5 e (b) 1:7. (pH ~ 2,7 a 3,0. $T_{i\text{ média}} = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{f\text{ média}} = 37\text{ }^\circ\text{C}$).....	145
Figura 5.16. Consumo de peróxido de hidrogênio nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:5 (a) e 1:7 (b)	147
Figura 5.17. Redução de COD em função da concentração de Fe^{2+} e distintas relações mássicas COD: H_2O_2	149
Figura 5.18. Foto dos efluentes antes e após o tratamento pelo processo foto-Fenton com concentração inicial de Fe^{2+} de 31 mg/L, na relação mássica COD: H_2O_2 de 1:5.....	150

Figura 5.19. Monitoramento de COD **(a)** e consumo de peróxido de hidrogênio **(b)** comparando-se as duas relações mássicas COD:H₂O₂ (1:5 e 1:7) com o H₂O₂ sendo adicionado em múltiplas etapas. ([Fe²⁺] = 31 mg/L; [H₂O₂]_{total} = 1.336 mg/L).. 151

Figura 5.20. Variação dos valores de COD em função do tempo de ensaio para as melhores condições dos processos de tratamento estudados..... 153

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela 3.1. Associação entre o ICRH, a DEA, as tendências para o surgimento de conflitos e os problemas associados no gerenciamento hídrico.....	37
Tabela 3.2. Água renovável e sua disponibilidade nos continentes.....	38
Tabela 3.3. Volumes dos efluentes gerados no processo de refino da REPLAN e das águas pluviais.....	64
Tabela 3.4. Potencial de oxidação de alguns oxidantes.....	73
Tabela 3.5. Constantes de velocidade de reação (<i>k</i>) do radical hidroxila em comparação com o ozônio para alguns compostos orgânicos.....	73
Tabela 3.6. Fatores que afetam os POA que utilizam radiação ultravioleta.....	78
Tabela 4.1 Pontos de emissão de efluente, parâmetros selecionados e frequência de análises.....	87
Tabela 5.1. Valores médios, mínimos e máximos obtidos nas análises realizadas na entrada e saída do tanque 4114 de salmoura.....	103
Tabela 5.2. Resultados das análises de caracterização da água ácida retificada da T-2007.....	106
Tabela 5.3. Valores médios, mínimos e máximos obtidos na caracterização das purgas das torres de resfriamento 6121/22 e 6151.....	107
Tabela 5.4. Valores médios, mínimos e máximos obtidos na caracterização do efluente industrial da Braskem.....	111
Tabela 5.5. Resultados obtidos na caracterização do efluente das contralavagens do sistema de ultrafiltração U-620, módulos A e B.	113

Tabela 5.6. Resultados obtidos na caracterização das águas provenientes dos testes hidrostáticos nos tanques TQ-4111, TQ-4125, TQ-4703 e da esfera EF-4521.....	115
Tabela 5.7. Valores típicos encontrados nas águas bruta e clarificada da REPLAN.....	116
Tabela 5.8. Resultados dos parâmetros analisados nas águas pluviais.....	117
Tabela 5.9. Caracterização da amostra de água ácida retificada da torre T-2007....	127
Tabela 5.10. Valores de eficiência alcançados após o processo de peroxidação (H_2O_2) com água ácida retificada.....	131
Tabela 5.11. Valores de eficiência dos processos de peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) com água ácida retificada após 210 minutos de ensaio.....	135
Tabela 5.12. Velocidades médias de redução de COD e de consumo de H_2O_2 obtidas em 60 minutos de ensaio em diferentes concentrações de Fe^{2+} e relações mássicas COD: H_2O_2	140
Tabela 5.13. Valores de eficiência após o processo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) com água ácida retificada.....	143
Tabela 5.14. Valores de eficiência após o processo combinado Fenton e foto-Fenton com água ácida retificada.....	148
Tabela 5.15. Valores de eficiência de remoção de COD e DQO obtidos para as melhores condições dos processos estudados na degradação de compostos orgânicos presentes na água ácida retificada.....	153
Tabela 5.16. Caracterização da água ácida retificada antes e após tratamento pelo processo H_2O_2/UV na relação mássica COD: H_2O_2 1:5 depois de 210 minutos de reação; e valores recomendados na água de reposição em torres de resfriamento.....	156

LISTA DE ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
APHA	American Public Health Association
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing And Materials
AWWA	American Water Works Association
BAE	Bacia de aeração
BP	Bacia primária
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CAFOR	Casa de força
CE	Condutividade elétrica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Carbono inorgânico
CIESP	Centro das Indústrias do Estado de São Paulo
CT	Carbono total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DEA	Demanda específica de água
DQO	Demanda química de oxigênio
EF	Esfera
ETA	Estação de tratamento de água
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
FIRJAN	Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HDT	Hidrotratamento de correntes instáveis
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ICA	Indicador do consumo de água

ICRH	Índice de comprometimento dos recursos hídricos
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NT	Nitrogênio total
OR	Osmose reversa
PCJ	Piracicaba, Capivari e Jundiá
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
pH	potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o meio ambiente
POA	Processos oxidativos avançados
RARO	Resíduo aromático de petróleo
REPLAN	Refinaria de Paulínia
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
SST	Sólidos em suspensão totais
T	Torre
TB	Taxa de biodegradabilidade
TH	Teste hidrostático
THM	Trihalometanos
TQ	Tanque
TR	Torre de resfriamento
U	Unidade
UCC	Unidade de craqueamento catalítico
UF	Ultrafiltração
UGRHI	Unidade de gerenciamento de recursos hídricos
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UT	Unidade de turbidez
UTDI	Unidade de tratamento de despejos industriais
UV	Ultravioleta
WEF	Water Environment Federation
WHO	World Health Organization
WWAP	World Water Assessment Programme

SUMÁRIO

	página
1	INTRODUÇÃO..... 27
2	OBJETIVOS..... 33
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 35
3.1	ESCASSEZ E DISPONIBILIDADE HÍDRICA..... 35
3.2	SITUAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS NA REGIÃO DA REPLAN..... 39
3.3	GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES NA INDÚSTRIA..... 42
3.4	O REUSO DE ÁGUA..... 43
3.5	O REFINO DO PETRÓLEO E A REPLAN..... 46
3.5.1	Descrição das unidades de refino..... 48
3.5.1.1	<i>Unidades de destilação.....</i> 48
3.5.1.2	<i>Unidade de coqueamento retardado.....</i> 50
3.5.1.3	<i>Unidade de craqueamento catalítico (UCC).....</i> 51
3.5.1.4	<i>Unidade de hidrotratamento (HDT).....</i> 52
3.5.2	Unidades de processamento de água da REPLAN..... 53
3.5.2.1	<i>Estação de tratamento de água (ETA).....</i> 53
3.5.2.2	<i>Torres de resfriamento.....</i> 54
3.5.2.3	<i>Sistema de produção de vapor.....</i> 57
3.5.2.4	<i>Unidade de retificação de águas ácidas.....</i> 57
3.5.2.5	<i>Unidade de tratamento de despejos industriais (UTDI).....</i> 59
3.5.3	As águas de processo da REPLAN..... 62
3.5.3.1	<i>Reusos de água realizados na REPLAN.....</i> 67
3.6	PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PROPOSTOS NA DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES..... 68
3.6.1	Fotólise com radiação ultravioleta (UV)..... 68
3.6.2	Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)..... 70
3.6.3	Processos oxidativos avançados (POA)..... 72

3.6.3.1	<i>Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H₂O₂/UV)</i>	78
3.6.3.2	<i>Reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)</i>	81
3.6.3.3	<i>foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV)</i>	84
4	MATERIAL E MÉTODOS	86
4.1	PRIMEIRA FASE: CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN.....	86
4.2	SEGUNDA FASE: TESTES DE TRATABILIDADE.....	89
4.2.1	Caracterização do sistema experimental	89
4.2.2	Ensaio físico, químico e oxidativos avançados	90
4.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	93
4.3.1	Demanda química de oxigênio (DQO)	93
4.3.2	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	94
4.3.3	Concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total (NT)	96
4.3.4	Concentração de fenóis	97
4.3.5	Concentrações de cloretos e sulfatos	97
4.3.6	Determinação do pH	98
4.3.7	Determinação da turbidez	98
4.3.8	Determinação da condutividade elétrica (CE)	99
4.3.9	Concentração de sólidos em suspensão totais (SST)	99
4.3.10	Determinação de cor aparente	99
4.3.11	Concentração de H₂O₂ residual	99
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.1	PRIMEIRA FASE: CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN.....	101
5.1.1	Efluente da dessalgação (salmoura)	101
5.1.2	Água ácida retificada da torre T-2007	105
5.1.3	Purgas das torres de resfriamento	106
5.1.4	Efluente industrial da Braskem	110
5.1.5	Efluente das contralavagens do sistema de ultrafiltração	113
5.1.6	Águas provenientes de testes hidrostáticos de tanques e esferas	114
5.1.7	Águas pluviais	117
5.2	ALTERNATIVAS DE REUSO PROPOSTAS PARA AS ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN.....	118
5.2.1	Efluente da dessalgação (salmoura) e purgas das torres de resfriamento	118
5.2.2	Água ácida retificada	120

5.2.3	Efluentes da Braskem e das contralavagens da ultrafiltração.....	121
5.2.4	Águas provenientes de testes hidrostáticos e águas pluviais.....	123
5.3	DISCUSSÃO SOBRE A SELEÇÃO DA CORRENTE DE ÁGUA DE PROCESSO PARA APLICAÇÃO DE POA.....	125
5.4	5.4 SEGUNDA FASE: TESTES DE TRATABILIDADE DE ÁGUA ÁCIDA RETIFICADA POR PROCESSOS OXIDATIVOS.....	127
5.4.1	Fotólise (UV).....	127
5.4.2	Peroxidação (H₂O₂).....	130
5.4.3	Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H₂O₂/UV).....	133
5.4.4	Reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺).....	139
5.4.5	foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV).....	144
5.4.5.1	<i>Adição de peróxido de hidrogênio em etapas.....</i>	150
5.4.6	Análise e comparação dos processos.....	152
5.4.7	Proposta de reuso do efluente tratado por POA.....	155
6	CONCLUSÕES.....	159
7	REFERÊNCIAS.....	163

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais importantes na Terra, sendo imprescindível para a manutenção de todas as formas de vida e para o crescimento econômico sustentável. Durante séculos a água foi considerada um bem público de quantidade infinita à disposição do homem por se tratar de um recurso natural inesgotável, devido à grande quantidade, à sua renovação constante pelo ciclo hidrológico e sua capacidade de autodepuração. Porém, o crescimento populacional aumentou de tal forma a quantidade de efluentes domésticos e industriais lançados em córregos, rios, represas e lagos que a capacidade de autodepuração desses corpos receptores foi superada pela carga poluidora dos efluentes.

A escassez e a poluição dos recursos hídricos têm conseqüências sociais, econômicas e ambientais, pois comprometem o equilíbrio dos ecossistemas, dificultando a conservação da fauna e da flora; provocam doenças por causa da má qualidade ou simplesmente pela própria falta de água em quantidade suficiente; impedem o desenvolvimento socioeconômico, ao prejudicar as atividades de recreação e pesca e propostas paisagísticas, navegação e turismo; o desenvolvimento da agricultura; e por fim, o desenvolvimento industrial, ao dificultar a geração de energia elétrica, sistemas de resfriamento, produção de alimentos e de produtos essenciais à sociedade (PHILIPPI JR e MARTINS, 2004).

Segundo Rebouças (2002), considera-se que a quantidade total de água na Terra de 1.386 milhões de km³, tem permanecido constante durante os últimos 500

milhões de anos, variando apenas de estado físico e a forma como é encontrada na natureza. Cerca de 75 % da superfície do Planeta é constituída de água. Dessa proporção, cerca de 97 % é salgada e está situada nos oceanos e mares; 2,7 % de água doce estão em forma de geleiras, neve, vapor atmosférico e em profundidades inacessíveis, e apenas os 0,3 % restante esta disponível para aproveitamento compondo as bacias hidrográficas e os lençóis freáticos.

Da parcela correspondente à água doce disponível, de acordo com WWAP (2009), 54 % é utilizada anualmente, sendo que no ano de 2025, este consumo pode alcançar 70 % devido ao crescimento da população, podendo chegar a 90 % se o consumo *per capita* em todos os países alcançar o mesmo nível dos países desenvolvidos.

Neste cenário, a escassez de água tornou-se um problema mundial, sendo que um dos grandes desafios da humanidade neste século é garantir às atuais e futuras gerações uma oferta de água doce com qualidade e em quantidade suficiente para atender aos padrões de demanda da vida moderna. Conforme a WWAP (2003), é estimado que 2,7 bilhões de pessoas enfrentarão situações de escassez de água em 2025.

O Brasil destaca-se no cenário mundial pela grande descarga de água doce dos seus rios que representa 53 % da produção de água doce no continente sul-americano e 12 % do total mundial. No entanto, sua distribuição é irregular, caracterizando regiões abundantes em água e pouco populosas, e outras com alta densidade demográfica e com menor disponibilidade deste recurso. Porém, para Rebouças (2002), mesmo nas regiões mais populosas, o que falta não é a água em si, mas determinado padrão cultural que agregue a necessidade de combate aos desperdícios e à degradação da sua qualidade, levando em consideração seu caráter finito e de grande valor econômico.

Paralelamente ao crescimento populacional, o desenvolvimento industrial é essencial para acompanhar a crescente demanda dos diversos produtos, exigindo grandes volumes de água nos diferentes processos produtivos. No caso da indústria de refino do petróleo, a situação não é diferente, devido à fundamental importância deste recurso na nossa sociedade. Além de ser utilizado como principal fonte de energia, é matéria-prima para inúmeros bens de consumo. Porém, o petróleo em si, possui pouco ou nenhum valor comercial, e por este motivo a etapa de refino é essencial, adequando-o às necessidades dos diversos segmentos da economia.

O refino de petróleo consiste em uma série de processos físicos e químicos que fazem uso intensivo de água, a qual pode ser consumida ou não (BAGAJEWICZ, 2000). Evaporação, perdas devido à influência de ventos nas torres de resfriamento e lançamento do vapor gasto na atmosfera são fatores que constituem o maior consumo de água. Água para refrigeração, drenagem das torres de resfriamento e descarga do vapor condensado são exemplos típicos de água não empregadas diretamente nas operações. Até que ponto a água pode ser recirculada depende, entre outros fatores, da existência de fontes de suprimento de água satisfatórias quanto à qualidade, quantidade e preço (BRAILE, 1993).

Situada às margens da rodovia SP 332 no km 132, município de Paulínia-SP, com uma área de 9,1 km², a REPLAN – Refinaria de Paulínia entrou em operação em 2 de fevereiro de 1972. Seus principais produtos são: óleo diesel, gasolina, GLP, nafta, querosene, coque, asfalto e solventes. Como maior refinaria da PETROBRAS e também a maior do país, é responsável por 20 % do refino no Brasil, configurando assim papel de destaque e de grande importância.

Particularmente na região onde está localizada a REPLAN, evidenciam-se conflitos em torno da utilização da água na bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá. As necessidades futuras de água para atendimento ao crescimento da população e das atividades econômicas de forma ambientalmente sustentável, dentro das bases atuais, já estão comprometidas (ANA, MMA e PNUMA, 2007). Assim, como a

indústria de refino de petróleo é demandadora intensiva do insumo água no seu processo produtivo e em decorrência da crise de água de sua região, a obtenção de água passa a ser fundamental para o seu desenvolvimento.

É neste desafio que muitas indústrias da região Sudeste do Brasil se encontram nos dias atuais: usar a escassa água em seus processos produtivos, levando em consideração a crescente demanda e a contaminação dos mananciais urbanos.

Desta forma, é essencial a implantação de sistemas de gestão das águas, visando o uso racional, a conservação e preservação dos recursos hídricos, sendo que o reuso de água configura-se como uma alternativa promissora e essencial para minimizar a demanda. Entretanto, para que o reuso se torne viável, é necessário o levantamento dos efluentes aquosos gerados nos processos e suas características físico-químicas, bem como os possíveis processos consumidores e seus requisitos de qualidade.

De forma geral, os efluentes gerados em uma refinaria de petróleo apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos (STEPNOWSKI *et al.*, 2002). Deste modo, há a crescente necessidade da realização de estudos que busquem alternativas limpas e eficientes de tratamento que compensem as limitações dos métodos convencionais.

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos, que embora façam uso de diferentes sistemas de reação, envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes e não seletivos (USEPA, 1998). Devido à alta reatividade, esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos complexos, oxidando-os a moléculas simples, ou até mesmo mineralizando-as.

Desta forma, além da caracterização das águas de processo da REPLAN visando seu reuso no processo de refino, este trabalho teve como objetivo selecionar

uma das correntes para aplicação dos processos oxidativos avançados peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$).

Estudos como este, baseados na caracterização dos diferentes efluentes gerados em uma indústria a fim de reutilizá-los no processo produtivo, tornam-se de grande relevância, pois permitem consolidar alternativas e ações que venham a racionalizar em maior grau os usos da água, minimizando desperdícios.

Com isso, o presente trabalho foi baseado em um convênio firmado entre a REPLAN e a Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – FEC, gerenciado pela Fundação para o Desenvolvimento da UNICAMP – FUNCAMP, a fim de avaliar possibilidades de reuso de algumas águas de processo que ainda não foram adotadas na refinaria.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos gerais caracterizar algumas correntes de águas de processo da REPLAN, que atualmente tem como destino a UTDI – unidade de tratamento de despejos industriais, e avaliar a redução do teor de carbono orgânico dissolvido presente em uma destas correntes utilizando-se de processos oxidativos avançados (POA).

Os objetivos específicos são:

- Propor possível reuso dos efluentes em outros processos da refinaria;
- Avaliar e comparar os processos de fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) em termos de eficiência na degradação dos compostos por meio da redução de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e do tempo de reação;
- Analisar o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (Fe^{2+}) nos processos envolvendo estes reagentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESCASSEZ E DISPONIBILIDADE HÍDRICA

A água é essencial para manutenção de todos os tipos de vida no Planeta. Além de apresentar um grande número de aplicações, como, por exemplo, transporte de mercadorias e pessoas, geração de energia, produção e processamento de alimentos, processos industriais diversos, é também responsável pelo transporte e assimilação de efluentes.

Para o desenvolvimento de todas estas atividades em determinada região, é necessária que a disponibilidade dos recursos hídricos seja maior que as demandas exigidas.

A alteração na relação entre a disponibilidade hídrica e demanda de água em uma região pode ocorrer devido a duas razões (MIERZWA, 2002):

- fenômenos naturais, que podem ser fatores predominantes associados às condições climáticas e precipitações, e
- crescimento populacional, tanto pela demanda excessiva das atividades humanas (industrialização, urbanização e agricultura), quanto por problemas de poluição provenientes de lançamento de efluentes domésticos e industriais sem o devido tratamento.

Estas duas causas em conjunto com o gerenciamento inadequado dos recursos hídricos provocam o desencadeamento de conflitos pelo uso da água, bem como o surgimento de estresse ambiental. Estes fenômenos tornam-se mais acentuados à medida que a demanda hídrica aumenta e não há disponibilidade de água suficiente para supri-la.

Desta forma, foi definida uma escala para indicar a tendência para o surgimento de conflitos relacionados à utilização dos recursos hídricos. Falkenmark *apud* Hespanhol (2008) estabeleceu uma classificação que relaciona as seguintes grandezas:

- Demanda específica de água (DEA): relaciona a disponibilidade anual de água por habitante, expressa em metros cúbicos por ano, por habitante ($m^3/\text{ano.habitante}$);
- Índice de comprometimento dos recursos hídricos (ICRH): número adimensional que varia de 1 a 5 associado à tendência do surgimento de conflitos potenciais e outros problemas ambientais em uma determinada região.

A correlação entre estes dois indicadores e os problemas associados ao gerenciamento hídrico é mostrada na **Tabela 3.1**. Por meio das informações fornecidas, é possível concluir que, quanto maior o índice de comprometimento dos recursos hídricos de uma região, menor a disponibilidade de água e maior a degradação destes recursos, situação considerada favorável à ocorrência de conflitos e problemas de gerenciamento.

Para a determinação da demanda específica de água (DEA) de uma certa região, é necessário que se tenha os dados referentes à disponibilidade hídrica da região, além da projeção do crescimento populacional para a mesma. Deste modo, é possível identificar em tempo hábil o surgimento de conflitos associados ao uso da água e desenvolver programas que visem minimizar os possíveis efeitos adversos aos seres humanos e ao meio ambiente (MIERZWA, 2002).

Tabela 3.1. Associação entre o ICRH, a DEA, as tendências para o surgimento de conflitos e os problemas associados no gerenciamento hídrico.

Índice de Comprometimento dos Recursos Hídricos (ICRH)	Disponibilidade Específica de Água (DEA) (m³/hab.ano)	Tendência para o surgimento de estresse ambiental e geração de conflitos	Problemas de gestão de recursos hídricos
1	DEA ≥ 10.000	Sem tendências para o surgimento de estresse ambiental ou conflitos. Quantidade hídrica suficiente para as necessidades humanas e do meio ambiente	Sem problemas ou problemas limitados
2	10.000 > DEA ≥ 2.000	Tendência ao surgimento de pequenas disputas pelo uso da água, devido principalmente a processos isolados de poluição, que podem causar efeitos adversos ao meio ambiente	Problemas gerais de gerenciamento
3	2.000 > DEA ≥ 1.000	Tendência ao surgimento de estresse ambiental devido ao comprometimento da capacidade natural de autodepuração e contaminação do ambiente aquático e surgimento de conflitos relacionados ao uso da água, causados por problemas generalizados de poluição, podendo contribuir para a redução da disponibilidade dos recursos hídricos e necessidade de redução na intensidade, ou interrupção de algumas atividades humanas.	Grande pressão sobre os recursos hídricos
4	1.000 > DEA ≥ 500	Probabilidade de ocorrência de graves problemas ambientais podendo comprometer a qualidade de vida da população em geral, intensificando-se ainda mais os conflitos relacionados ao uso da água	Escassez crônica de água
5	DEA < 500	Condição crítica em relação ao estresse ambiental e a geração de conflitos com relação ao uso da água, devendo-se priorizar o abastecimento doméstico, a produção de alimentos básicos e a proteção do meio ambiente, restringindo-se as atividades industriais àquelas extremamente necessárias.	Além do limite de disponibilidade

Fonte: Hespanhol (2008) e Mierzwa (2002).

O problema de escassez de água decorre principalmente devido a sua má distribuição na Terra, como mostrado na **Tabela 3.2**, sendo que o problema é agravado

pelo homem pelo grande desperdício, e principalmente pela poluição deste recurso, causando a degradação de mananciais e reservatórios naturais.

Tabela 3.2. Água renovável e sua disponibilidade nos continentes.

Continente	Área (10 ⁶ km ²)	População (10 ⁶)	Disponibilidade de água (km ³ /ano)					Potencial de água disponível (10 ³ m ³ /ano)	
			Média	Máxima	Mínima	km ²	habitante (DEA)		
			Europa	10,46	685	2.900	3.410	2.254	277
América do Norte	24,3	453	7.890	8.917	6.895	324	17,4		
África	30,1	708	4.050	5.082	3.073	134	5,72		
Ásia	43,5	3.445	13.510	15.008	11.800	311	3,92		
América do Sul	17,9	315	12.030	14.350	10.320	672	38,2		
Austrália e Oceania	8,95	28,7	2.404	2.880	1.891	269	83,7		
Mundo	135	5.633	42.785	44.751	39.775	317	7,60		

Fonte: Shiklomanov, 1999 (dados de 1995).

De modo geral, o Brasil apresenta uma condição altamente favorável, pois apresenta uma DEA de 33.376 m³/hab.ano (ANA e MMA, 2007A). No entanto, a distribuição desta água não é uniforme, resultando em abundância de água em algumas regiões em relação às outras. Com o crescente crescimento populacional e industrial, a disponibilidade hídrica tende a diminuir ao longo do tempo, enquanto os recursos hídricos disponíveis são mantidos aproximadamente constantes em termos de vazão, mas não em termos de qualidade.

É importante ressaltar que as mudanças climáticas globais também podem estar relacionadas à disponibilidade hídrica, pois afetam diretamente o ciclo hidrológico pela intensificação de eventos extremos de precipitação (secas e enchentes) que geram uma maior incerteza na quantidade e na qualidade dos recursos hídricos (WWAP, 2009).

3.2 SITUAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS NA REGIÃO DA REPLAN

A Lei 7.663 de 30 de dezembro de 1991, do estado de São Paulo, que instituiu a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, dividiu o estado em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), como mostrado na **Figura 3.1**. As UGRHI constituem unidades territoriais “com dimensões e características que permitam e justifiquem o gerenciamento descentralizado dos recursos hídricos” (art. 20), e que em geral são formadas por partes de bacias hidrográficas ou por um conjunto delas. Cada UGRHI possui um Comitê de Bacia responsável pelo seu gerenciamento, visando assegurar que a água seja controlada e utilizada, em padrões de qualidade satisfatórios por seus usuários atuais e pelas gerações futuras.

Como pode ser visto na **Figura 3.1**, Paulínia, cidade onde está localizada a REPLAN, está inserida na região hidrográfica do Paraná, na bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ), na sub-bacia do rio Atibaia.

A bacia do rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, e seus afluentes, incluindo os Rios Camanducaia, Atibaia, Jaguari e Corumbataí, abrangem uma área de 15.303,67 km², o que equivale ao território integral de 74 municípios do Estado de São Paulo e 5 de Minas Gerais.

Em termos hidrográficos, há sete unidades (sub-bacias) principais, sendo cinco pertencentes ao Piracicaba (Piracicaba, Corumbataí, Jaguari, Camanducaia e Atibaia), além das sub-bacias dos rios Capivari e Jundiá.

Nos dias atuais, o processo de descentralização industrial da Região metropolitana de São Paulo (RMSP) transformou a região das bacias PCJ em uma das áreas mais desenvolvidas da economia paulista respondendo por mais de 7 % do PIB brasileiro (COMITE PCJ, 2008). Destaca-se sua elevada diversificação da base

De acordo com a **Tabela 3.1**, valores menores que 500 m³/hab.ano são considerados críticos em relação a disponibilidade de água. Nas bacias do PCJ este valor chega a 408 m³/hab.ano em épocas de estiagem, valor este semelhante ao de países como o Oriente Médio (ANA e MMA, 2007A; COMITÊ PCJ, 2011B).

De acordo com CETESB (2009), em seu Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, todos os corpos d'água que compõem as bacias dos rios PCJ se encontram em uma região de alta densidade populacional e com alto grau de poluição, decorrente, em boa parte, de lançamentos de esgotos domésticos.

Segundo o mesmo relatório, no ano de 2009, os rios Atibaia e Jaguari, próximo a cidade de Paulínia, apresentaram elevado potencial de formação de trialometanos (THM) e altas concentração de coliformes termotolerantes.

Ainda, a população dos municípios das bacias PCJ, no ano de 2000, era em torno de 4.467.623 habitantes, aumentando para cerca de 5.518.000 em 2008, e há uma estimativa para 6.219.000 habitantes no ano de 2025 (COMITÊ PCJ e CETESB, 2006). Estes dados levam a crer que a problemática do uso da água na bacia PCJ se tornará ainda mais preocupante no futuro.

Em específico, o rio Jaguari, atual fonte de abastecimento da REPLAN, já está no seu limite, não sendo mais possível obter aumento de outorga de água para suprir as novas demandas. Pelo contrário, a refinaria, na renovação, teve sua outorga reduzida, na qual o volume de captação máximo permitido era de 3.600 m³/h e foi reduzido para 1.870 m³/h (AMORIM, 2005).

De modo geral, a situação dos recursos hídricos na região da REPLAN é crítica, não somente pela falta de disponibilidade de água para atender às demandas, mas também pela qualidade dos corpos d'água. Apesar de todos os esforços engajados na melhora das condições da água nas bacias PCJ, os impactos são muito pequenos e ainda há muito que se investir em tratamento de efluentes para atenuar o quadro de deterioração.

Neste contexto, as indústrias localizadas nesta região procuram alternativas de usar a água disponível em seus processos produtivos, de modo a acompanhar a crescente demanda, como também melhorar a qualidade de seus produtos, sem, contudo, aumentar sua captação de água.

3.3 GERENCIAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES NA INDÚSTRIA

A discussão no item anterior sobre a situação dos recursos hídricos na região da REPLAN mostra a necessidade de medidas urgentes em consolidar um modelo de desenvolvimento sustentável para a região. Isto diz respeito em garantir o atendimento das necessidades atuais sem comprometer as possibilidades das gerações futuras atenderem suas próprias necessidades.

Um aspecto importante a se considerar, segundo a Lei 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, é que não há prioridade para o uso industrial da água. Conforme o art. 1º, parágrafo III “em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais”.

Neste contexto, se torna imperativo que cada vez mais as indústrias implantem um sistema de gestão da água, incluindo a sua racionalização com melhorias nos processos, escolha do melhor método de tratamento para lançamento de efluentes e/ou reuso total ou parcial. Em específico no caso da REPLAN, a gestão sistemática e o reuso de água é um fator preponderante para sua própria sobrevivência, em decorrência da situação em que se encontram os recursos hídricos de sua região.

Um programa de gerenciamento de água, visando a conservação e reuso em uma indústria, é composto por um conjunto de ações específicas que dependem da realização de um balanço hídrico, proporcionando o conhecimento das demandas de

água e geração de efluentes nas diferentes unidades de processo. Deste modo, é possível identificar oportunidades de redução de consumo de água por meio da otimização de processos e, se conhecida as características qualitativas, definir estratégias para possíveis reusos ou ciclos das diversas correntes de efluentes geradas na indústria.

3.4 O REUSO DE ÁGUA

As principais técnicas para a gestão ambiental em uma indústria incluem a redução do uso da água, ou conservação, reuso e reciclagem (CARVALHO, 2006).

A redução baseia-se no uso da água de forma racionada pela melhoria de operação de equipamentos e processos, criação de programas de conscientização, implementação de modificações de projeto e troca de informações com outras plantas industriais.

Neste sentido, muitos estudos visando a redução do uso da água em processos industriais foram reportados na bibliografia em diferentes indústrias: química, têxtil, alimentícia, açucareira, bem como em refinaria de petróleo (MATIJASEVIC, DEJANOVIC e SPOJA, 2010; ZVER e GLAVIC, 2005; ALVAREZ *et al.*, 2004; UJANG, WONG e MANAN, 2002; GANJODOUST e AYATI, 2002; CURRAN, 1992).

O reuso consiste na reutilização da água, tratada ou não, para diferentes usos benéficos (METCALF & EDDY, 2003). Segundo WHO (1973), o reuso não se trata de um conceito novo na história do planeta Terra. A própria natureza, por meio do ciclo hidrológico, vem reciclando e reutilizando a água com eficiência há milhões de anos. Além disso, corpos d'água que recebem o lançamento de esgotos, tratados ou não, geralmente servem como fonte de abastecimento de mais de uma comunidade à jusante. Há casos ainda, no qual cidades e indústrias lançam seus esgotos e fazem

uso do mesmo corpo hídrico como manancial. Deste modo, a água que é captada está sendo reutilizada pela segunda, terceira ou mais vezes.

O reuso em indústrias é específico para cada ramo de atividade. Deste modo, para sua viabilização, é necessário o levantamento das fontes de efluentes aquosos, com suas respectivas análises de qualidade típicas e dos consumidores de água (unidades ou equipamentos), bem como os seus requisitos de qualidade específicos. Uma mesma indústria pode utilizar águas com diferentes níveis de qualidade devido à complexidade de seus diferentes processos produtivos. O reuso torna-se viável quando há compatibilidade entre a qualidade do efluente e os requisitos de qualidade impostos pelo processo consumidor.

De maneira geral, o reuso da água pode ocorrer de forma direta ou indireta, por meio de ações planejadas ou não. As diferentes formas de reuso podem ser classificadas de acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1973):

- Reuso indireto: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é lançada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída;
- Reuso direto: é o uso planejado e deliberado de efluentes tratados para certas finalidades como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável;
- Reciclagem interna: é o reuso da água internamente em instalações industriais, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

Na realidade, existem diversas classificações de terminologias referentes ao termo reuso. Neste trabalho, menciona-se reuso para todas as formas de reutilização de águas e efluentes, previamente tratados ou não, e são discriminados no texto o tipo de reuso a que se está sendo referido.

O reuso tem se tornado uma importante ferramenta para alavancar o desenvolvimento sustentável, e conforme FIESP e CIESP (2011) propicia muitos benefícios às indústrias que o fazem:

- Benefícios ambientais:
 - Redução do lançamento de efluentes industriais em cursos d'água, possibilitando melhorar a qualidade de suas águas;
 - Redução da captação de águas superficiais e subterrâneas, possibilitando uma situação ecológica mais equilibrada;
 - Aumento da disponibilidade de água para usos mais exigentes dentro da própria indústria, ou fora dela, 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 social e ambientalmente responsáveis.

Sob a influência do tema da escassez futura da água, inúmeras são as referências encontradas na literatura referente ao reuso e uso racional da água. Dentre os diversos trabalhos publicados, pode-se citar alguns que enfocam o potencial de reuso, sua implantação e critérios: Rodriguez *et al.*, 2009; Exall, Marsalek e Schaefer,

2004; Andreadakis *et al.*, 2003; e também os que apresentam propostas de reuso em plantas industriais: Ismail e Al-Hashimi, 2011; El-Salam e El-Naggar, 2010; Oliveira, Cardoso e Nicolato, 2010; De Feo *et al.*, 2006.

Uma fonte alternativa de reuso são as águas pluviais, já que grandes áreas de telhados e pátios geralmente estão disponíveis na maioria das indústrias. De acordo com FIRJAN (2006), além de apresentarem qualidade superior aos efluentes considerados para reuso, os sistemas utilizados para sua coleta e armazenamento, projetados para as condições específicas do local, não apresentam custos elevados e podem ser amortizados em períodos relativamente curtos. Esta fonte pode ser utilizada como complementar às fontes convencionais, principalmente durante o período de chuvas intensas.

No entanto, o aproveitamento de águas pluviais demanda estudos específicos para cada situação particular. São necessários dados de área de cobertura ou de pátios, séries históricas de índices pluviométricos diários, características da demanda industrial e de área disponível para implantação de reservatórios e de eventuais sistemas de tratamento e de distribuição.

3.5 O REFINO DO PETRÓLEO E A REPLAN

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos, compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de constituintes metálicos, particularmente vanádio, níquel, ferro e cobre. É formado a partir da decomposição da matéria orgânica causada pela ação de bactérias, acumulando-se no fundo de oceanos, mares e lagos, ao longo de milhares de anos (SPEIGHT, 1999).

As refinarias de petróleo diferem de tamanho, complexidade, pelos processos existentes e pelo tipo de petróleo processado. As condições ambientais, bem como a

localização das refinarias, influenciam a natureza e a quantidade das emissões e o seu impacto no meio ambiente. Uma refinaria de petróleo pode se destinar a dois objetivos básicos: produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas e/ou produção de lubrificantes básicos e parafinas.

A REPLAN é a maior refinaria do sistema PETROBRAS, com capacidade de refino de 58.000 m³/dia e é voltada para a produção de combustíveis e matérias-primas para indústrias petroquímicas. Seu esquema de refino, exemplificado de forma simplificada na **Figura 3.2**, é o mais flexível e moderno, pois permite um maior equilíbrio na oferta de gasolina e de óleo diesel, gerando mais óleo diesel e menos gasolina que as configurações mais simples. Essa flexibilidade é importante já que o diesel é o derivado que tem a maior participação no consumo brasileiro, cerca de 42 %, segundo a ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2010). Isso deve-se ao fato do transporte rodoviário, principal meio de transporte no Brasil, e a frota de maquinários agrícolas e trens de carga empregarem esse combustível.

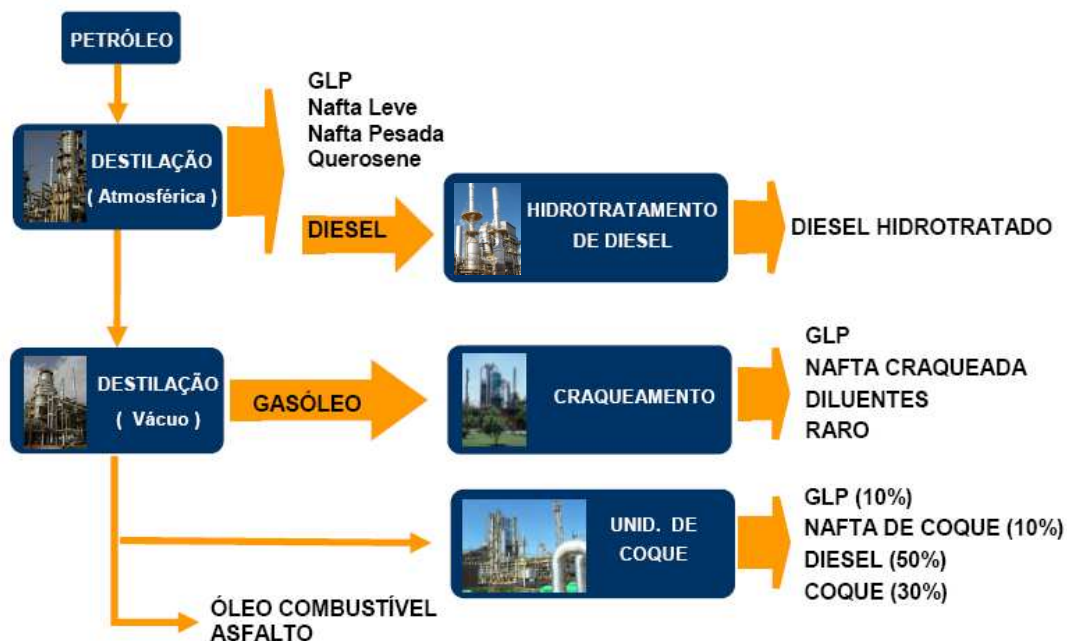


Figura 3.2. Esquema básico de refino do petróleo na REPLAN.

Assim, de todo o petróleo processado na REPLAN, 50 % corresponde à produção de óleo diesel, 15 % de gasolina, 10 % de coque, 7 % de GLP, 5 % de querosene de aviação, 5 % de nafta petroquímica, 3 % de óleo combustível, 2 % de asfalto e 3 % de outros produtos.

3.5.1 Descrição das unidades de refino

Conforme ilustrado na **Figura 3.2**, o processo de refino da REPLAN compreende, basicamente, por unidades de destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico fluidizado, coqueamento e hidrotreatamento, que são resumidamente descritos a seguir (USEPA, 1995; GILVAN JR, 2009; DANTAS NETO e GURGEL, 2009; SPEIGHT, 1999).

3.5.1.1 Unidades de destilação

As unidades de destilação atmosférica e a vácuo consistem o principal processo de uma refinaria, pois é a partir desta unidade que as demais são alimentadas. Trata-se de um processo de separação dos componentes de uma mistura de líquidos miscíveis, baseado na diferença das temperaturas de ebulição de seus componentes individuais.

O processo de destilação tem início com a dessalgação ou dessalinização do petróleo cru para remoção de metais e sólidos em suspensão e dissolvidos, os quais podem causar danos às posteriores etapas de processamento. Este processo consiste na mistura do petróleo cru aquecido com cerca de 3 a 10 % de seu volume com água. Para isso, utiliza-se água retificada proveniente das unidades de retificação de água ácida, que traz como vantagem, além de economizar água, a incorporação dos

compostos fenólicos presentes à fase oleosa. Desta forma, a etapa de dessalgação, apesar do nome, não retira o sal diretamente do petróleo, mas a água nele presente onde estão dissolvidos os sais inorgânicos, incluindo-se os metais.

A água é separada do petróleo em um vaso de dessalgação, onde utiliza-se um campo elétrico de alta voltagem, mantido entre pares de eletrodos metálicos, que provocam a coalescência das gotículas de água, formando gotas maiores que se separam do petróleo. Esta solução, denominada salmoura, antes de ser enviada à UTDI, passa por dois tanques pulmão (TQ-4112 e TQ-4114) para equalização da vazão e pré-separação da água e óleo, sendo responsável por grande parte do total de efluente gerado na refinaria.

A destilação atmosférica é um processo de destilação fracionada que efetua a primeira separação de hidrocarbonetos mais leves em função de seus diferentes pontos de ebulição até temperatura em torno de 400 °C. Nesta etapa de separação são gerados:

- Gás liquefeito de petróleo (GLP): pode ser um produto final destinado a armazenamento em tanques esféricos, ou então, ser um produto intermediário para obtenção de gasolina de aviação e insumo para indústria petroquímica;
- Nafta leve: as naftas representam os produtos que contêm propriedades entre a gasolina e o querosene, e neste caso, a nafta leve pode ser destinada à mistura com outras naftas produzidas na refinaria para compor a gasolina, ou utilizada como matéria-prima nas indústrias petroquímicas e de solventes de tintas;
- Nafta pesada: pode ser enviada à unidade de reforma catalítica para aumento de octanagem (melhoria da qualidade da gasolina) para produção de gasolina, ou diretamente para compor a mistura da gasolina;
- Querosene: pode ser um produto final, como querosene de aviação ou iluminação, ou produto intermediário, quando submetido à unidade de

hidrotratamento, sendo utilizado como óleo diesel ou então para correção da viscosidade de óleos combustíveis;

- Diesel: pode ser armazenado como produto final ou ser submetido à unidade de hidrotratamento.

A destilação a vácuo opera em pressões sub-atmosféricas (aproximadamente 100 mmHg), sendo possível a vaporização das frações do resíduo proveniente da destilação atmosférica que se apresentam com altas temperaturas de ebulição ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), alta massa molar e de baixo valor comercial. O produto gerado é o gasóleo, que é sempre um produto intermediário e compõe a corrente de alimentação da unidade de craqueamento catalítico. O produto de fundo da destilação a vácuo é composto por hidrocarbonetos de elevada massa molar e impurezas, que conforme as suas especificações, pode ser comercializado como asfalto ou óleo combustível, utilizado para geração de energia térmica.

3.5.1.2 Unidade de coqueamento retardado

O princípio desta unidade consiste basicamente na decomposição térmica de parte do resíduo de vácuo (gasóleo) em temperaturas que variam de 482 a 510 $^{\circ}\text{C}$ em um curto intervalo de tempo visando a produção de coque de petróleo. O resíduo parcialmente craqueado termicamente deixa o forno e entra em um tambor de coque para permanecer por um período extenso ou “retardado”. Nesse processo são gerados produtos com maior valor comercial como gás, GLP, nafta de coque, diesel e coque.

O coque é um produto sólido, negro e brilhante composto por cerca de 90 a 95 % de carbono. É utilizado na fabricação de eletrodos na indústria de produção de alumínio; na fabricação de carvão de cálcio, que ao reagir com a água produz acetileno; em tintas; na indústria cerâmica; e como fonte de carbono na produção de aço. Já a nafta de coque, como a nafta leve e pesada, compõe a gasolina.

3.5.1.3 Unidade de craqueamento catalítico (UCC)

Esta unidade tem como objetivo a produção de GLP (em maior escala do que na destilação atmosférica), gasolina, diluentes, RARO (resíduo aromático de petróleo), como também buteno e propeno, a partir do gasóleo, resíduo da destilação a vácuo. Nesta unidade, ao contrário das etapas de destilação, nas quais ocorre uma separação física em fracionadoras, ocorrem reações químicas. A carga entra em contato com um catalisador a uma temperatura de cerca de 500 °C, ocorrendo a quebra dos hidrocarbonetos de cadeias moleculares longas, gerando uma mistura de hidrocarbonetos menores e mais leves, que são, a seguir, separados em outra coluna de destilação.

O RARO é um subproduto de baixo valor comercial que pode ser transformado em piche e ser utilizado como elemento ligante na fabricação de anodos de carbono para fusão de alumínio, e eletrodos de grafite para a indústria de aço.

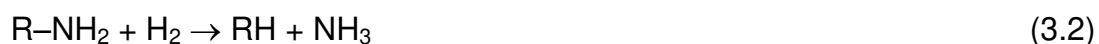
Os produtos gerados pela UCC possuem teores de enxofre acima do permitido pelas especificações, e por este motivo passam ainda por outros processos de DEA e hidrotratamento.

Deste modo, o tratamento DEA é um processo específico para remoção de enxofre de frações gasosas do petróleo, baseado na capacidade de soluções de etanolaminas, como a dietilamina (DEA) em solubilizar seletivamente o H₂S, como também o CO₂. A DEA apresenta grande capacidade de regeneração, e pode ser substituída por MEA (monoetanolamina) em unidade cujas correntes não contenham sulfeto de carbonila (SCO).

3.5.1.4 Unidade de hidrotreamento de correntes instáveis (HDT)

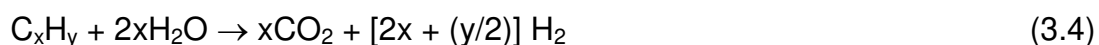
As frações derivadas do petróleo contêm impurezas, principalmente enxofre e nitrogênio, que comprometem a sua qualidade quando utilizadas como combustíveis por provocarem poluição, corrosão e odor, além de instabilidade no produto. Deste modo, o objetivo da unidade de HDT é hidrotreatar os derivados de petróleo da faixa de destilação do óleo diesel, a fim de remover tais contaminantes pela hidrogenação catalítica.

Dentre as reações características do processo, citam-se a Hidrodessulfurização (Equação 3.1), no tratamento de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos, e a Hidrodesnitrogenação (Equação 3.2) no tratamento de piridinas, quinoleínas, isoquinoleínas, pirróis, indóis e carbazóis. Este processo atua também nos hidrocarbonetos insaturados, garantindo melhor estabilidade do produto e aumentando sua qualidade quando utilizados como combustível (Equação 3.3).



Sendo que R corresponde a uma cadeia carbônica.

Paralelamente, a Unidade de Geração de Hidrogênio tem como função produzir hidrogênio que é utilizado na unidade de HDT. Sua obtenção é feita a partir de hidrocarbonetos que reagem com vapor d'água, em presença de um catalisador, onde há a conversão do carbono em CO₂ e a obtenção do gás hidrogênio conforme a Equação 3.4. Na REPLAN, podem ser utilizados como carga a gasolina ou gás metano, sendo preferível este último por se tratar de um combustível mais barato e limpo, fornecido pelo gasoduto Brasil-Bolívia (GASBOL).



3.5.2 Unidades de processamento de água da REPLAN

Em uma refinaria de petróleo, além dos processos de produção dos derivados descritos no item anterior, é necessário que existam unidades para produção de água a ser utilizada nestes processos, como também nos sistemas de refrigeração e na produção de vapor. Do mesmo modo, outras unidades com a função de condicionar a água para reutilização em outros processos, ou então para descarte em corpos hídricos, são essenciais. Estas unidades da REPLAN serão descritas a seguir.

3.5.2.1 Estação de tratamento de água (ETA)

O sistema de tratamento de água da REPLAN tem por finalidade produzir água clarificada, filtrada (água industrial), potável e desmineralizada para utilização nos diversos processos de refino. A água de abastecimento provém do rio Jaguari, em uma vazão máxima de outorga de 1.870 m³/s, e é armazenada em três tanques (TQ-6101 A/B/C) com volume total de 53.000 m³ interligados entre si e por vasos comunicantes com o “tanque castelo” (TQ-6201). Há também uma saída de água bruta deste tanque para o sistema de combate a incêndio, a qual é pressurizada e distribuída por toda refinaria, sendo responsável por fornecer água não somente para treinamentos do corpo de bombeiros, mas também para lavagens de pisos, equipamentos e tanques, testes hidrostáticos, entre outros.

A água bruta proveniente do tanque TQ-6201 alimenta três clarificadores do tipo “pulsator” após dosagem de cloro e coagulante. O lodo proveniente segue para a unidade de desidratação de lodo, para posterior disposição em aterro sanitário, e a água removida retorna para o início do tratamento.

Parte da água clarificada é enviada para um tanque (TQ-6202) que abastece a seção de ultrafiltração/osmose reversa e também repõe parte das perdas nas torres de resfriamento. A outra parte da água segue para 8 filtros de areia. A água filtrada, também denominada água industrial, é enviada para o tanque TQ-6203 para abastecer as unidades de troca iônica, os diferentes processos de refino, a produção de água potável e parte das perdas dos sistemas de resfriamento.

A ultrafiltração possui duas baterias em paralelo (U-620 A/B) que produzem água para a osmose reversa, a qual é equipada com dois trens de dois passos cada, para então fornecer água desmineralizada para produção de vapor, na casa de força. Já a sessão de troca iônica, possui cinco baterias que contêm vasos de descloração, troca catiônica, troca aniônica e leito misto que produzem também água desmineralizada para geração de vapor.

A REPLAN, além de produzir água tratada para seu próprio consumo, também fornece este insumo para a unidade de polipropileno da Braskem, localizada ao lado da refinaria. Esta unidade está ligada por tubovias à REPLAN, que além de água, fornece matéria-prima para seu processo, como propeno e hidrogênio. Também, por meio de tubulações, recebe os efluentes gerados na planta e realiza o devido tratamento em sua UTDI.

3.5.2.2 Torres de resfriamento

As torres de resfriamento têm o objetivo de resfriar a água utilizada para retirar o calor cedido ao petróleo e correntes intermediárias nos fornos ou o calor gerado por reações químicas durante o processo de refino, bem como o calor absorvido pela água de resfriamento utilizada nos condensadores de vapor de água (AMORIM, 2005).

A água quente que sai das diversas unidades de refino, a uma temperatura de 40 a 50 °C, é alimentada e distribuída no topo da torre de resfriamento por tubos ou calhas sob o material de enchimento interno (recheio ou colméia) feitos de madeira ou material plástico, o qual permite uma uniforme distribuição por toda a área da torre. Grandes exaustores localizados no topo da torre puxam o ar que passa através da massa de água que escoar sobre o recheio e provocam a evaporação, causando o abaixamento da temperatura da água. Isso ocorre devido ao calor latente que é retirado da própria água que flui pela torre, calor este necessário para vaporização da água. A água resfriada é coletada na bacia da torre e então volta a ser utilizada na retirada de calor das diversas correntes produzidas nas unidades de processo e para condensação de vapor. Uma ilustração do funcionamento de uma torre de resfriamento é mostrada na **Figura 3.3**.

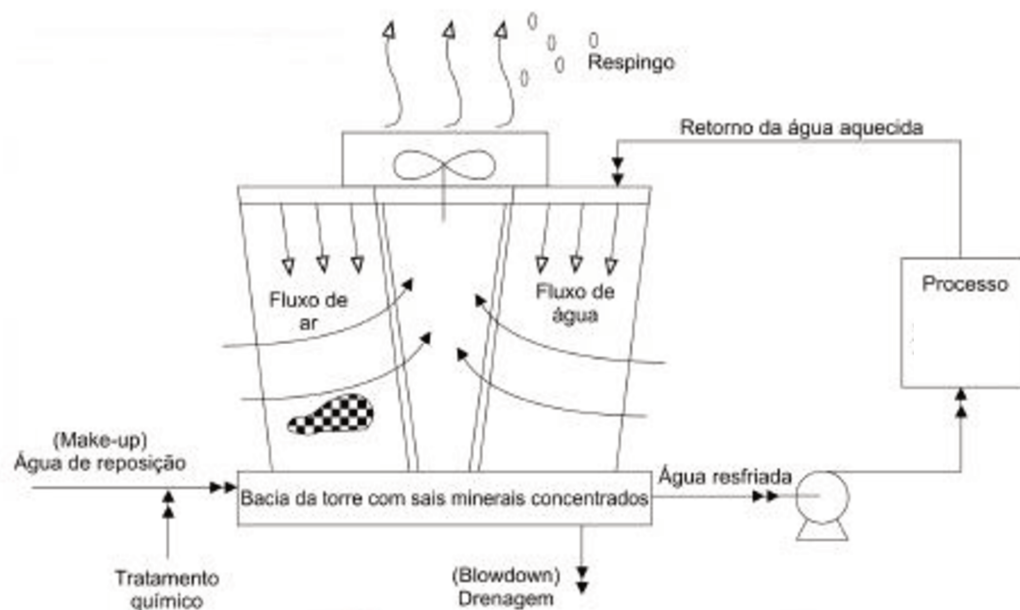


Figura 3.3. Funcionamento de uma torre de resfriamento.
Fonte: Água de resfriamento (2003).

Desta forma, quase todo o volume de água que circula no sistema é reaproveitado, sendo perdida a parcela que é vaporizada, e outra parte que se perde

em respingos e arrastes pelo ar. Devido à evaporação da água, os sais dissolvidos presentes vão se concentrando, sendo necessária a realização de purga (drenagem, *blow down*) para manter a concentração de sais dissolvidos dentro de teores aceitáveis, de modo a evitar depósitos ou corrosão no sistema.

A parte da água que é perdida (evaporação, respingo, arraste e purga), segundo a USEPA (1995), é algo em torno de 5 % do total circulante, e precisa ser repostada. A reposição varia em função da carga térmica da torre, da qualidade da água de reposição (água de *make-up*), do projeto da torre resfriamento, do grau de contaminação proveniente do processo ou mesmo do ar e do teor de sólidos dissolvidos.

Apesar das águas de resfriamento não entrarem em contato direto com o processamento do petróleo, podem apresentar alguma contaminação de óleos devido a vazamentos do equipamento. Além disso, podem ainda conter alguns aditivos químicos ou biocidas utilizados para prevenção de crescimento biológico (USEPA, 1995).

A REPLAN possui dois sistemas de torres de resfriamento. O primeiro, e mais antigo, é constituído por duas torres de alvenaria interligadas por uma mesma bacia (TR-6121/22), operando atualmente com uma vazão aproximada de circulação total de água em torno de 46.000 m³/h. A reposição das duas torres é feita com água clarificada, sendo que a TR-6121 também é alimentada pelo rejeito do sistema de osmose reversa.

O segundo sistema é constituído por apenas uma torre (TR-6151) com a mesma capacidade de uma unidade do primeiro sistema (23.000 m³/h), porém operando com aproximadamente 9.000 m³/h. A reposição desta torre é feita com água filtrada.

As perdas líquidas devido às purgas destas torres são de aproximadamente 120 m³/h, sendo 100 m³/h no sistema TR-6121/22 e 20 m³/h no sistema TR-6151.

3.5.2.3 Sistema de produção de vapor

A casa de força (CAFOR) é composta por um conjunto de caldeiras para produção de vapor que é utilizado principalmente para geração de energia, elétrica ou mecânica, para aquecimento e nas diversas etapas do processo de refino. Para isso, utiliza-se cerca de 32 % do total de água captada da refinaria (NOGUEIRA e MENDES, 2010).

Este sistema é abastecido com água desmineralizada em conjunto com o condensado limpo que não entra em contato com os derivados de petróleo (retorno de condensado). Antes de serem utilizadas para geração de vapor, estas águas são enviadas para um processo de desaeração, a fim de diminuir o teor de oxigênio dissolvido, evitando a formação de óxidos que causariam incrustações no sistema.

De modo a atender os requisitos dos diversos equipamentos que operam na refinaria, diferentes tipos de vapor são gerados na CAFOR: vapor de alta pressão (91 kgf/cm²), média pressão (13 kgf/cm²) e baixa pressão (3 kgf/cm²).

3.5.2.4 Unidade de retificação de águas ácidas

A água ácida é uma das correntes mais preocupantes em uma refinaria, principalmente pela sua composição e seu caráter corrosivo. Além disso, são águas de alto custo para uma refinaria. São consideradas como qualquer água de processo de uma refinaria que contenha sulfeto de hidrogênio (H₂S), como também amônia, fenóis, cianeto, óleo dissolvido, mercaptanas, hidrocarbonetos, sólidos suspensos, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio (DQO) (USEPA, 1995). Normalmente se apresentam com pH > 7; no entanto, sua denominação deve-se ao seu odor característico.

As águas ácidas são resultantes de vapor de água injetado nas unidades de processamento de petróleo a fim de diminuir as pressões parciais dos hidrocarbonetos, o que proporciona condições menos drásticas de temperatura. Um separador trifásico na saída de topo de cada torre separa o gás, o óleo e a água ácida (JAMBO, 2005).

A água ácida é formada a partir de diversas unidades de processo e, por este motivo, possui composição variável dependendo das características operacionais destas unidades. Os processos de refino que geram água ácida são: destilação atmosférica e a vácuo, sendo a água ácida rica em H_2S , NH_3 e com alguma contaminação com mercaptanas; unidades de craqueamento térmico e catalítico, hidrotreamento e coqueamento retardado, que, além dos contaminantes anteriores, apresentam cianetos e fenóis (USEPA, 1995; VANELLI, 2004).

A retificação das águas ácidas tem como objetivo a remoção de sulfetos e amônia, que pode ocorrer por meio de: remoção com vapor ou oxidação com ar, ou vaporização e incineração (WONG e HUNG, 2006), sendo que na REPLAN, vapor d'água é utilizado como gás de arraste e como meio de aquecimento.

A primeira etapa da retificação de águas ácidas é a desgasificação, que remove hidrocarbonetos nas fases líquida e/ou vapor, para então ser encaminhada para um tanque pulmão. Posteriormente, a água é enviada à primeira torre retificadora que, por aquecimento no refeedor de fundo, libera o H_2S pelo topo da torre, e a água é retirada pelo fundo. Nesta fase, pode haver a necessidade de acidificação, já que em $pH > 5$, uma boa parte do sulfeto se encontra na forma de íons (HS^- ou S^{2-}) (ARMSTRONG, *et al.*, 1996, YOKOGAWA, 2008).

Após a primeira torre, a água retificada em H_2S é enviada a uma segunda torre retificadora de amônia, onde o pH é reajustado com soda cáustica para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do gás amônia ($NH_{3(g)}$) que pode ser removido. Após este estágio, a água ácida retificada é resfriada e enviada para reuso ou tratamento (WONG e HUNG, 2006).

O sulfeto de hidrogênio removido na primeira torre é enviado para uma unidade de recuperação de enxofre (URE) e o gás amônia é encaminhado para queima em incineradores especiais para sua transformação em nitrogênio. Já a água ácida retificada, mesmo após sua retificação, ainda apresenta pequenas concentrações de NH_3 , fenóis e cianeto.

A retificação de águas ácidas ainda pode ser feita em uma única torre, onde o pH é mantido em torno de 8, permitindo a remoção de ambos sulfeto de hidrogênio e amônia, porém com menor eficiência do que a retificação realizada em duas torres.

A REPLAN possui 5 unidades retificadoras de águas ácidas a vapor, sendo duas contendo apenas uma torre (T-2007 e T-2057), localizadas nas unidades de destilação e três com duas torres de retificação (U-683/A/B).

Apesar da água ácida retificada ser reutilizada no processo de refino, há um volume deste efluente proveniente das unidades de destilação que não é utilizado por não existirem processos consumidores que se enquadram às contaminações presentes, principalmente por óleos e graxas. Deste modo, a REPLAN investiu na construção de uma unidade de tratamento de água ácida retificada (U-690) baseada na filtração por membranas e carvão ativado para melhorar suas características a fim de reutilizá-la como água de reposição nas torres de resfriamento. No entanto, não foi possível sua operação devido à rápida saturação das membranas pela presença de óleo livre presente no efluente. Se operada corretamente, esta unidade proporcionaria o reuso de cerca $100 \text{ m}^3/\text{h}$ de água ácida para as duas unidades de destilação.

3.5.2.5 Unidade de tratamento de despejos industriais (UTDI)

O sistema de coleta e veiculação de efluentes gerados na REPLAN até a UTDI é composto por três redes distintas, denominadas sistema oleoso, contaminado e

sanitário. Ainda, conta com um sistema pluvial limpo, onde é coletada a água pluvial precipitada em locais que não estão sujeitos a contaminação. A vazão da entrada na UTDI, no ano de 2007, era em torno de 630 m³/h (NOGUEIRA, 2007).

Para o sistema oleoso, são enviadas as correntes aquosas caracterizadas pela presença constante de hidrocarbonetos, podendo conter sólidos em suspensão e dissolvidos e/ou outros contaminantes. As correntes destinadas ao sistema oleoso são provenientes de (PETROBRAS e UNICAMP, 2008B):

- Dessalgação do petróleo (salmoura);
- Selagem de bombas;
- Analisadores e amostradores;
- Drenagem de vasos;
- Liberação de equipamentos (bombas, permutadores, etc.);
- Limpeza de filtros;
- Contaminações de condensado.

Para o sistema contaminado, são enviadas as correntes aquosas caracterizadas pela eventual presença de hidrocarbonetos, sendo:

- Purga de torres de resfriamento;
- Amostradores e analisadores;
- Selagem de bombas (utilidades);
- Lavagens para regeneração de resinas;
- Lavagens da ultrafiltração (contralavagem e regenerações químicas);
- Manutenção de tanques;
- Águas drenadas de testes hidrostáticos;
- Água pluvial precipitada na área de contribuição deste sistema.

Para o sistema sanitário são enviados efluentes provenientes do uso de água para fins higiênicos coletados em lavatórios, chuveiros, vasos sanitários, pias e drenos das cozinhas, ralos e pisos prediais e bebedouros.

Os efluentes provenientes do sistema de águas contaminadas, na chegada à UTDI, passam por um tratamento preliminar composto de gradeamento (remoção de sólidos grosseiros) e caixa de areia (remoção de sólidos sedimentáveis). A seguir, reúnem-se com os efluentes do sistema de águas oleosas e sanitário na caixa de visita.

Estes efluentes, então, seguem para o tratamento físico-químico com o objetivo de remover óleos e graxas. Este sistema é composto de bacia primária (BP), provida de rolo coletor de óleo (*skimmer*), separador do tipo API (American Petroleum Institute), flotor por ar dissolvido e bacia secundária (BS). Após, o efluente é encaminhado para um tratamento biológico por lodo ativado com aeração prolongada para remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada. Este sistema é composto por duas de bacias de aeração (BAE-1B e 2B) com retorno de lodo, seguido por duas unidades de decantação e lagoa de estabilização (para polimento do efluente). O efluente tratado é lançado no rio Atibaia. Um diagrama simplificado dos diferentes processos realizados na UTDI é mostrado na **Figura 3.4**.

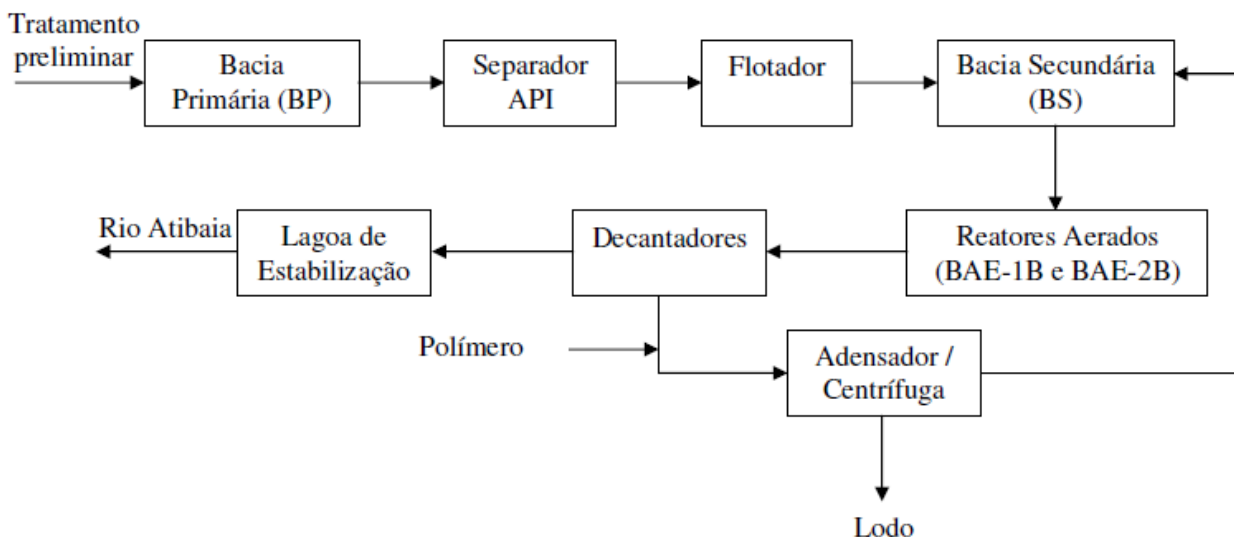


Figura 3.4. Diagrama simplificado da UTDI.
Fonte: Nogueira (2007).

O lodo biológico em excesso segue para o sistema de tratamento de lodo, que é composto por dosador de polímero, adensador gravimétrico e centrífuga, com retorno dos líquidos drenados à bacia secundária.

3.5.3 As águas de processo da REPLAN

As refinarias são grandes consumidoras de água, gerando, em contrapartida, grandes quantidades de despejos líquidos. Praticamente todas as operações de refino, desde a destilação até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água. Segundo Braile (1993), a utilização principal da água em uma refinaria é para água de refrigeração e a este uso, somam-se a água para geração de vapor e água de processo.

Na REPLAN, segundo Nogueira e Mendes (2010), cerca de 49 % do total da água captada é destinada à reposição das perdas nas torres de resfriamento (evaporação, respingo, arraste e purga), 32 % correspondem à água utilizada para geração de vapor, 13,2 % são utilizados nos múltiplos usos de água bruta proveniente da rede de incêndio, enquanto que 4,3 % são águas utilizadas nos processos de refino e 1,5 % para produção de água potável.

Conforme Nemerow (1963) os efluentes de processo de refino de petróleo são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com o petróleo, estando sob a forma líquida ou gasosa, e que pode, portanto, conter óleo ou outros contaminantes químicos. Incluem soluções ácidas, soda exausta, águas de lavagem do petróleo cru e dos derivados, os condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, assim como da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo. Além disso, as águas de chuva poderão ou não estar contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde forem drenadas.

Na REPLAN, as principais águas de processo geradas nas diferentes unidades de refino do petróleo que são enviadas a UTDI são: efluente da dessalgação (salmoura) (42 %), purgas contínuas das torres de resfriamento (12 %) e as águas utilizadas da rede de combate à incêndio (32 %). Somam-se ainda os efluentes gerados nas unidades de craqueamento catalítico e coqueamento retardado proveniente das contaminações dos condensados que são impedidos de retornarem para produção de vapor, as contralavagens e regenerações dos sistemas de membranas da ETA e o efluente industrial gerado na unidade de polipropileno da Braskem (NOGUEIRA e MENDES, 2010).

As águas ácidas geradas na maioria das unidades de refino são enviadas às unidades de retificação e são reutilizadas no processo, conforme será discutido mais adiante no item 3.5.3.1.

De um modo geral, as refinarias de petróleo consomem água e geram uma quantidade de efluentes líquidos que são relativamente proporcionais às quantidades de óleo refinado. Um parâmetro de fundamental importância de comparação em relação à eficiência produtiva de refinarias, levando-se em conta o consumo de água, é o indicador de consumo de água – ICA. Este indicador é calculado pela razão entre o volume de água consumida e o volume de petróleo processado, ambos em metro cúbico (m³). Segundo Amorim (2005), o ICA padrão adotado pelas refinarias de petróleo da PETROBRAS é igual a 0,9, preferencialmente na faixa entre 0,7 e 1,2. Atualmente a REPLAN apresenta um ICA de 0,7 m³ de água/m³ de petróleo processado, gerando 265 litros de efluente por m³ de óleo cru processado (PETROBRAS e UNICAMP, 2008A).

Na **Tabela 3.3** são apresentadas as diferentes águas de processo com seus respectivos volumes gerados, e a seguir, uma breve descrição das mesmas.

Tabela 3.3. Volumes dos efluentes gerados no processo de refino da REPLAN e das águas pluviais.

Efluentes estudados	Volume (m³/dia)
Efluente da dessalgação (salmoura)	5.400
Água ácida retificada	2.400
Água das purgas das torres de resfriamento	1.236
Efluente industrial da Braskem	900
Efluente da contralavagem da ultrafiltração	225
Águas drenadas de testes hidrostáticos em tanques e esferas	1.300
Águas pluviais (canais Norte e Sul, e tancagem)	1.392

Efluente da dessalgação (salmoura)

Nota-se, na **Tabela 3.3**, que o efluente da dessalgação apresenta o maior volume gerado, e, por este motivo, é um dos efluentes mais preocupantes. Sua qualidade não é boa, apresentando coloração escura, altíssimos teores de sal e sulfeto, excesso de hidrocarbonetos, além de alta temperatura e odor típico de petróleo. Ainda pode conter compostos perigosos como benzeno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (USEPA, 1996).

Água ácida retificada

O volume de água ácida retificada corresponde a água que não é reutilizada no processo de refino, proveniente das unidades de destilação. Apesar de isento em H₂S, este efluente ainda apresenta teores notáveis de amônia, mercaptanas e hidrocarbonetos, além de óleos e graxas.

Águas das purgas das torres de resfriamento

As purgas das torres de resfriamento apresentam altas concentrações de sais dissolvidos devido à evaporação da água durante o processo de resfriamento. Cabe ressaltar que o volume de água utilizado para reposição no sistema de refrigeração é o maior uso de água captada da refinaria.

Efluente industrial da Braskem

O efluente gerado pela unidade de fabricação de polipropileno da Braskem é proveniente da utilização da água no resfriamento e corte do polímero em estado pastoso no peletizador. Os *pellets* formados são transferidos do meio aquoso para uma peneira rotativa, para secagem, indo logo após para uma peneira vibratória, a fim de serem classificados (POLIBRASIL RESINAS, 2010). Deste modo, este efluente pode não apresentar contaminantes preocupantes, pelo fato de ser utilizado num processo de resfriamento. Por outro lado, pode apresentar altas concentrações de sais dissolvidos.

Contralavagens da ultrafiltração

As contralavagens do sistema de ultrafiltração têm o objetivo de remover os sólidos em suspensão que ficaram retidos nas membranas. Neste sistema, a água é forçada, utilizando-se pressão, a passar por membranas com diâmetro de poro de 0,001 a 1 μm . Além dos sólidos suspensos, também são retidos bactérias, algas, fungos e vírus (MIERZWA *et al.*, 2008). Na REPLAN as contralavagens são realizadas de 20 em 20 minutos, intercalando os dois módulos, A e B.

Testes hidrostáticos (TH)

Testes hidrostáticos (TH) ou testes de pressão são aplicados em equipamentos industriais pressurizados com o objetivo de aferir a ocorrência de vazamentos ou

ruptura. São realizados com os equipamentos fora de serviço, mediante sua pressurização com água em valores superiores às pressões operacionais ou de projeto. Simula-se, então, uma condição operacional mais rigorosa, objetivando a garantia de que em serviço normal (a pressões mais baixas) não ocorrerão falhas ou vazamentos (PEREIRA FILHO, 2004).

Na REPLAN são realizados testes hidrostáticos para manutenção de torres, vasos, tanques e esferas, após reparos estruturais, como aplicação de soldagem para recomposição ou substituição de partes, reparos em tetos flutuantes, pintura, troca do produto armazenado, etc. A água bruta é utilizada nos testes hidrostáticos em tanques, e água industrial em esferas.

Devido à alta qualidade destas águas, as mesmas são reaproveitadas, quando possível, em novos testes de equipamentos vizinhos.

Águas pluviais

As águas pluviais estudadas pertencem ao sistema de canais de drenagem de água pluvial limpa, ou seja, águas precipitadas em locais que não estão sujeitos a contaminação. Este sistema é dividido em (PETROBRAS e UNICAMP, 2009A):

- Sistema pluvial Norte: áreas localizadas na parte norte em relação à tubovia principal que compreende esferas, áreas permeáveis e ruas;
- Sistema pluvial Sul: áreas localizadas ao sul da tubovia, compreendendo ruas, edificações, áreas semi-permeáveis e permeáveis.

Além das águas pluviais pertencentes a ambos os sistemas Norte e Sul, também foram consideradas as águas precipitadas nas bacias de contenção de tanques (tancagem).

3.5.3.1 Reusos de água realizados na REPLAN

A REPLAN realiza diversos reusos de água no seu processo de refino. Nas torres de resfriamento são reutilizadas as águas provenientes do primeiro passo da osmose reversa, das lavagens do sistema de troca iônica e das purgas das caldeiras (PETROBRAS e UNICAMP, 2009A).

No entanto, o maior reuso é em relação à água ácida retificada (em torno de 6.600 m³/d). Além de ser reutilizada no processo de dessalgação do petróleo, como citado anteriormente, este efluente também é reutilizado para as seguintes aplicações:

- Lavagem de gases de topo gerados nas fracionadoras das unidades de craqueamento catalítico e coqueamento retardado, a fim de remover H₂S e NH₃, melhorando a qualidade do produto gerado, e
- Diluição de sais a jusante do reator de Hidrotratamento, a fim de evitar que se depositem nos trocadores de calor, recuperando o volume de água ácida por separação de fases óleo-água.

Para ambos os reusos citados acima, a água ácida retificada torna-se ácida novamente e retorna às unidades retificadoras.

Como já citado no item 3.5.2.4 há um volume disponível de água ácida retificada que não é reutilizado. No entanto, é necessário a adoção de técnicas que viabilizem a operação da unidade de tratamento de água ácida retificada (U-690) proporcionando o reuso do efluente tratado como água de reposição nas torres de resfriamento.

3.6 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PROPOSTOS NA DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES

Dentre as várias alternativas para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, nesse item são explorados apenas os processos propostos e avaliados no presente trabalho, que são: fotólise com radiação UV, peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV), reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$). O primeiro processo envolve mecanismos físicos, o segundo, químicos, e os demais uma combinação dos dois, sendo mais conhecidos como processos oxidativos avançados (POA), e que serão discutidos mais adiante.

3.6.1 Fotólise com radiação ultravioleta (UV)

A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético e possui comprimento de onda entre 100 e 400 nm, entre os raios-X e luz visível. Segundo a USEPA (1999), pode ser classificado como: UV vácuo (100-200 nm), UV-C (200-280nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm).

O processo de fotólise com radiação UV envolve a interação com as moléculas do composto causando a ruptura de suas ligações químicas, o que resulta na produção de gás carbônico e água (TANG, 2003). Como não há adição de oxidantes ou catalisadores, é limitado a compostos que absorvem luz entre os comprimentos de onda emitidos pela lâmpada.

A geração de radiação UV no processo de fotólise, como também nos processos fotoquímicos, é normalmente feita por lâmpadas de vapor de mercúrio, por serem de baixo custo e de fácil funcionamento. Além disso, possuem boa eficiência

energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no ultravioleta).

As lâmpadas de vapor de mercúrio podem ser de baixa pressão, que emitem radiação com comprimentos de onda próximos a 254 nm com potência de até 100 W (lâmpadas germicidas), e de média pressão, com emissão de 180 a 370 nm e potência acima de 100 W (USEPA, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Também são conhecidas as lâmpadas de xenônio, geralmente de alto custo, as quais compreendem uma ampla faixa de emissão, cobrindo também a luz visível e o infravermelho próximo (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

Segundo Legrini, Oliveros e Braun (1993), a fotooxidação pode ocorrer por dois mecanismos: pela excitação do contaminante orgânico, que na sua maior parte acontece na transferência do elétron do estado excitado (Equação 3.5) para o oxigênio molecular (Equação 3.6) com conseqüente recombinação dos radicais formados; ou por reações homolíticas (radicalares) (Equação 3.7), formando radicais que reagirão com o oxigênio (Equação 3.8).



Sendo C^* o contaminante orgânico no estado excitado.

Ainda, o alto conteúdo de energia associado à radiação UV pode fotolisar a água gerando radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) ou radicais hidrogênio ($^{\bullet}H$), que também podem atuar na degradação dos poluentes (ARAÚJO, 2002). Isso é energeticamente possível em comprimentos de onda menores que 242 nm (TANG, 2003), porém muito mais eficiente na região do UV vácuo (100-200 nm).

A eficiência da fotólise, segundo Legrini, Oliveros e Braun (1993) e Tang (2003), depende da absorção de UV pelo substrato, da produção quântica do processo, da presença de outros compostos que absorvem radiação UV, da intensidade da fonte luminosa e da concentração de oxigênio dissolvido.

De acordo com Tang (2003), apenas a utilização de radiação UV não é muito eficaz para a degradação de compostos orgânicos. Sua maior contribuição para degradação destes compostos é em conjunto com outros oxidantes, como por exemplo, em processos com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) ou ambos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A radiação UV também é muito utilizada na inativação de microorganismos patogênicos. É um processo físico de desinfecção da água, onde uma reação fotoquímica é desencadeada devido à absorção da luz, alterando os componentes moleculares essenciais para o funcionamento da célula, o que pode causar a morte ou parcial destruição das células. Nestes casos, a faixa de comprimento de onda ideal é entre 245 e 285 nm (USEPA, 1999).

Estudos envolvendo a fotólise de compostos orgânicos foram reportados na literatura. Dentre eles pode-se citar a foto-oxidação com radiação UV de fenóis (MAHVI *et al.*, 2007), estrogênios (LIU e LIU, 2004) e antibióticos (MOUAMFON *et al.*, 2010) em soluções aquosas.

3.6.2 Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O H_2O_2 em solução não apresenta coloração e pode ser misturado com a água em qualquer proporção. Em altas concentrações possui um odor levemente pungente. É um dos oxidantes mais versáteis que existem e com alto poder oxidante, como pode ser visto na **Tabela 3.4**, no item **3.6.3**. De acordo com Teixeira e Jardim (2004), é muito

usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia, metalúrgica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos.

O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado na remoção de odor, em controles de corrosão, na oxidação de metais, compostos orgânicos e inorgânicos, reagindo diretamente com os poluentes, conforme a Equação 3.9 (DANTAS, 2005). Além disso, de acordo com US Peroxide (2010B), o alto poder oxidante do peróxido de hidrogênio o torna adequado para a degradação de uma grande variedade de poluentes presentes em efluentes de refinaria de petróleo, além de aumentar a biodegradabilidade de muitos compostos tóxicos. As condições para a eficácia desse processo dependem do controle do pH, temperatura, tempo de reação, das concentrações de H₂O₂ e das características de cada efluente.



Sendo S* o composto orgânico oxidado.

No entanto, segundo Britto e Rangel (2008), a peroxidação é atualmente pouco utilizada de forma isolada, uma vez que sua ação pode ser potencializada pela formação de radicais hidroxila por meio da combinação com outros oxidantes ou catalisadores (ozônio, íon ferroso, óxido de titânio) ou mesmo radiação UV.

Assim, se uma grande fração da demanda química de oxigênio (DQO) presente no efluente for devido à presença de compostos inorgânicos reduzidos de enxofre, o tratamento com apenas H₂O₂ é geralmente efetivo. Porém, se os principais contribuintes são compostos orgânicos dissolvidos, torna-se necessário o uso de tratamentos combinados (US Peroxide, 2010A).

3.6.3 Processos oxidativos avançados (POA)

É sabido que as refinarias são grandes consumidoras de água, gerando efluentes líquidos que diferem em quantidade e qualidade, dependendo do tipo de óleo processado, da etapa do processo de refino e do modo de operação destas unidades (MARIANO, 2001). Uma grande gama de compostos pode aparecer nestes efluentes, inclusive substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, que os tornam de difícil tratamento utilizando técnicas convencionais.

Assim, o interesse por técnicas mais avançadas que degradem esses compostos tem crescido constantemente. É neste contexto que os processos oxidativos avançados (POA) aparecem como alternativas limpas e eficientes de tratamento de compostos orgânicos (MOTA *et al.*, 2008).

Os POA são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos que se baseiam em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos contaminantes (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).

Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, estes processos envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes e não seletivos. O potencial de oxidação dos $\cdot\text{OH}$ é de 2,80 V, menor apenas que o do flúor, como é mostrado da **Tabela 3.4**.

Grande parte dos contaminantes presentes nos efluentes reage cerca de um milhão a um bilhão de vezes mais rápido com estes radicais quando comparados a outro oxidante como o ozônio (O_3) (USEPA, 1998). Na **Tabela 3.5**, pode-se observar as diferenças nas constantes de velocidade de reação (k) entre os radicais hidroxila e o ozônio com diferentes compostos orgânicos.

Tabela 3.4. Potencial de oxidação de alguns oxidantes.

Espécie oxidante	Potencial Oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila ([•] OH)	2,80
Oxigênio atômico (¹ D)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Íon Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Iodo (I ₂)	0,54

Fonte: Adaptado de Legrini, Oliveros e Braun (1993) e USEPA (1998).

Tabela 3.5. Constantes de velocidade de reação (*k*) do radical hidroxila em comparação com o ozônio para alguns compostos orgânicos.

Compostos orgânicos	Constante de velocidade <i>k</i> (L/mol.s)	
	[•] OH	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ – 10 ¹¹	10 ⁻¹ – 10 ³
Fenóis	10 ⁹ – 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ – 10 ¹⁰	1 – 10 ²
Cetonas	10 ⁹ – 10 ¹⁰	1
Álcoois	10 ⁸ – 10 ⁹	10 ⁻² – 1
Alcanos	10 ⁶ – 10 ⁹	10 ⁻²

Fonte: Domènech, Jardim e Litter (2001).

Devido à alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos complexos, independente da presença de outros, oxidando-os a moléculas simples e biodegradáveis, ou até mesmo mineralizando-as, como é representado na Equação (3.10). Além disso, podem ser usados tanto em fase

aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

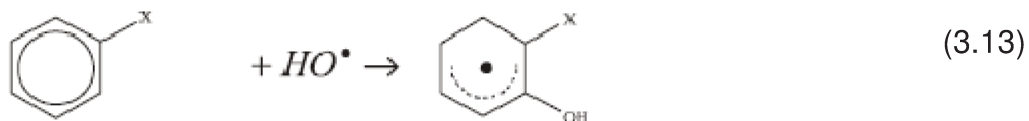


Os radicais hidroxila podem reagir com os contaminantes por diferentes mecanismos, dependendo da estrutura do composto alvo (MELO *et al.*, 2009; COOPER *et al.*, 2009; LEGRINI, OLIVEROS E BRAUN, 1993):

- Abstração do hidrogênio: hidrocarbonetos alifáticos e compostos orgânicos saturados (ligação simples carbono-carbono), como alcanos e álcoois produzem radicais orgânicos (Equação 3.11) que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido, que por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato à mineralização (Equação 3.12).



- Adição eletrofílica: compostos orgânicos que contém ligações π (insaturados e aromáticos), formando radicais orgânicos (Equação 3.13).



- Transferência de elétrons: hidrocarbonetos halogenados e íons inorgânicos, onde os mecanismos já citados são desfavorecidos (Equação 3.14).



De acordo com Poyatos *et al.* (2010) e Teixeira e Jardim (2004), os POA podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são heterogêneos e os demais, homogêneos. Os POA são apresentados na **Figura 3.5**, e, nesta classificação, os processos homogêneos são subdivididos em processos que utilizam ou não energia.

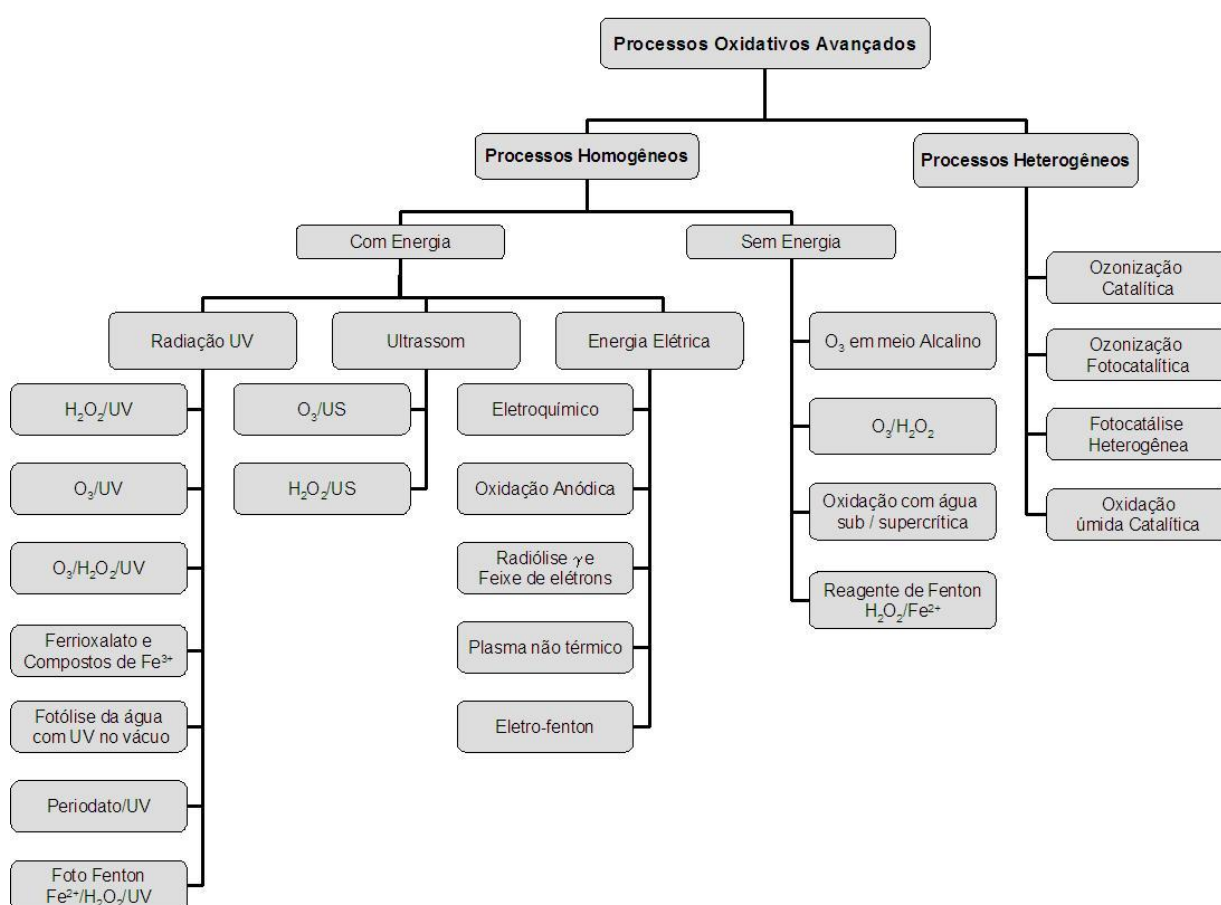


Figura 3.5. Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Legenda: UV: irradiação ultravioleta, O₃: ozonização, H₂O₂: peróxido de hidrogênio, Fe²⁺: íon ferroso, Fe³⁺: íon férrico; US: ultrassom.

Fonte: adaptado de Poyatos *et al.* (2010), Mota *et al.* (2008) e Domènech, Jardim e Litter (2001).

Ainda, novos estudos realizados por González *et al.* (2010) e Aranda *et al.* (2010), investigam certos tipos de fungos, como os de podridão branca (*white-rot fungus*) e de podridão parda (*brown-rot fungus*) que, por causa de seu mecanismo de reação na degradação de poluentes, se parecem muito com os POA. Além de alguns fungos possuírem a habilidade de produzir $\cdot\text{OH}$ extracelular, estes produzem enzimas lignolíticas de alta reatividade, como a lacase e peroxidase, que além de degradar a lignina, podem catalisar a oxidação de uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos, com concomitante redução do O_2 na água.

De forma geral, os POA apresentam muitas vantagens quando comparados aos processos de tratamento convencionais (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- Podem mineralizar o poluente, não somente o transferindo de fase;
- Dependendo do processo, podem não formar subprodutos se utilizado oxidante suficiente, ou se formam em baixa concentração;
- São usados para degradar compostos refratários, transformando-os em biodegradáveis ou reduzindo sua toxicidade, podendo assim ser utilizados em conjunto com outros processos (geralmente biológicos) como pós e/ou pré-tratamento;
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final;
- Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em alguns casos pode consumir menos energia, acarretando menor custo;
- Podem ser utilizados para tratar baixas concentrações de poluentes, como por exemplo, na faixa de ppb; e
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Como desvantagens, de modo geral, pode-se citar a possível formação de subprodutos indesejáveis, tempos de reação elevados, custos de investimento e operação elevados e necessidade de mão-de-obra especializada.

De acordo com Calgon Carbon (1996), alguns interferentes presentes no efluente podem diminuir a eficiência dos POA que fazem uso de radiação ultravioleta. Deste modo, dependendo da concentração destes interferentes, é necessário que haja um tratamento conjugado para a aplicação dos POA, no qual podem-se adotar métodos como filtração ou flotação, e clarificação para remoção de sólidos em suspensão e óleos e graxas. Já a presença de alguns íons, que, a determinadas concentrações pode reduzir a eficiência dos tratamentos, deve ser estudada caso a caso, de modo a impedir que o POA seja ineficiente.

Na **Tabela 3.6** são apresentados alguns interferentes que podem afetar a eficiência do processo, com suas correspondentes concentrações limites, que estão divididos como:

- a) Espécies que interferem na radiação UV, ou seja, absorvem radiação UV e convertem em calor, aquecendo o sistema e que então competem pelos fótons disponíveis para a fotólise do H_2O_2 e produção dos radicais hidroxila (nitratos, nitritos, fosfatos, cloretos, demanda química de oxigênio (DQO) e íons ferrosos);
- b) Espécies que rapidamente reagem e sequestram os radicais hidroxila (cloretos, nitritos, carbonatos, sulfitos e sulfetos), diminuindo, assim, a quantidade destes radicais para reagirem com o composto alvo; e
- c) Sólidos em suspensão que podem formar precipitados que podem se depositar na superfície das lâmpadas e absorver parte da radiação UV, comprometendo a produção de radicais hidroxila.

Tabela 3.6. Fatores que afetam os POA que utilizam radiação ultravioleta.

Fatores que afetam o processo	Concentração dos interferentes
Interferentes na radiação UV	
Nitrato (NO_3^-)	> 10 ppm
Nitrito (NO_2^-)	> 10 ppm
Fosfato (PO_4^-)	> 1 %
Cloreto (Cl^-)	> 1 %
DQO	> 1000 ppm
Íon ferroso (Fe^{2+})	> 50 ppm
Seqüestradores de $\cdot\text{OH}$	
Cloreto (Cl^-)	> 1000 ppm
Nitrito (NO_2^-)	> 10 ppm
Carbonato ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)	> 300 ppm
Sulfitos (SO_3^{2-})	> contaminante alvo
Sulfetos (S^{2-})	> contaminante alvo
Precipitados	
Cálcio (Ca^{2+})	> 50 ppm
Íon ferroso (Fe^{2+})	> 50 ppm
Magnésio (Mg^{2+})	> 1000 ppm

Fonte: Calgon Carbon (1996).

3.6.3.1 Peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com radiação UV (em $\lambda < 400 \text{ nm}$) é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido a grande produção de radicais hidroxila. Segundo Legrini *et al.* (1993), o mecanismo aceito é a quebra da molécula em dois radicais hidroxila para

cada molécula de H₂O₂ (Equação 3.15), como também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H₂O₂ (Equação 3.16).



As lâmpadas tipicamente utilizadas neste processo são as de vapor de mercúrio de baixa pressão com emissão em 254 nm, que podem não ser a melhor escolha, pois o coeficiente de absorção do H₂O₂ nesse comprimento de onda é baixo ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Sua máxima absorção da radiação UV ocorre em 220 nm, e, por este motivo, altas concentrações de peróxido são necessárias a fim de produzir quantidades suficientes de $\cdot\text{OH}$ (USEPA, 1998).

Em contrapartida, excessos de H₂O₂ e altas concentrações de $\cdot\text{OH}$, reações competitivas produzem um efeito inibitório na degradação de compostos. Os radicais hidroxila ficam suscetíveis a se recombinar (Equação 3.17 a 3.20), ocorrendo uma diminuição na taxa de oxidação (MELO *et al.*, 2009; DANESHVAR *et al.*, 2004; DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).

Por este motivo, é conveniente determinar em cada caso a quantidade ótima de H₂O₂, ou então, utilizar lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem radiação em um comprimento de onda no intervalo de 210 - 240 nm.



Segundo Legrini, Oliveros e Braun (1993), a taxa de fotólise do peróxido de hidrogênio depende do pH e aumenta em condições básicas, já que sua base conjugada (HO₂⁻) possui um coeficiente de absorção maior ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). No

entanto, a elevação excessiva do pH pode prejudicar o processo, pois os íons carbonato e bicarbonato são conhecidos como sequestradores de $\cdot\text{OH}$, provocando uma diminuição na eficiência do sistema (Equação 3.21 e 3.22) (USEPA, 1998; MELO *et al.*, 2009).



Neste processo, as condições de pressão e temperatura requeridas para o uso do peróxido são próximas às condições ambientais, permitindo, assim, o abatimento de uma série de poluentes orgânicos sem um elevado consumo energético.

O peróxido de hidrogênio apresenta algumas vantagens quando utilizado como oxidante auxiliar: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, geração de dois radicais hidroxila por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operação simples, possibilidade de estoque no local e inexistência de transferência de massa. Entretanto, a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, como citado acima, o H_2O_2 pode funcionar como “seqüestrador” de radicais hidroxila, diminuindo a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI *et al.*, 1993).

O método de peroxidação assistida por radiação UV é um dos POA mais antigos, e tem sido utilizado com êxito na degradação de diversos contaminantes, como por exemplo: fenóis (ALANIZY e AKGERMANU, 2000), nitrobenzeno (RODRÍGUEZ *et al.*, 2000), farmacêuticos (KIM, YAMASHITA e TANAKA, 2009), corantes (LIAO *et al.*, 2000; ALEBOYEH, ALEBOYEH e MOUSSA, 2003), efluentes de refinaria de petróleo (STEPNOWSKI *et al.*, 2002; COELHO *et al.*, 2006) e efluentes de indústria papelreira (SILVA *et al.*, 2010).

3.6.3.2 Reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

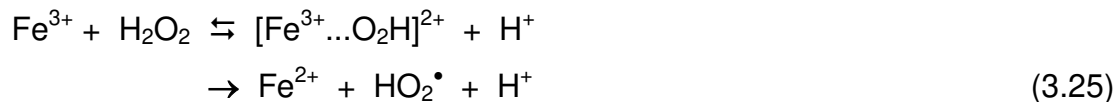
O reagente de Fenton é um processo simples de geração de radicais hidroxila e que não requer a utilização de reagentes ou aparatos especiais (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

A oxidação dos compostos orgânicos com o reagente de Fenton ocorre na presença de íons ferrosos (Fe^{2+}) com peróxido de hidrogênio, em solução ácida, por meio de reações em cadeia que produzem radicais hidroxila (Equação 3.23 e 3.24). Neste caso, o ferro é considerado como catalisador e o H_2O_2 é o agente oxidante (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS, 2009; DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).



É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} e Fe^{3+}) existem como aquo/hidroxo complexos, porém para simplificação do texto, foram omitidas as água de hidratação nas reações apresentadas.

Uma das desvantagens do reagente de Fenton é que as reações de oxidação que ocorrem após a conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} (Equação 3.23) são consideravelmente lentas, como também a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} pelo H_2O_2 (Equação 3.25). Neste caso, os íons férricos atuam como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio em H_2O e O_2 , por meio de um mecanismo de reação em cadeia, tornando-se o principal mecanismo para regeneração do Fe^{2+} (Equação 3.26 e 3.27) (ROZAS *et al.*, 2010; MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004; DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001; OLIVEROS *et al.*, 1997).



O peróxido de hidrogênio, quando em excesso pode atuar como “sequestrador” (do inglês *scavenger*) de radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) que possui menor potencial de oxidação, os quais também podem consumir os $\bullet\text{OH}$ (Equação 3.17 a 3.20). Isso acontece quando a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à do Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 3.25) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 3.23), como já citado anteriormente (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MACIEL, SANT’ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004; ROZAS *et al.*, 2010).

Ainda, quando a concentração de íons Fe^{2+} for maior que a de peróxido de hidrogênio, os $\bullet\text{OH}$ podem ser consumidos por este excesso, de acordo com a Equação 3.28 (ROZAS *et al.*, 2010; MOTA *et al.*, 2008; KITTIS, ADAMS e DAIGGER, 1999).



Deste modo, é essencial que se estabeleça uma relação ótima entre carbono, peróxido de hidrogênio e íon ferroso, de modo que não ocorra a diminuição da eficiência do processo (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS, 2009).

Ainda, o pH do meio tem considerável influência na taxa de degradação. Em valores de pH maiores que 4, íons de ferro precipitam na forma de hidróxidos insolúveis que não reagem com H_2O_2 (MORAES *et al.*, 2004). Por outro lado, valores de pH abaixo de 2,5, as altas concentrações de H^+ podem sequestrar os radicais hidroxila (Equação 3.29), além do predomínio de espécies menos hidroxiladas que apresentam

menor absorvidade (MELO *et al.*, 2009; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000; MOTA *et al.*, 2008).



Deste modo, de acordo com Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), a faixa ideal de pH para a aplicação do processo do reagente de Fenton é ligeiramente abaixo de 3.

Os íons férricos formados nas reações, ainda, podem formar complexos com produtos oxidados presentes no meio, especialmente ácidos orgânicos (dentre eles, o ácido carboxílico) conforme a Equação 3.30. É muito provável que estes complexos sejam responsáveis pela interrupção do processo de degradação, já que estes são estáveis e de difícil degradação em condições não foto-irradiadas, inibindo a regeneração dos íons Fe^{2+} (FRIEDRICH *et al.*, 2010; MOTA *et al.*, 2008; COELHO *et al.*, 2006; MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004; BALANOSKY *et al.*, 2000).



Segundo Poyatos *et al.* (2010) e Domènech, Jardim e Litter (2001) o reagente de Fenton é o mais aplicado para remoção de compostos recalcitrantes devido à sua simplicidade, além de propiciar um intenso contato entre o poluente e o agente oxidante por ser um processo homogêneo. Ainda, conforme Andreozzi *et al.* (1999), o fato de o ferro ser um elemento abundante e não tóxico, e o peróxido de hidrogênio ser de fácil manuseio e ambientalmente seguro, pode tornar este processo atraente para o tratamento de efluentes. Além disso, a reação é conduzida em condições normais de pressão e temperatura, o que o torna um processo economicamente viável (MARTINS, ROSSI e QUINTA-FERREIRA, 2010).

As desvantagens associadas ao processo são os baixos valores de pH requeridos e a produção de lodo com ferro, que deve ser removido, visando o reuso ou o descarte do efluente tratado em corpos d'água. O reagente de Fenton, em alguns

casos, também pode não levar à completa mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006; MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004; MOTA *et al.*, 2008).

São reportados na literatura, inúmeros trabalhos com resultados satisfatórios na degradação de compostos orgânicos utilizando-se do reagente de Fenton. Dentre eles, pode-se citar efluentes contendo fenóis (MARTINS, ROSSI e QUINTA-FERREIRA, 2010; MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004), petróleo (MILLIOLI, FREIRE e CAMMAROTA, 2003; MATER, *et al.*, 2007), compostos farmacêuticos (ROZAS *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2009) e efluentes têxteis (BALANOSKY *et al.*, 1999).

3.6.3.3 foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

O processo foto-Fenton consiste na combinação do reagente de Fenton com radiação ultravioleta, o que acelera significativamente a degradação de compostos orgânicos. Isso se deve principalmente às seguintes considerações (MOTA *et al.*, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2007; PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006; MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004; DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001; YANG, HU e ITO, 1998):

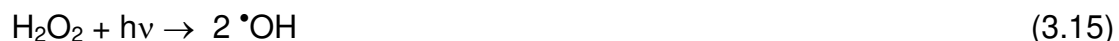
1) Os íons férricos (Fe^{3+}) em solução aquosa existem na forma de aquo/hidroxo complexos, e, quando irradiados, promovem a redução dos íons férricos a íons ferrosos, além de produzir radicais hidroxila adicionais (Equação 3.31).



2) Os complexos férricos formados pela reação de íons Fe^{3+} e produtos orgânicos gerados no processo de degradação, conforme a Equação 3.30, quando irradiados também levam à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 3.32).



3) Fotólise do peróxido de hidrogênio pela radiação UV (Equação 3.15).



Assim, os íons ferrosos regenerados de acordo com as Equações 3.31 e 3.32 podem reagir novamente com o peróxido de hidrogênio (Equação 3.23) para gerar mais radicais hidroxila, criando um ciclo fotocatalítico $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Com isso, o uso da radiação UV reduz significativamente as concentrações iniciais do íon ferroso, quando comparadas às utilizadas no reagente de Fenton. Além disso, altas concentrações destes íons aumentam a turbidez da solução, que dificultam a penetração da radiação e comprometem sua regeneração, conseqüentemente diminuindo a eficiência do processo (YANG, HU e ITO, 1998, SARITHA *et al.*, 2007, MOTA *et al.*, 2008).

As desvantagens do processo foto-Fenton são as mesmas associadas ao reagente de Fenton, ou seja, os baixos valores de pH requeridos e a produção de lodo com ferro. No entanto, quando o efluente é tratado para lançamento em corpos hídricos, a remoção deste lodo pode não ser necessária se utilizadas concentrações abaixo do limite de descarte estabelecido pela legislação (MOTA *et al.*, 2008). Além disso, quando comparado a outros processos, possui a vantagem da possibilidade do uso de luz solar, o que representa uma grande economia do ponto de vista energético.

A literatura tem mostrado muitos trabalhos envolvendo o processo de foto-Fenton na degradação de compostos orgânicos, como por exemplo: pesticidas (AL MOMANI, SHAWAQFEH e AL-ZOUBI, 2009; MICÓ *et al.*, 2010), benzeno, tolueno e xilenos (BTX) (TIBURTIUS *et al.*, 2005), efluentes contaminados com diesel (GALVÃO *et al.*, 2006), fenóis (HUANG *et al.*, 2010) e efluentes têxteis (PÉREZ *et al.*, 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi dividida em duas partes:

- Primeira fase: caracterização das correntes de águas de processo da REPLAN, com possíveis alternativas de reuso no processo de refino; e
- Segunda fase: seleção de um dos efluentes para estudo do potencial de reuso, utilizando-se de ensaios de tratabilidade pelos processos físico, químico e oxidativos avançados.

4.1 PRIMEIRA FASE: CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN

As correntes estudadas neste trabalho foram selecionadas com base em um estudo prévio dos sistemas de drenagem da REPLAN realizado pela PETROBRAS e UNICAMP (2008A e B). O critério de escolha foi o volume de efluente gerado que certas linhas produziam (**Tabela 3.3**) e que poderiam ser reutilizadas no processo de refino.

Desta forma, na primeira fase foram realizadas análises físico-químicas a fim de caracterizar os efluentes gerados nas diferentes etapas do processo de refino de petróleo. Todas as análises foram realizadas nos Laboratórios de Química (LAQ) e de Cromatografia (LAC) da REPLAN. Na **Tabela 4.1** são mostrados os diferentes

efluentes estudados, os parâmetros qualitativos utilizados para caracterização e a frequência de análises.

Tabela 4.1. Pontos de emissão de efluente, parâmetros selecionados e frequência de análises.

Efluentes	Parâmetros Físico-químicos	Frequência de análises
Salmoura Entrada e Saída do TQ-4114	DBO, DQO, COD, NT	Quinzenal
Água ácida retificada T-2007	DQO, DBO, COD, pH, turbidez, cor aparente, condutividade elétrica	Semestral
Purgas das torres de resfriamento TR-6121 e TR-6151	DBO, DQO, fenóis, pH, turbidez, sulfatos, cloretos, condutividade elétrica	Semanal
Efluente industrial da Braskem	DBO, DQO, COD, NT, fenóis, pH, turbidez, sulfatos, cloretos, condutividade elétrica, SST	Quinzenal
Contralavagens da ultrafiltração UT – U-620 módulos A e B	DBO, DQO, COD, NT, pH, turbidez, sulfatos, cloretos, condutividade elétrica, SST	Mensal
Águas provenientes de testes hidrostáticos em tanques e esferas	COD, NT, fenóis, pH, turbidez, sulfatos, cloretos, condutividade elétrica, SST	Quando houver
Águas pluviais canal Sul Norte e tancagem	COD, NT, pH, turbidez, condutividade elétrica, SST	Quando houver

Legenda: TQ: Tanque ;T: Torre; TR: Torre de resfriamento; UT: Ultrafiltração; DBO: Demanda bioquímica de oxigênio; DQO: Demanda química de oxigênio; COD: Carbono orgânico dissolvido; NT: Nitrogênio total; pH: Potencial Hidrognônico; SST: Sólidos em suspensão totais

O período de amostragem dos efluentes foi compreendido entre o dia 15 de junho e 15 de dezembro de 2009. Seguindo os padrões de reconhecimento internacional e de rotina da empresa, as coletas dos efluentes foram realizadas por técnicos da REPLAN, com exceção das águas provenientes dos testes hidrostáticos e das águas pluviais.

As coletas das águas de testes hidrostáticos foram realizadas de acordo com a programação da REPLAN. Devido ao grande volume destes tanques (51.000 m³), o tempo de drenagem da água era de aproximadamente de duas a três semanas para ser finalizada. Assim, a amostragem foi realizada durante o tempo em que a água estava sendo drenada, em dias intercalados. Para isso, utilizou-se uma garrafa de vidro de 1,5 L, e a coleta foi feita no canal de drenagem dos tanques. Somente para o TQ-4703, realizou-se um número diferente de coletas de amostras, pois este não foi preenchido completamente com água.

Já as coletas das águas pluviais foram realizadas de acordo com a ocorrência de precipitações. Utilizou-se para isso garrafas de vidro de 1,5 L, cerca de 20 minutos após o início da chuva. Foram feitas coletas em três pontos: canal Norte, Sul e tancagem, sendo que esta última se refere às águas precipitadas nas bacias de contenção de tanques.

As freqüências de coleta e realização das análises foram pré-estabelecidas com base nas rotinas já existentes nos laboratórios da REPLAN.

Com os dados obtidos na caracterização dos efluentes foi possível sugerir alternativas de reuso no processo de refino, como também selecionar um dos efluentes a ser utilizado nos testes de tratabilidade, principalmente, com POA.

4.2 SEGUNDA FASE: TESTES DE TRATABILIDADE

Nesta fase foram realizados os testes de tratabilidade pelos processos físico (fotólise), químico (peroxidação) e oxidativos avançados (peroxidação assistida por radiação ultravioleta, reagente de Fenton e foto-Fenton).

A amostra do efluente que foi submetido aos ensaios de tratabilidade foi coletada por técnicos da REPLAN em um recipiente de plástico de 20 litros e entregue no Laboratório de Saneamento (LABSAN) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP, local onde foram realizados os experimentos. Efetuou-se uma caracterização da amostra e então esta foi acondicionada em geladeira (~10 °C) durante o tempo de realização dos ensaios.

4.2.1 Caracterização do sistema experimental

O sistema experimental utilizado neste trabalho é formado por um reator fotoquímico, um agitador magnético, um reservatório de 600 mL, uma bomba peristáltica (com vazão de aproximadamente 207 mL/min) e um pHmetro para o monitoramento dos valores de pH. Este sistema foi baseado em trabalhos realizados anteriormente como em Guimarães *et al.* (2010) e Guimarães e Barreto (2003). Um esquema e uma ilustração do aparato experimental em operação podem ser vistos na **Figura 4.1**.

O reator fotoquímico de bancada é composto por um cilindro de vidro de borossilicato de 4 cm de diâmetro interno, 42,5 cm de comprimento com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (15 W, $\lambda_{\max} = 254$ nm, 2,5 cm de diâmetro interno, marca Ecolume) inserida no centro. O volume interno de trabalho do reator é de cerca de 273 mL.

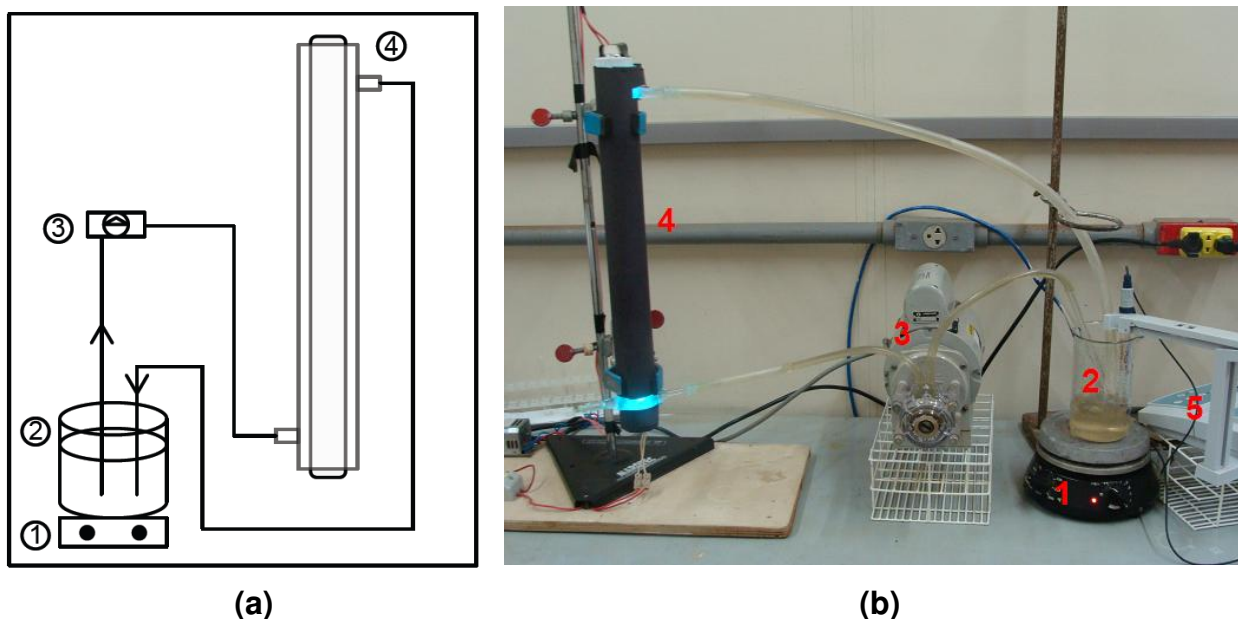


Figura 4.1. Esquema (a) e fotografia (b) do sistema experimental: 1) agitador magnético, 2) reservatório, 3) bomba peristáltica; 4) reator fotoquímico e 5) pHmetro. (a) Fonte: Silva *et al.* (2011).

A intensidade de radiação (I) emitida pela lâmpada ultravioleta de $8,3 \text{ mW/cm}^2$, foi medida por um radiômetro Cole Parmer modelo VLX 3Wr, calibrado em 254 nm.

4.2.2 Ensaio físico, químico e oxidativos avançados

Em cada ensaio, o volume de amostra utilizado foi de 500 mL em seu pH original, exceto nos processos Fenton e foto-Fenton, onde este valor foi ajustado com ácido sulfúrico diluído para pH 3,0.

O sistema experimental foi operado de cinco modos diferentes, de forma a estudar os vários processos propostos:

- 1) Fotólise (UV): somente a lâmpada de UV foi ligada e o efluente mantido em regime de recirculação;

- 2) Peroxidação (H_2O_2): realizou-se uma adição única de H_2O_2 em diferentes relações mássicas de COD: H_2O_2 que variaram de 1:2 a 1:7, correspondendo a concentrações de 360 a 1.260 mg/L de H_2O_2 , mantendo-se o efluente apenas sob agitação no reservatório;
- 3) Peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): realizadas nas mesmas condições do processo de peroxidação, porém com a presença da radiação UV, em regime de recirculação;
- 4) Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$): após ajuste de pH, realizou-se adição única de H_2O_2 nas relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:5 e 1:7, que correspondem a concentrações de 900 e 1.260 mg/L de H_2O_2 , e então adicionou-se 31 a 500 mg/L de Fe^{2+} , mantendo-se o efluente apenas sob agitação no reservatório;
- 5) Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$): realizadas nas mesmas condições do processo Fenton, porém com a presença da radiação UV, em regime de recirculação;
- 6) Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) variando a concentração de H_2O_2 : após ajuste de pH, adicionou-se 334 mg/L de H_2O_2 no começo do ensaio ($t = 0$) e a cada 15 minutos, 167 mg/L de H_2O_2 até 90 minutos de reação, com concentração fixa de 31 mg/L de Fe^{2+} .

A avaliação da eficácia dos processos foi determinada a partir da quantificação e monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Por meio desta técnica de análise química foi possível obter o grau de mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente em função do tempo de ensaio.

Para os processos nos quais o peróxido de hidrogênio era utilizado, também foi realizado o monitoramento das concentrações deste oxidante, a fim de acompanhar seu consumo ao longo do experimento.

Para a realização de ambas as análises foram retiradas alíquotas nos primeiros 15 minutos e então a cada 30 minutos de ensaio, as quais foram efetuadas logo após a coleta.

Após o tempo total de reação, que foi de 150 minutos para o processo foto-Fenton e de 210 minutos para os demais ensaios, também foram realizadas análises de DQO, cor, turbidez e condutividade elétrica no efluente tratado, com exceção apenas para os processos Fenton e foto-Fenton, nos quais, dentre estas determinações, realizou-se somente a DQO e condutividade elétrica. Nestes últimos, uma etapa adicional de acerto de pH (~ 7,0) e centrifugação se fez necessária para remoção de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ antes da realização destas análises.

Nos experimentos onde houve a presença de radiação UV, o efluente sob agitação contínua no reservatório, foi bombeado para o reator em fluxo ascendente, que retornava para o reservatório formando um circuito fechado. Deste modo, o tempo que o efluente era irradiado, ou seja, que passava pelo reator fotoquímico, era diferente do tempo total do ensaio, e foi obtido segundo a Equação 4.1:

$$t_{\text{irrad}} = t_{\text{tot}} \times (V_{\text{reat}} / V_{\text{sol}}) \quad (4.1)$$

Sendo: t_{irrad} : tempo de exposição à radiação UV (min);

t_{tot} : tempo total do ensaio (min);

V_{reat} : volume útil do reator fotolítico (mL);

V_{sol} : volume total da solução (mL).

Portanto, o tempo de exposição da solução à radiação UV nos ensaios de fotólise e peroxidação assistida por radiação UV foi de 115 minutos, enquanto que para o processo foto-Fenton foi de 82 minutos. Cabe salientar que em todo o trabalho utilizou-se o tempo total do ensaio, ou seja, 210 minutos e 150 minutos, respectivamente.

Ainda, levando-se em consideração os tempos de exposição da solução à radiação UV, pôde-se calcular a dose de radiação (D) aplicada nos diferentes experimentos, por meio da Equação 4.2:

$$D = I \times t_{\text{irrad}} \quad (4.2)$$

Sendo: D: Dose de radiação ($\text{mW.s/cm}^2 = \text{mJ/cm}^2$);

I: Intensidade de radiação emitida pela lâmpada (mW/cm^2);

t_{irrad} : tempo de exposição da solução à radiação UV (s).

Deste modo, para o processo foto-Fenton, a dose de radiação foi de 40.836 mJ/cm^2 e de 57.270 mJ/cm^2 para os processos de peroxidação assistida por radiação UV e fotólise.

O peróxido de hidrogênio (30 % v/v), nos processos que o utilizam, foi da marca Synth, enquanto que, nos processos Fenton e foto-Fenton, o íon ferroso (Fe^{2+}) foi adicionado na forma de sulfato ferroso heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da mesma marca.

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Neste item, estão descritos os métodos utilizados nas análises físico-químicas, tanto para caracterização dos efluentes estudados na primeira fase, realizados nos laboratórios da REPLAN, como também para o monitoramento dos ensaios de tratabilidade, realizados na segunda fase do trabalho no LABSAN.

4.3.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

Esta análise foi realizada segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (2005), seção 5220 D – Método colorimétrico de refluxo fechado. Neste método os compostos orgânicos e inorgânicos são oxidados em meio ácido e em temperatura

elevada (150 °C). Utiliza-se uma quantidade conhecida de um oxidante forte (dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$) na presença de um catalisador para promover a oxidação total a CO_2 e água. O resultado, expresso em miligramas de oxigênio por litro de amostra, é obtido por colorimetria no comprimento de onda de 620 nm. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro marca HACH, modelo DR2000 para obtenção dos resultados da primeira fase, e na segunda fase utilizou-se um equipamento da mesma marca, porém modelo DR4000.

A correção do valor da DQO, devido à presença de peróxido de hidrogênio nas amostras dos testes de tratabilidade, foi realizada de acordo com o proposto por Kang, Cho e Hwang (1999), conforme Equação 4.3:

$$DQO \text{ (mg/L)} = DQO_m - f[H_2O_2] \quad (4.3)$$

Sendo: DQO_m : valor da DQO medida em mg/L;

$$f = 0,4706 - 4,06 \times 10^{-5} [H_2O_2] \quad \text{para } [H_2O_2] > 200 \text{ mg/L};$$

$$f = 0,4706 \quad \text{para } [H_2O_2] < 200 \text{ mg/L}.$$

Na determinação da DQO é gerado um resíduo potencialmente perigoso que contém sais de prata, cromo, ferro e mercúrio. O tratamento deste resíduo foi realizado pelos próprios laboratórios onde estas análises foram realizadas, ou seja, Laboratório de Química da REPLAN e LABSAN.

4.3.2 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

As determinações de DBO da primeira fase foram baseadas na metodologia da APHA/AWWA/WEF (2005), seção 5210 D – Método respirométrico, com uso de um aparelho HACH BOD TRAK II manométrico. Neste teste, uma amostra medida é colocada em uma garrafa âmbar, adicionando-se semente e nutrientes da mesma

marca, que então é conectada por uma tampa com um tubo de vinil ao manômetro do aparelho.

O princípio do método envolve o consumo do oxigênio presente na amostra por microorganismos para a oxidação da matéria orgânica durante cinco dias de incubação à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Quando todo o oxigênio é consumido, este é repostado pelo ar presente dentro da garrafa, que possui cerca de 21 % de oxigênio. O consumo do oxigênio do ar provoca uma queda de pressão dentro da garrafa que é expressa em miligramas de oxigênio por litro de amostra, indicada no *display* do equipamento.

Durante o período de teste, a amostra é continuamente agitada por uma barra magnética, a fim de facilitar a transferência do oxigênio do ar para a amostra, além de simular condições naturais.

O CO_2 produzido pelos microorganismos devido à oxidação da matéria orgânica é removido do sistema, de modo que a diferença de pressão seja proporcional apenas à quantidade de oxigênio consumido. Este é removido pela presença de cristais de hidróxido de lítio no copo interno de borracha colocado em cada garrafa de amostra.

Nas análises realizadas na segunda fase do trabalho, foi utilizada a metodologia de acordo com APHA/AWWA/WEF (2005), seção 5210 B – Método da diluição e incubação.

Este método consiste em se usar a amostra e água de diluição para preencher um recipiente apropriado até o seu extravasamento, sem deixar bolhas de ar e *head space*. Como nos efluentes industriais não há população microbiana suficiente para oxidar a matéria orgânica presente, adiciona-se um volume pré-determinado de esgoto doméstico aerado por 36 horas e decantado a 20°C à água de diluição contendo os nutrientes necessários. O frasco é então incubado a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ por cinco dias. Mede-se a concentração de oxigênio dissolvido (OD) antes e após a incubação, e estima-se a

DBO com bases nestes valores. Para isto, utilizou-se um oxímetro marca ORION modelo 810.

4.3.3 Concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total (NT)

Nas análises de COD realizadas durante a primeira fase do trabalho, utilizou-se o aparelho TOC-V Total Organic Carbon Analyzer da Shimadzu, que se baseia no método de combustão à alta temperatura, seção 5310 B (APHA/AWWA/WEF, 2005). O equipamento mede a quantidade de carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) dissolvidos na amostra, sem separar a matéria biodegradável da não-biodegradável. O COD é obtido pela diferença entre o CT e o CI. Para a determinação do CT, uma microporção da amostra é carregada para um forno de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina. A água é vaporizada e o carbono sofre oxidação catalítica a CO₂. O CI (CO₃²⁻ + HCO₃⁻ + CO₂) é determinado pela reação com ácido fosfórico 25 %, onde é convertido a CO₂.

O CO₂ produzido na oxidação catalítica, como o proveniente do carbono inorgânico é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. As concentrações de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico versus concentração) feitas previamente por injeção de padrões. Os resultados são expressos em miligrama de COD por litro de amostra.

O equipamento contava ainda com um analisador de nitrogênio total (NT) acoplado, o TNM-1, que converte o nitrogênio presente na amostra a monóxido e dióxido de nitrogênio por combustão catalítica, que é então quantificado por quimiluminescência. As formas de nitrogênio quantificadas são amônia, nitrito, nitrato e nitrogênio orgânico, em miligramas de NT por litro de amostra.

Para a injeção das amostras de salmoura do tanque TQ-4114 – Entrada e Saída foi necessária a filtração em papel filtro qualitativo de porosidade 3,0 μm e algodão para retirada de óleos presentes em fase livre.

Nas análises de COD realizadas para avaliação da eficiência dos ensaios de tratabilidade da segunda fase, utilizou-se um equipamento da mesma marca (Shimadzu) modelo 5000A, sem o analisador de nitrogênio total.

4.3.4 Concentração de fenóis

As análises de fenóis foram realizadas baseadas na metodologia de APHA/AWWA/WEF (2005), seção 5530 C - extração com clorofórmio. O método envolve uma etapa de destilação da amostra onde os fenóis são separados de impurezas não voláteis. Os compostos fenólicos reagem com 4-aminoantipirina em meio básico na presença de ferricianeto de potássio formando a antipirina. Este corante é extraído da solução aquosa com clorofórmio e a absorvância é medida no comprimento de onda de 460 nm.

Os valores de absorvância foram obtidos mediante uso de um espectrofotômetro marca HACH modelo DR4000, sendo os resultados expressos em microgramas de fenóis totais por litro de amostra.

4.3.5 Concentrações de cloretos e sulfatos

As determinações dos ânions sulfato e cloreto foram realizadas conforme APHA/AWWA/WEF (2005), seção 4410 B – Cromatografia de íons. Utilizou-se um cromatógrafo marca Metrohm, modelo MIC-6 Advanced, composto por bomba, detector

de condutividade, centro de separação com duas válvulas de injeção e forno de colunas e amostrador automático.

As condições analíticas foram: coluna aniônica Metrosep ASupp5 (250 x 4mm), solução eluente de Na_2CO_3 4,0 mmol/L / NaHCO_3 1,0 mmol/L; vazão de 0,8 mL/min; coluna supressora Metrohm e regenerante solução de H_2SO_4 50 mmol/L - água deionizada sob vazão de 0,8 mL/min.

Para injeção das amostras no aparelho, as mesmas foram filtradas em membranas descartáveis Millex de 0,45 μm , a fim de remover sólidos em suspensão.

Os resultados foram obtidos em miligrama de cloreto/sulfato por litro de amostra.

4.3.6 Determinação do pH

As medições do potencial hidrogeniônico (pH) foram realizadas pelo método eletrométrico, segundo metodologia ASTM D1293 (1999). Na primeira fase utilizou-se um pHmetro da marca Metrohm modelo 692 pH/Ion meter, e na segunda fase, marca Thermo Orion 410A.

4.3.7 Determinação da turbidez

As análises de turbidez foram realizadas segundo APHA/AWWA/WEF (2005), seção 2130 B – Método nefelométrico. Em ambas as fases do trabalho utilizou-se um turbidímetro marca HACH modelo 2100N.

4.3.8 Determinação da condutividade elétrica (CE)

As medições de condutividade elétrica foram baseadas na metodologia APHA/AWWA/WEF (2005), seção 2510 B – Método eletrométrico. Na primeira fase, utilizou-se um condutivímetro marca WTW modelo LF539, e na segunda fase, marca Micronal B330.

4.3.9 Concentração de sólidos em suspensão totais (SST)

Nesta determinação foi adotada a metodologia conforme APHA/AWWA/WEF (2005), seção 2540 D – Método convencional por filtração em membrana.

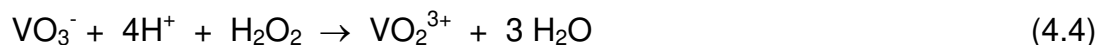
4.3.10 Determinação de cor aparente

As análises de cor foram realizadas de acordo com a metodologia de APHA/AWWA/WEF (2005) seção 2120 C – Método fotométrico utilizando-se um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR2000 na primeira fase. Um equipamento da mesma marca, porém modelo DR4000 foi utilizado na segunda fase do trabalho.

4.3.11 Concentração de H₂O₂ residual

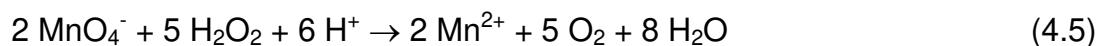
Para esta determinação foi adotado um método analítico colorimétrico baseado na oxido-redução entre a solução que contém H₂O₂ e uma solução ácida do íon

metavanadato, que possui coloração amarela. Devido à formação do cátion peroxovanádio de coloração vermelho-alaranjada, que apresenta máximo de absorvância em 450 nm, foi possível determinar a concentração de peróxido de hidrogênio por meio de espectrofotometria UV-VIS (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Na Equação 4.4 é mostrada a reação envolvida:



O íon metavanadato possui potencial tóxico, portanto todo resíduo foi reservado para posterior tratamento.

Para a padronização do peróxido de hidrogênio, adotou-se o método titulométrico, utilizando-se permanganato de potássio, segundo a reação (Equação 4.5):



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho estão sendo apresentados em duas partes: primeira fase, que é relativa à caracterização das águas de processo da REPLAN, e segunda fase, onde serão apresentados os resultados dos testes de tratabilidade com POA.

Os dados foram organizados utilizando-se o programa Microsoft Excel 2010, sendo apresentados por meio de gráficos e tabelas com suas respectivas discussões.

5.1 PRIMEIRA FASE: CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN

5.1.1 Efluente da dessalgação (salmoura)

O efluente resultante da dessalgação do petróleo é uma das correntes mais preocupantes em uma refinaria, pois apresenta altos teores de sólidos em suspensão e dissolvidos, hidrocarbonetos, óleo livre e emulsionado, sulfetos, amônia, fenóis, além de coloração escura e odor típico de petróleo (USEPA, 1995).

Na **Figura 5.1** são mostrados os resultados obtidos para os parâmetros DQO, DBO, COD e nitrogênio total (NT) analisados nas amostras de entrada e saída do tanque 4114, ao longo do tempo de amostragem.

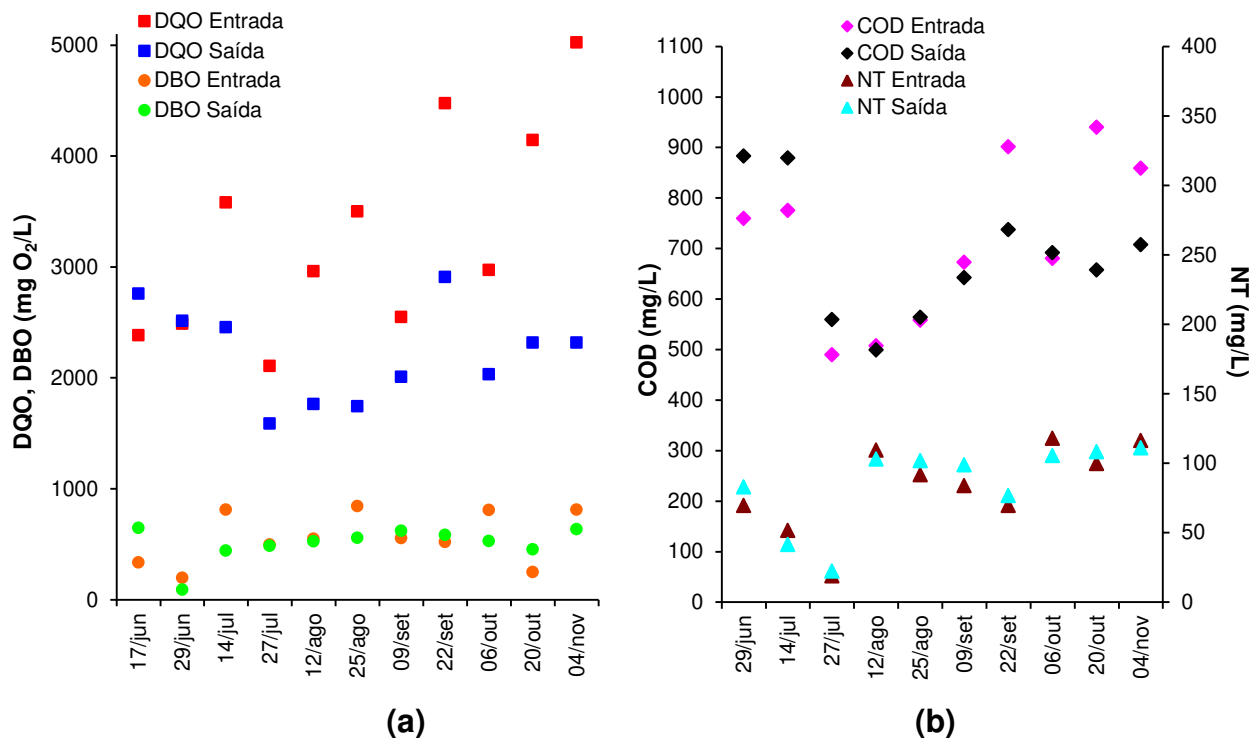


Figura 5.1. Variação das concentrações de DQO e DBO **(a)** e COD e nitrogênio total (NT) **(b)** para entrada e saída do tanque 4114 de salmoura.

Os valores obtidos para os quatro parâmetros analisados apresentaram grande variação ao longo do tempo, como se pode observar pelos valores mínimo e máximo, apresentados na **Tabela 5.1**.

Elevados valores de DQO foram obtidos com médias aproximadas de 3.300 mg/L na entrada e de 2.200 mg/L na saída do tanque constatando a presença de altas concentrações de compostos orgânicos oxidáveis, como por exemplo, fenóis e compostos sulfurados. Como a principal função do tanque de equalização é a separação entre óleo e água, os valores se apresentaram mais elevados na entrada do

tanque quando comparados aos da saída, já que parte do óleo livre é decantada no tanque.

Tabela 5.1. Valores médios, mínimos e máximos obtidos nas análises realizadas na entrada e saída do tanque 4114 de salmoura.

Parâmetros	DQO (mg O ₂ /L)		DBO (mg O ₂ /L)		COD (mg/L)		Nitrogênio Total (mg/L)	
	E	S	E	S	E	S	E	S
Mínimo	2108	1588	196	90	489,3	499,2	18,89	22,25
Máximo	5024	2908	842	634	939,8	883	117,9	110,9
Média	3380	2164	583	492	714	682	83	85

Legenda: E: Entrada do tanque; S: Saída do tanque.

Cabe ainda salientar que a salmoura apresenta altas concentrações de cloretos e outros sais dissolvidos, já que o objetivo da etapa de dessalgação é a retirada de sais e metais presentes no petróleo cru. De acordo com APHA/AWWA/WEF (2005), compostos inorgânicos presentes na amostra, como por exemplo, cloretos, sulfatos, sulfetos, nitratos e nitritos, também são oxidados quantitativamente nas condições do ensaio da DQO. Além disso, os íons amônio podem ser oxidados na presença de cloretos interferindo igualmente nos resultados da DQO.

Ainda segundo APHA/AWWA/WEF (2005), os íons cloreto, brometo e iodeto reagem com o catalisador sulfato de prata formando precipitados. Estas reações reduzem a quantidade efetiva desse catalisador interferindo negativamente no resultado. Por outro lado, esses íons podem reagir com o dicromato produzindo suas formas elementares e íon cromo (III) interferindo então positivamente no valor da DQO.

Kylefors *et al.* (2003) estudaram como a presença de compostos inorgânicos como ferro (II), manganês (III), sulfetos, cloretos e amônia interferem no resultado final da DQO de lixiviados de aterro sanitário. Pelos resultados foi possível constatar que cerca de um terço da DQO era devido à presença destas substâncias no efluente. Concluíram ainda que a DQO não pode ser utilizada como única medição de matéria

orgânica em lixiviados de aterro sanitário, já que compostos inorgânicos e suas interações podem influenciar no resultado da DQO.

Neste contexto, Vogel *et al.* (2000) propuseram o uso do conceito do número médio de oxidação do carbono (MOC) utilizando-se da combinação dos parâmetros COD e DQO. Com isso, segundo os autores, é possível obter informações adicionais na caracterização de efluentes, como também em sistemas de tratamentos que envolvem reações de oxidação. Porém, para a obtenção do MOC, é essencial analisar as principais substâncias inorgânicas que influenciam a DQO para se obter o valor apenas da DQO orgânica.

Aquino *et al.* (2006) também investigaram o efeito dos íons cloreto, amônio, ferro (II) e sulfeto no ensaio de DQO de efluentes anaeróbios. Observando-se os resultados foi possível sugerir que os íons amônio só causaram significativa DQO na presença de cloretos em torno de 1.000 mg/L devido à formação de cloroaminas. No mesmo trabalho também foi mostrado que os coeficientes estequiométricos obtidos experimentalmente no teste da DQO foram 1,1 e 1,2 g DQO/g sulfeto. Estes valores diferem significativamente do valor teórico, no qual são necessários 2,0 g DQO/g sulfeto para a oxidação completa do sulfeto a sulfato. Deste modo, o valor de DQO foi em média 60 % do valor teórico.

Portanto, é possível que a medição da DQO na salmoura tenha sofrido interferência por compostos inorgânicos, resultando na obtenção dos altos valores apresentados.

Os resultados de DBO não apresentaram grande variação entre a entrada e saída do tanque, sendo que a média obtida para este parâmetro foi em torno de 500 mg/L para ambos os locais de amostragem.

Segundo a USEPA (1974), para essa classe de efluente, os altos valores de DBO e DQO são justificados pela presença de compostos como fenóis, sulfetos, sólidos em suspensão, além de óleo livre e emulsionado.

Por meio dos valores obtidos pode-se obter a relação DBO/DQO, um parâmetro simples que indica a taxa de biodegradabilidade (TB) do efluente. Valores de TB acima de 0,6 indicam que o efluente é muito biodegradável, enquanto que efluentes com valores entre 0,6 e 0,4 são considerados biodegradáveis. Efluentes não biodegradáveis apresentam valores de TB abaixo de 0,4 (METCALF & EDDY, 2003; ESPLUGAS, CONTRERAS e OLLIS, 2004).

As TB obtidas para a salmoura foram, em média, 0,18 e 0,24, para entrada e saída do tanque, respectivamente. Estes valores indicam a baixa biodegradabilidade destes efluentes, impossibilitando o tratamento individualizado deste efluente apenas por processos biológicos.

Foram observados altos valores de COD, sendo que a média foi de cerca de 700 mg/L para ambas entrada e saída do tanque. Este valor indica a presença excessiva de hidrocarbonetos, provenientes da lavagem do petróleo cru.

As concentrações de nitrogênio total (NT) variaram de 19 a 118 mg/L nas amostras da entrada do tanque, e nas amostras de saída a variação foi de 22 a 111 mg/L, com média em torno de 80 mg/L para ambos os locais de coleta. O nitrogênio pode estar presente na salmoura nas diferentes formas quantificadas, ou seja, na forma orgânica, nitrito ou nitrato, ou então como amônia.

5.1.2 Água ácida retificada da torre T-2007

Os resultados obtidos na caracterização da amostra aquosa coletada na torre retificadora T-2007, realizada no dia 3 de setembro de 2009, estão apresentados na **Tabela 5.2.**

Foram encontrados valores notáveis de DQO, DBO e COD, sugerindo a presença de óleo dissolvido, fenóis e hidrocarbonetos. Ainda, a relação DBO/DQO é baixa (0,28), o que indica a baixa biodegradabilidade deste efluente.

Tabela 5.2. Resultados das análises de caracterização da água ácida retificada da T-2007.

Parâmetros	Unidades	Resultados
DQO	mg O ₂ /L	548
DBO	mg O ₂ /L	155
COD	mg/L	181,1
CE	μS/cm	470
pH		10,6
Turbidez	UT	29,2
Cor Aparente	PtCo	736

O pH do efluente é alto devido à adição de soda cáustica para a remoção de gás amônia na torre retificadora. O valor de condutividade elétrica sugere a possível presença de sais dissolvidos na referida amostra.

A olho nu, o efluente apresentava coloração laranja-rosado, o que pode ser confirmado pelo alto valor de cor aparente obtido.

5.1.3 Purgas das torres de resfriamento

Na **Tabela 5.3** são apresentados os valores médios, mínimos e máximos dos parâmetros analisados DQO, DBO, fenóis, turbidez e pH para as purgas das torres de resfriamento 6121/22 e 6151.

Os valores de DQO e turbidez obtidos nas águas das purgas da torre de resfriamento 6121/22 foram mais elevados quando comparados aos da torre 6151, conforme é mostrado nas **Figuras 5.2 (a) e 5.3 (a)**. A média de DQO para as águas da TR-6121/22 foi cerca de duas vezes mais alta do que para a TR-6151, 69 e 30mg/L, respectivamente. Os resultados de turbidez se mantiveram uniformes ao longo do período de coleta para as purgas da TR-6151, enquanto que os valores relativos à TR-6121/22 variaram de 17 até 96 UT. Essas diferenças nos valores das duas torres podem ser justificadas com a hipótese de que a torre 6121/22 é mais antiga, e, por este motivo, possui maior acúmulo de materiais incrustantes dentro da mesma, interferindo nos resultados. Pode-se citar a formação de crostas por silicatos, cálcio e magnésio, além do *fouling*, que consiste em um aglomerado de biomassa, sólidos em suspensão e outros materiais. Além disso, a TR-6121/22 opera com volume de água cinco vezes maior do que a torre TR-6151, e as águas de reposição são diferentes para cada torre, água clarificada e filtrada, respectivamente.

Tabela 5.3. Valores médios, mínimos e máximos obtidos na caracterização das purgas das torres de resfriamento 6121/22 e 6151.

Parâmetros	DQO (mg O ₂ /L)		DBO (mg O ₂ /L)		Fenóis (µg/L)		Turbidez (mg/L)		pH		CE (µS/cm)		Cloretos (mg/L)		Sulfatos (mg/L)	
	21	51	21	51	21	51	21	51	21	51	21	51	21	51	21	51
Mínimo	4	<1	0,3	1,3	3	<1	12,0	1	7,2	7,14	649	812	128	152	35,6	46,5
Máximo	135	52	6,3	10,9	78	51	96,5	12,8	8,2	8,3	1338	1308	258	230	91,2	80
Média	69	30	3,5	3,1	22,6	22,2	33,6	7,1	7,73	7,80	1062	1092	172	190	57,7	65,4

Legenda: 21: TR-6121/22; 51: TR-6151.

Os resultados da DBO, mostrados na **Figura 5.2 (b)**, se apresentaram com média de 3 mg O₂/L para ambas as torres. As diferenças entre os parâmetros DQO e DBO mostram o que já era esperado: altas concentrações de sais dissolvidos devido à fração de água que é vaporizada nas torres, concentrando os sais. Isto ainda pode ser confirmado pelos baixos valores obtidos da taxa de biodegradabilidade (TB), 0,05 e 0,1, para TR-6121 e TR-6151 respectivamente.

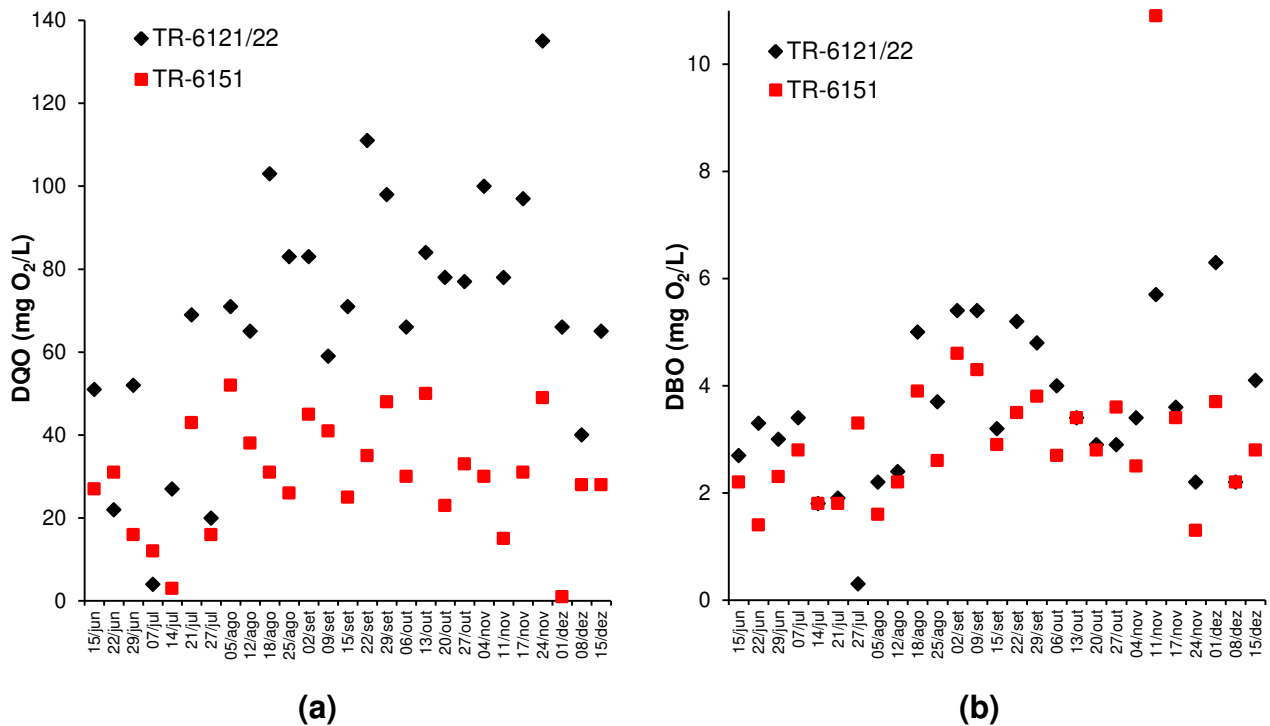


Figura 5.2. Variação da concentração de DQO (a) e DBO (b) nas águas das purgas das torres de resfriamento 6121/22 e 6151 ao longo do período de amostragem.

Apesar de as águas de resfriamento não entrarem em contato direto com o óleo processado, as concentrações de fenóis obtidas indicam uma contaminação, embora pequena, como é mostrado na **Figura 5.3 (b)**. Isto pode ocorrer devido à presença vazamentos nos equipamentos. A média no valor deste parâmetro para a TR-6121 foi de 22 µg/L, e para a TR-6151, 28 µg/L. Porém, pode-se observar que dia 1 de dezembro houve um resultado que se apresentou muito alto em relação aos demais: valor de 156 µg/L. Outras duas análises de fenóis realizadas nesta mesma data com amostras diferentes também apresentaram valores maiores. Por este motivo, é evidente a ocorrência de erros analíticos que interferiram nos resultados. Assim, excluindo-se este valor, o valor médio se iguala em 22 µg/L para ambas as torres.

As altas concentrações de sais dissolvidos também podem ser confirmadas pelos resultados obtidos de condutividade elétrica (CE) e das concentrações dos íons cloreto e sulfato. Os valores obtidos destes parâmetros foram muito semelhantes para

ambas as torres, como pode ser visto na **Figura 5.4**. Suas médias correspondentes estão apresentadas na **Tabela 5.3**.

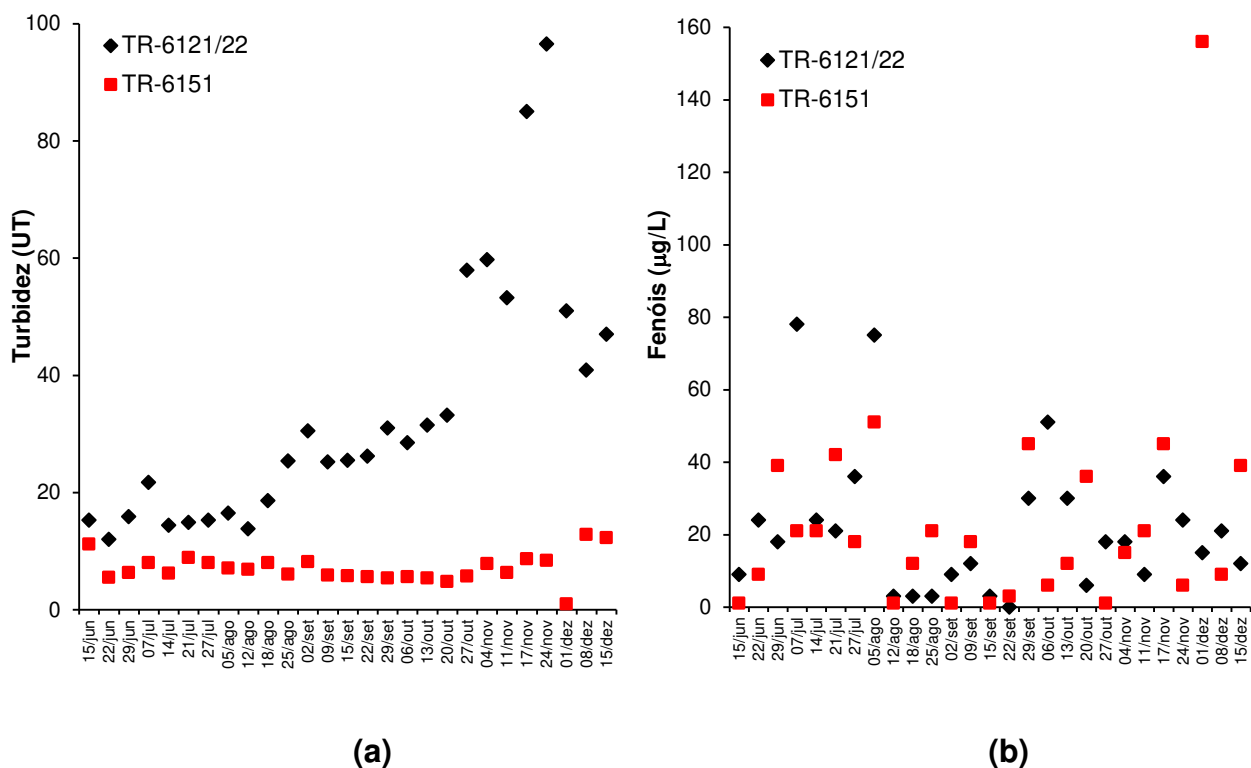


Figura 5.3. Variação da turbidez **(a)** e fenóis **(b)** nas águas das TR-6121/22 e TR-6151 ao longo do período de amostragem.

Os valores de pH variaram de 7,2 a 8,2 nas águas das purgas da TR-6121/22, e de 7,1 a 8,3, no caso da TR-6151, não apresentando variação muito elevada, considerando o efluente em questão.

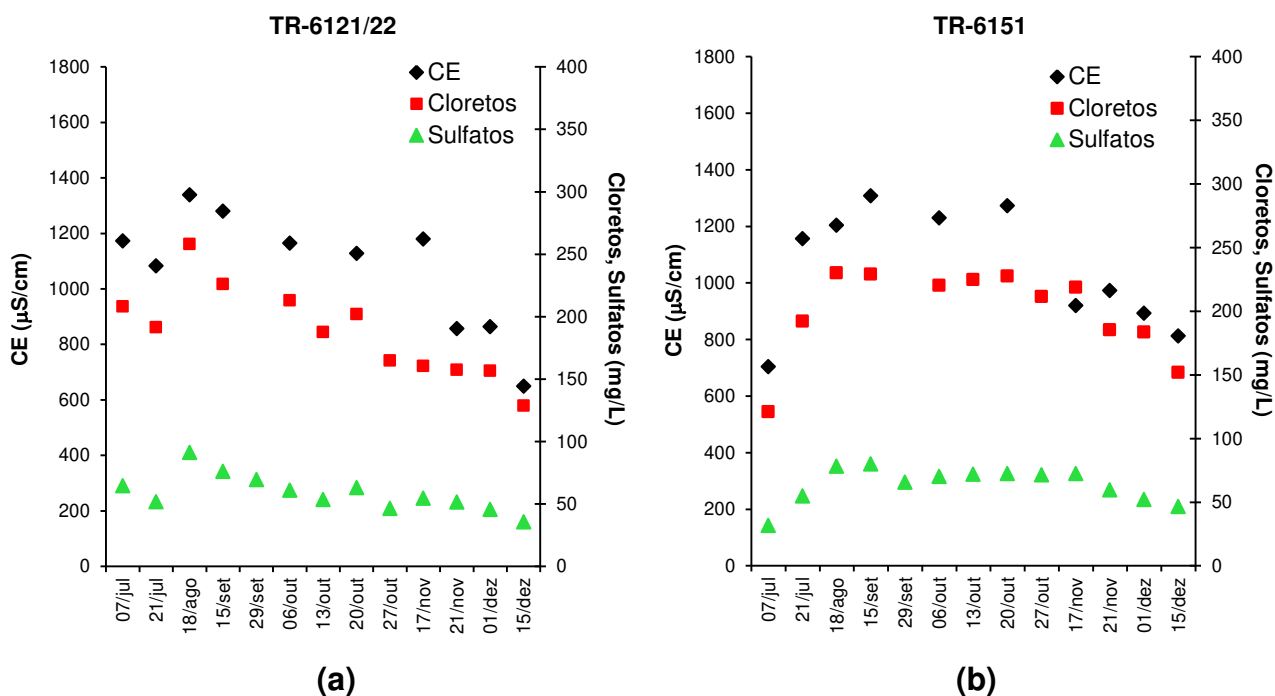


Figura 5.4. Variação das concentrações de cloretos e sulfatos e valores de condutividade elétrica (CE) das águas das purgas da torre de resfriamento 6121/22 (a) e 6151 (b).

5.1.4 Efluente industrial da Braskem

Os dados obtidos na caracterização do efluente industrial da Braskem são apresentados na **Figura 5.5** e os respectivos valores médios, mínimo e máximo são mostrados na **Tabela 5.4**.

Os valores obtidos de DQO, DBO e COD são relativamente baixos para um efluente industrial, porém indicam a presença de matéria orgânica. Uma exceção ocorreu na última data de coleta (15 de dezembro) onde os resultados de DQO, COD, turbidez e SST se apresentaram maiores que aqueles das demais amostras.

Nas datas 15 de julho, 2 de outubro e 15 de dezembro, os valores de DBO não puderam ser quantificadas, sendo que a provável hipótese é que tenham ocorridos

erros analíticos nestas determinações, levando-se em consideração os valores de DQO.

Tabela 5.4. Valores médios, mínimos e máximos obtidos na caracterização do efluente industrial da Braskem.

Parâmetros	DQO (mg O ₂ /L)	DBO (mg O ₂ /L)	COD (mg/L)	Fenóis (µg/L)	pH	CE (µS/cm)	Cloretos (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Turbidez (UT)	SST (mg/L)
Mínimo	25	9,8	12,9	<1	7,3	451	49,9	35,5	7,3	4
Máximo	239	35,4	74,7	45	8,2	791	103,5	65,4	56,3	138
Média	74,4	16,8	26,5	16,8	7,5	575	80,8	50,2	27,4	36,5

As taxas de biodegradabilidade (TB) obtidas com os valores de DQO e DBO (em torno de 0,3) sugerem que é pouco provável o sucesso de tratamento deste efluente por meio de processos biológicos.

As concentrações de fenóis variaram desde valores abaixo do limite de detecção até 45 µg/L, com média de 17 µg/L, mostrando baixa contaminação por óleos. O valor obtido na data de 1 de dezembro (168 µg/L) se apresentou relativamente alto em relação aos demais e foi excluído dos gráficos e cálculos. Como já mencionado no item anterior, todos os valores de fenóis obtidos nesta data em diferentes amostras, foram excluídos devido a erros analíticos.

Os valores de pH variaram entre 7,3 e 8,2, com média de 7,5, ou seja, o efluente industrial da Braskem não se mostrava agressivo, pelo menos em relação a esse parâmetro, pois era praticamente neutro.

A variação nos resultados de condutividade elétrica, com média em torno de 570 µs/cm, mostrou a presença de sais dissolvidos. Isto também pode ser confirmado pelas concentrações de cloretos e sulfatos, com médias de 80 e 50 mg/L respectivamente.

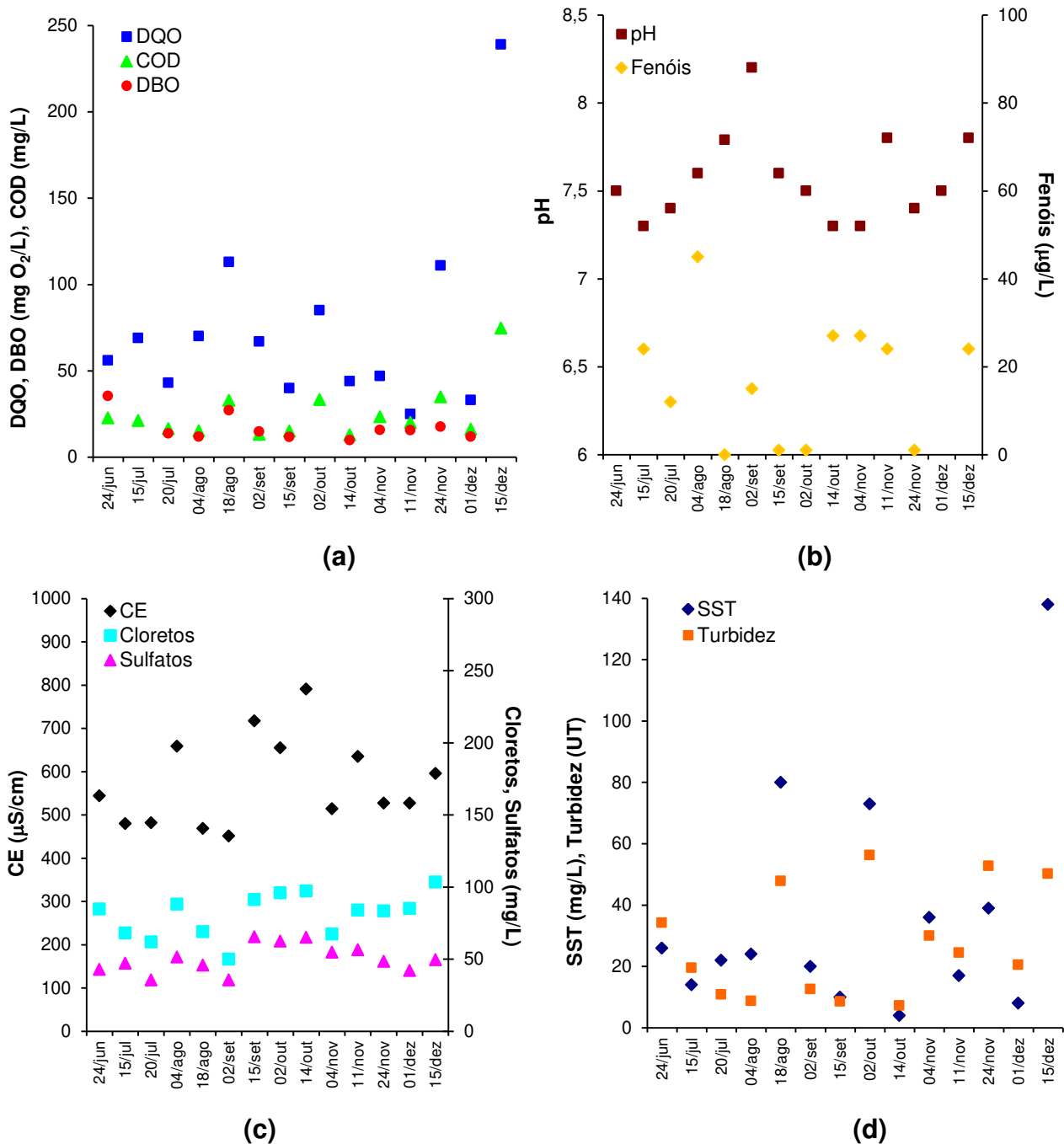


Figura 5.5. Monitoramento de DQO, DBO, COD (a), fenóis, pH (b), CE, cloretos, sulfatos (c), SST e turbidez (d) no efluente industrial da Braskem.

A média dos valores obtidos de turbidez foi de 26 UT, enquanto que a média de SST foi de 36 mg/L. Considerando-se todos os valores destes dois parâmetros, não foi

observada uma correlação, ou seja, não houve comportamento similar entre a variação dos mesmos.

5.1.5 Efluente das contralavagens do sistema de ultrafiltração

Os resultados dos teores dos parâmetros analisados na caracterização do efluente das contralavagens do sistema de ultrafiltração U-620, módulos A e B, estão apresentados na **Tabela 5.5**.

Tabela 5.5. Resultados obtidos na caracterização do efluente das contralavagens do sistema de ultrafiltração U-620, módulos A e B.

Parâmetros	DQO (mg O ₂ /L)		DBO (mg O ₂ /L)		COD (mg/L)		pH		CE (μS/cm)		Cloretos (mg/L)		Sulfatos (mg/L)		Turbidez (mg/L)		SST (mg/L)	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Data																		
21/jul	6	11	<1	1,0	6,1	4,9	6,4	6,8	114	119	14,1	13,1	5,6	4,4	20,3	28	36	78
18/ago	6	12	2,9	2,1	5,1	5,5	7,3	7,1	132	132	25	25,6	8,8	9,4	19,3	38,3	33	58
15/set	88	51	2,7	2,4	14	15,6	6,6	6,7	105	103	19,9	19,1	6,3	6,1	131	156	150	182
14/out	23	27	2,7	2,5	5,6	6,9	6,7	6,8	107	107	15,7	15,4	5	5,1	16,8	32,7	20	39
11/nov	3	6	6,0	5,0	8,8	10,1	6,7	6,8	115	114	17,2	17,6	5	5,2	84,5	106	90	113
15/dez	13	5	2,6	2,4	5,8	5,6	6,9	6,9	103	95,2	14,3	14,4	3,5	3,7	119	130	91	93
Mínimo	3	5	2,6	1,0	5,1	5	6,4	6,7	103	95,2	14,1	13,1	3,5	3,7	16,8	28	20	39
Máximo	88	51	6	5	14,5	15,6	7,3	7,1	132	132	25	25,6	8,8	9,4	131	156	150	182
Média	23,2	18,7	3,4	2,6	7,7	8,1	6,7	6,8	112	112	17,7	17,5	5,7	5,7	65,2	82	70	94

Os valores obtidos para ambos os módulos foram muito próximos. A variação de DQO foi de 3 a 88 mg/L, enquanto que os valores de DBO variaram de 1 a 6 mg/L. A taxa de biodegradabilidade média obtida foi muito baixa, cerca de 0,1.

De modo geral, os valores dos parâmetros avaliados na caracterização deste efluente se mostraram muito baixos, com exceção apenas dos valores de SST e turbidez. A variação destes dois parâmetros é mais significativa do que os outros, pois o principal objetivo das contralavagens das membranas da ltrafiltração é justamente a ruemoção dos sólidos em suspensão que ficaram retidos durante o processo de filtração. Os valores encontrados de COD foram proporcionais à variação de SST e turbidez, ou seja, quando estas concentrações aumentaram, os valores de COD também aumentaram.

Os resultados médios de pH foram 6,7 e 6,8 para os módulos A e B respectivamente, ou seja, muito próximos da neutralidade.

Já os valores de CE, cloretos e sulfatos encontrados não apresentaram anormalidades, ou seja, valores extremamente elevados, e foram muito parecidos com valores encontrados em águas brutas ou tratadas.

5.1.6 Águas provenientes de testes hidrostáticos de tanques e esferas

A caracterização físico-química das águas provenientes de testes hidrostáticos de três tanques e uma esfera está apresentada na **Tabela 5.6**.

De um modo geral, todos os resultados obtidos foram relativamente baixos e não apresentaram grande variação entre si, com exceção do parâmetro fenóis, o qual variou desde abaixo do limite de detecção até 87 µg/L.

As águas oriundas do teste hidrostático do TQ-4125 se revelaram com qualidade inferior quando comparada às dos outros dois tanques em relação aos resultados de COD, SST e turbidez. Como estes valores foram constantes ao longo do

período de drenagem, supõe-se que a água que foi abastecida no tanque encontrava-se com qualidade menor do que aquelas que foram abastecidas nos outros tanques.

Tabela 5.6. Resultados obtidos na caracterização das águas provenientes dos testes hidrostáticos nos tanques TQ-4111, TQ-4125, TQ-4703 e na esfera EF-4521.

Dia de drenagem	Parâmetros Data	COD (mg/L)	N total (mg/L)	Fenóis (µg/L)	pH	CE (µS/cm)	Cloretos (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Turbidez (UT)	SST (mg/L)
TQ-4111										
0	27/jul	3,41	1,0	15	7,2	97,1	5,2	3,5	2,74	6
2º	29/jul	2,75	1,13	24	7,2	102,5	5,2	3,6	2,09	7
4º	31/jul	3,21	1,44	87	7	100,2	5,3	3,5	2,01	1
7º	3/ago	3,22	1,45	9	7,3	102,5	5,3	3,6	1,70	7
9º	5/ago	3,17	1,43	39	7,2	103,1	6,2	4,3	1,50	2
11º	7/ago	2,82	1,40	3	7,4	101	6,2	4,3	1,36	1
14º	10/ago	2,85	1,40	9	7,3	100,3	6,2	4,3	1,61	13
15º	12/ago	2,82	1,21	<1	7,1	97,9	6,2	4,4	1,63	1
Média		3,03	1,30	26,5	7,2	100,6	5,7	3,9	1,83	5
TQ-4125										
0	4/nov	6,32	2,09	9	7,3	90	4,9	3,9	54,6	17
4º	9/nov	6,20	1,52	24	7,0	87,1	4,1	3,9	56,4	28
6º	11/nov	6,54	1,72	24	7,1	89,1	4,5	3,9	48,3	5
8º	13/nov	5,03	1,47	3	7,1	92,4	4,6	4,4	41,7	18
11º	17/nov	4,61	1,61	15	7,3	89	4,6	3,9	35,3	6
13º	19/nov	4,72	0,65	27	7,2	82,8	5,1	4,2	44,6	9
Média		5,57	1,51	17	7,15	88,4	4,6	4,0	46,8	14
TQ-4703										
0	1/dez	5,42	1,56	114*	7,3	88,1	5,7	3,8	31,0	7
1º	11/dez	2,79	1,02	12	7,1	83,4	4,5	3,6	15,1	2
3º	15/dez	1,98	0,98	9	7,1	82,7	4,6	3,6	10,2	4
4º	16/dez	5,55	1,61	12	7,3	102,6	4,5	3,5	9,95	<1
6º	18/dez	6,44	1,59	<1	7,3	82,2	4,5	3,5	8,79	1
Média		4,44	1,35	11	7,21	87,8	4,7	3,6	15,01	3
EF-4521										
0	19/out	3,88	2,61	3	7,3	136,8	16,3	5,6	2,57	<1
1º	28/out	3,63	2,71	30	7,6	143,4	18,5	5,5	6,53	<1
Média		3,76	2,662	17	7,42	140,1	17,4	5,6	4,55	<1

* dado excluído de cálculos devido a possíveis erros analíticos.

Nota-se que os valores dos parâmetros condutividade elétrica, cloretos e sulfatos das águas drenadas da esfera EF-4521 se apresentaram mais elevados do que os valores encontrados para as águas drenadas dos tanques. Isso deve-se principalmente pela utilização de água filtrada nos testes hidrostáticos de esferas, enquanto que em tanques, é utilizada água bruta proveniente da rede de combate a incêndios. Desta forma, a água filtrada apresenta maiores valores destes parâmetros resultantes do processo convencional de tratamento de água.

Na **Tabela 5.7** têm-se alguns valores típicos para os parâmetros pH, condutividade elétrica (CE), cloretos, turbidez e SST encontrados na água bruta e filtrada. Comparando-se estes valores com os encontrados nas águas provenientes dos testes hidrostáticos, pode-se concluir que não houve grandes diferenças entre as águas antes e após o uso nos testes hidrostáticos.

Tabela 5.7. Valores típicos encontrados nas águas bruta e clarificada da REPLAN.

Parâmetros	Unidades	Valores Típicos	
		Água Bruta	Água Filtrada
pH		7,2	5,7 a 7,0
CE	μS/cm	160	160
Cloretos	mg/L	10 a 15	10 a 15
Turbidez	UT	Média ~ 40; Máximo ~ 500	Média ≤ 2,0;
SST	mg/L	-	1 a 3

Embora sendo baixos valores, os fenóis se mostraram presentes nas amostras, sugerindo possível contaminação destas águas por óleo.

De maneira geral, as águas brutas e filtradas provenientes dos testes hidrostáticos de tanques e esferas mostraram-se como sendo de boa qualidade, não apresentando significativa alteração nos parâmetros analisados.

É importante ressaltar que antes da realização dos testes hidrostáticos, os tanques e as esferas passam por uma manutenção, que pode levar cerca de 12 meses. Nesta etapa, os mesmos são lavados para a realização de reparos internos e externos, o que pode, então, ser a razão por não haver mudanças na qualidade da água.

5.1.7 Águas pluviais

Os resultados obtidos na caracterização das águas pluviais estão apresentados na **Tabela 5.8**.

Os valores obtidos para os parâmetros COD, nitrogênio total, pH, condutividade elétrica (CE) foram relativamente baixos. Já os valores de turbidez e SST apresentaram grande variação, principalmente nos canais Norte e Sul, devido ao carreamento de materiais em suspensão presentes nestes locais.

Tabela 5.8. Resultados dos parâmetros analisados nas águas pluviais.

Parâmetros	Data	24/jun			8/dez		
		Canal Norte	Canal Sul	Tancagem	Canal Norte	Canal Sul	Tancagem
COD	mg/L	10,27	10,3	7,08	7,96	7,43	5,01
Nitrogênio total	mg/L	2,97	1,71	2,54	1,11	0,44	0,41
pH		7,1	7,1	6,9	6,7	6,9	6,1
CE	μS/cm	108,5	103,3	45,6	41,6	18	9,58
Turbidez	UT	243	88,7	6,74	93,7	93,9	20,7
SST	mg/L	27	24	2	28	63	9

De modo geral, as águas pluviais apresentaram boa qualidade, sobretudo as precipitadas e armazenadas nos diques das áreas de tancagem.

5.2 ALTERNATIVAS DE REUSO PROPOSTAS PARA AS ÁGUAS DE PROCESSO DA REPLAN

Neste item são discutidas algumas sugestões de tratamento (quando aplicáveis) e possíveis reusos das diferentes águas de processo da REPLAN no processo de refino.

5.2.1 Efluente da dessalgação (salmoura) e purgas das torres de resfriamento

Os resultados da caracterização destes efluentes comprovam o alto grau de contaminação, principalmente no caso da salmoura que apresentou altos valores de COD, DQO e de condutividade elétrica, demonstrando a presença excessiva de hidrocarbonetos e sais dissolvidos.

O mesmo ocorreu com as águas das purgas das torres de resfriamento em relação à concentração de sais dissolvidos, função dos altos valores de condutividade elétrica, cloretos e sulfatos.

Assim, para o reuso destes efluentes no processo de refino seria necessário seu tratamento, já que a presença destes contaminantes pode causar danos a tubulações e equipamentos, prejudicando o processo de refino.

Ambos os efluentes, por apresentarem baixas taxas de biodegradabilidade, impossibilitam o emprego de técnicas de tratamento por processos biológicos sem prévio tratamento físico-químico. Com isso, qualquer alternativa de tratamento individualizado visando o reuso exigiria a adoção de tecnologias em sistemas complexos e de alto custo.

Hwang *et al.* (1999) criaram um sistema para o tratamento de efluentes de dessalgadoras em refinarias de petróleo a fim de reutilizá-los no processo de refino. Basicamente, o método baseia-se nas seguintes etapas: 1) remoção de óleo livre por separadores água/óleo; 2) remoção de óleo emulsionado por meio de separadores com adição de nafta; 3) remoção dos gases sulfeto de hidrogênio e amônia em uma torre retificadora; 4) reação dos compostos orgânicos e inorgânicos, como fenóis e sólidos em suspensão, com carvão ativado; e 5) sedimentação do lodo formado pela introdução de um coagulante em um decantador. Segundo os autores, o valor da DQO no efluente final foi cerca de 15 a 25 mg/L.

Já Norouzbahari, Roostaazad e Hesampour (2009) trataram a salmoura proveniente de uma refinaria de petróleo de Teerã – Irã por meio de um sistema híbrido de membranas. Para remoção de óleo emulsionado, utilizou-se o processo de ultrafiltração (UF) seguido da técnica de osmose reversa (OR) para remoção dos sais dissolvidos. Pelos resultados, foi comprovado que 75 % do óleo foi removido no sistema de UF, sendo considerado como um eficiente pré-tratamento. O processo de OR alcançou mais de 95 % de eficiência na remoção de sólidos dissolvidos totais, e o valor de DQO do efluente final foi de 4 mg/L. De acordo com os autores, o tratamento proposto é adequado e viabiliza o reuso do efluente no processo de refino.

Os processos de separação por membranas de ultrafiltração e microfiltração também têm sido aplicados nos últimos anos como pré-tratamento das águas das purgas de torres de resfriamento. São consideradas técnicas adequadas para a boa performance de sistemas de nanofiltração e osmose reversa (ZENG, ZHANG e YE, 2007).

Zhang *et al.* (2007) investigaram a aplicação de técnicas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) como pré-tratamento ao processo de osmose reversa das águas das purgas de torres de resfriamento de uma usina na província de Hebei – China. Ambos os sistemas produziram permeados de alta qualidade adequados para

aplicação da técnica de osmose reversa. No entanto, o módulo de UF alcançou maior índice de permeabilidade, enquanto a MF obteve maior desempenho.

Deste modo, as águas das purgas das torres de resfriamento da REPLAN poderiam ser encaminhadas para o sistema de ultrafiltração já existente, e conseqüentemente, para o processo de osmose reversa. Esta alternativa reduziria o consumo de água bruta para produção de água desmineralizada, que é utilizada para geração de energia elétrica. É evidente que, para esta adaptação, seria fundamental a realização de testes complementares com o intuito de diminuir ou mesmo eliminar os riscos de danos aos sistemas de filtração e não prejudicar a produção de água tratada da refinaria.

5.2.2 Água ácida retificada

As análises realizadas para a caracterização das águas ácidas retificadas revelaram a presença de hidrocarbonetos. Apesar disso, esse efluente é largamente reutilizado no processo de refino da REPLAN (ver item 3.5.3.1) na diluição de sais para evitar o depósito nos trocadores de calor, na lavagem de gases de topo em torres fracionadoras e para dessalgação do petróleo.

No entanto, apesar destes reusos, ainda há um grande volume deste efluente que não é utilizado, pois não existem consumidores que possam enquadrar-se às suas características qualitativas.

Como já citado anteriormente no item 3.5.2.4, a REPLAN construiu uma unidade a base de filtros de membranas e carvão ativado (U-690) para tratar as águas ácidas retificadas com o propósito de reutilizá-las em outras etapas do processo. Porém, as membranas saturavam-se muito rapidamente e, por este motivo, a unidade foi retirada de operação.

A fim de viabilizar o funcionamento deste sistema, estudos de pré-tratamento de água ácida retificada foram realizados com a técnica de flotação por ar dissolvido (FAD) (PETROBRAS e UNICAMP, 2009B). O estudo comprovou a redução de DQO, turbidez, óleos e graxas e SST, e se mostrou ideal para aplicação como pré-tratamento da unidade de membranas.

Assim, para viabilizar o reuso do volume de água ácida retificada que é enviado a UTDI, seria necessária a investigação de técnicas de tratamento a fim de remover os compostos orgânicos presentes, como hidrocarbonetos e óleos e graxas.

Conforme o trabalho de Vanelli (2004), a REVAP (Refinaria Henrique Lage), em São José dos Campos, utiliza a água ácida retificada para os mesmos fins que a REPLAN. O autor supõe que se fosse utilizada a água ácida retificada sem tratamento posterior como água de reposição nas torres de resfriamento, a presença de amônia poderia levar a uma proliferação de microorganismos. Isso causaria o aumento da taxa de corrosão e conseqüente aumento no custo de tratamento de água de resfriamento.

5.2.3 Efluentes da Braskem e das contralavagens da ultrafiltração

Dentre os parâmetros qualitativos analisados para a caracterização destes efluentes, poucos são preocupantes, destacando-se apenas os resultados de SST e turbidez para algumas amostras do efluente da contralavagem da ultrafiltração, e os elevados valores de condutividade elétrica, cloretos e sulfatos dos efluentes da Braskem.

Em relação aos demais parâmetros, ambos efluentes apresentaram valores compatíveis com o tratamento físico-químico adotado na estação de tratamento (ETA) existente na REPLAN. Ainda, os valores de turbidez do efluente proveniente das

contralavagens da ultrafiltração se encaixam na variação média deste parâmetro da água bruta, conforme pode ser visto na **Tabela 5.8**.

Deste modo, caso estes efluentes fossem lançados na entrada de água bruta da ETA existente, as variações nas concentrações de SST, condutividade elétrica, cloretos e sulfatos poderiam ser desprezíveis, devido ao alto grau de diluição a que seriam submetidos.

Esta alternativa, além de permitir o reuso desses dois efluentes, viabilizaria outros tipos de reuso conforme se discutirá nos tópicos sequenciais. Porém, seria imprescindível a desvinculação da produção de água potável da ETA existente para que não houvesse risco esporádico de não atendimento dos parâmetros de potabilidade impostos pela Portaria 518. Para isso, a construção de uma ETA compacta apenas para a produção de água potável seria necessária.

Além desta proposta, outra sugestão seria uma investigação mais aprofundada para otimizar o processo de retrolavagem das membranas, reduzindo assim o volume deste efluente.

Chen, Kim e Ting (2003) adotaram uma análise estatística fatorial a fim de otimizar as limpezas físicas e químicas das membranas de sistemas de ultrafiltração (UF) e de osmose reversa (OR). Os fatores que influenciaram na limpeza física foram os intervalos entre as limpezas, o tempo de lavagem e a pressão utilizada durante a lavagem. A contralavagem mostrou ser mais eficiente do que a lavagem no sentido do permeado. Segundo as condições do estudo, a melhor proposta nos processos de limpeza das membranas da UF foi com a utilização do permeado da osmose reversa, já que a presença de particulados ou solutos na água pode interferir negativamente no processo. O melhor tempo foi a contralavagem durante 1 minuto seguida de 1 minuto de lavagem no sentido da filtração utilizando pressão $1,72 \times 10^5$ Pa a cada 30 minutos.

5.2.4 Águas provenientes de testes hidrostáticos e águas pluviais

Os dados de caracterização obtidos das águas drenadas de testes hidrostáticos mostraram pouca variação em sua qualidade quando comparadas com a água bruta (no caso de tanques) e filtrada (no caso de esferas). Assim, há grande compatibilidade de reuso desses efluentes novamente como água bruta.

O mesmo pode-se dizer quanto às águas pluviais, cujos resultados demonstraram características compatíveis com a água bruta afluyente à REPLAN, principalmente, no caso das águas precipitadas e armazenadas nos diques da área de tancagem.

Uma alternativa para o reuso destas águas seria sua injeção na rede de combate a incêndios. Isso aconteceria de duas formas distintas:

- a) águas drenadas de testes hidrostáticos: via equipamento móvel provido de sistema de recalque integrado, tipo caminhão pipa, e
- b) águas pluviais da área de tancagem: via estação elevatória específica para essa finalidade a ser construída a jusante da interligação dos sistemas de drenagem da UTDI.

No caso das águas pluviais drenadas pelos canais Norte e Sul, tal aproveitamento também poderia fazer parte de futuras ações, desde que fossem desprezadas as frações de água relativas ao início de chuvas que ocorressem após períodos de longa estiagem, dificultando assim sua utilização.

Evidentemente que, com essas duas situações implementadas, somadas aos reusos do efluente da Braskem e das contralavagens da ultrafiltração, haveria a necessidade da desvinculação da produção de água potável, como sugerida no item anterior. Isso se deve ao fato da rede de combate a incêndio estar ligada ao fornecimento de água bruta para a ETA, podendo haver assim a possibilidade de não

atendimento de alguns parâmetros de potabilidade impostos pela Portaria 518. No entanto, a variação na qualidade da água bruta proveniente desta rede não prejudicaria em nada a produção dos diversos tipos de águas de processo utilizadas na REPLAN.

Dessa forma, a proposição da construção de uma nova ETA compacta, única e exclusivamente destinada à produção de água potável, seria uma alternativa para este problema. No entanto, o abastecimento desta nova ETA seria feito a partir dos tanques pulmão de água bruta existentes, local protegido de qualquer possibilidade de contaminação por parte de algum dos reusos propostos.

Na literatura não foi possível encontrar um grande número de trabalhos com relação ao reuso de águas pluviais em indústrias. Muitos são os estudos voltados para a coleta e reuso destas águas em áreas urbanas (ZHANG *et al.*, 2009; GIRES e GOUVELLO, 2009; NOLDE, 2007; GHISI e OLIVEIRA, 2007).

Mierzwa *et al.* (2006) desenvolveu um estudo detalhado para avaliar o potencial de reaproveitamento de águas pluviais para uso em processos de uma indústria metalúrgica. Foram identificadas as demandas de água para os processos, bem como seus requisitos de qualidade, geração de efluentes e suas características. A partir destas informações e de dados de precipitação pluviométrica e área de cobertura para captação, estimou-se que o tempo de retorno para amortização do investimento era de 18 meses. Ainda, caso a indústria tivesse interesse em realizar as ações propostas, haveria uma redução no consumo de água de aproximadamente 82 %.

Já Thomas *et al.* (2002) desenvolveram uma ferramenta (um software chamado SIRRUS) visando avaliar se a implantação de um sistema de reuso de águas de chuva em plantas da Renault na França seria economicamente viável. Conforme os autores, a metodologia empregada e o software estudado permitiram determinar se a implantação do sistema de reuso seria reprodutível em um dado lugar, a partir de critérios simples, bem como determinar qual o tempo de retorno do investimento. Três das cinco plantas

estudadas se apresentaram potencialmente favoráveis, se consideradas futuras mudanças na legislação, modificações na planta e aumento dos recursos disponíveis.

No trabalho realizado por Vanelli (2004), o autor propôs algumas alternativas para a segregação e aproveitamento das águas de chuva na REVAP (Refinaria Henrique Lage) em São José dos Campos. Se adotadas as medidas propostas, haveria a diminuição de aproximadamente 82 m³/h na vazão enviada para a UTDI.

5.3 DISCUSSÃO SOBRE A SELEÇÃO DA CORRENTE DE ÁGUA DE PROCESSO PARA APLICAÇÃO DE POA

Levando em consideração as características das diferentes águas de processo da REPLAN estudadas, como também suas possibilidades de reuso, a seleção do efluente a ser utilizado nos testes de tratabilidade com POA foi baseada nas seguintes argumentações:

- a) As águas drenadas de testes hidrostáticos em tanques e esferas, como também as águas pluviais, apresentaram baixíssimos valores de COD, apresentando qualidade semelhante à da água bruta, podendo ser reutilizadas sem a realização de tratamento, não justificando assim a aplicação de POA;
- b) Os efluentes provenientes das contralavagens do sistema de ultrafiltração e da Braskem apresentaram características compatíveis com a aplicação de tratamentos convencionais, não havendo a necessidade de adoção de técnicas avançadas de oxidação como os POA;
- c) As águas das purgas das torres de resfriamento, apesar dos baixos valores de DQO, DBO e COD encontrados, apresentaram altas concentrações de sais dissolvidos, os quais não poderiam ser removidos por técnicas envolvendo os POA;

d) Embora a salmoura tenha apresentado altas concentrações de COD, DQO e altos níveis DBO, cujas moléculas poderiam ser degradadas por POA, sua coloração escura diminuiria a eficácia dos processos com aplicação de radiação ultravioleta. Além disso, a presença de sais dissolvidos neste efluente exigiria ainda a aplicação posterior de outros processos, como a osmose reversa, o que exigiria um estudo mais elaborado sobre viabilidade econômica, já que ambas as técnicas podem ser de alto custo, considerando a complexidade da matriz do efluente em questão.

Portanto, dentre as águas de processo da REPLAN estudadas neste trabalho, a água ácida retificada foi a corrente considerada mais adequada para aplicação de POA. Além de apresentar valores notáveis de DQO, DBO e COD, há ainda a possibilidade de reuso deste efluente após tratamento, já que há um volume deste efluente que não é reutilizado no processo de refino, que é de aproximadamente 2.400 m³/dia.

Na literatura já foram relatados testes de tratabilidade de água ácida retificada por POA. Bhargava *et al.* (2007) empregaram o processo de oxidação úmida catalítica, que consiste no uso de um gás oxidante, como o oxigênio, na presença de um catalisador mono-metálico ou bi-metálico, sob altas condições de pressão e temperatura. A água ácida retificada utilizada para os ensaios foi proveniente de uma refinaria de óleo de xisto betuminoso na Austrália, com concentração inicial de COD de 9 g/L. Usando-se tal técnica, alcançou-se uma eficiência de degradação de 73 % de COD depois de 3 horas de reação, em pH 3,5 a 200 °C com catalisador bi-metálico de Cobre e Paládio.

Já Prasad *et al.* (2007) adotaram a técnica de oxidação úmida com peróxido de hidrogênio, a qual é praticamente a mesma utilizada por Bhargava *et al.* (2007), porém aplicando-se H₂O₂ como agente oxidante na ausência de catalisadores. O efluente foi o mesmo avaliado pelos outros autores; no entanto, a eficiência de remoção de COD foi de 80 % depois de 1,5 hora em pH 3,5 a 150 °C, com concentração de H₂O₂ de 64 g/L.

5.4 SEGUNDA FASE: TESTES DE TRATABILIDADE DE ÁGUA ÁCIDA RETIFICADA POR PROCESSOS OXIDATIVOS

Neste item são apresentados os resultados obtidos nos testes de tratabilidade com água ácida retificada aplicando-se os seguintes processos: fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2), peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV), reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$).

Na **Tabela 5.9** são apresentados os resultados da caracterização da água ácida retificada da torre T-2007, coletada no dia 20 de setembro de 2010, a qual foi submetida aos testes.

Tabela 5.9. Caracterização da amostra de água ácida retificada da torre T-2007.

Parâmetros	Unidades	Resultados
DQO	mg O ₂ /L	553
DBO	mg O ₂ /L	147
COD	mg/L	160,5
CE	μS/cm	396
pH		9,5
Turbidez	UT	30
Cor aparente	PtCo	624

5.4.1 Fotólise (UV)

A água ácida retificada foi submetida ao processo físico usando-se a radiação ultravioleta, a fim de estudar seu efeito na degradação do COD presente na amostra,

sem a adição de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso. Na **Figura 5.6** é mostrada a variação dos teores de COD e de pH ao longo do tempo de irradiação.

Observa-se que, após 210 minutos de ensaio, houve uma redução de 17 % do valor de COD, a qual deve-se à possível degradação de compostos presentes na amostra, como também à diminuição da solubilidade de certos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, que foram volatilizados devido ao aumento da temperatura durante o ensaio.

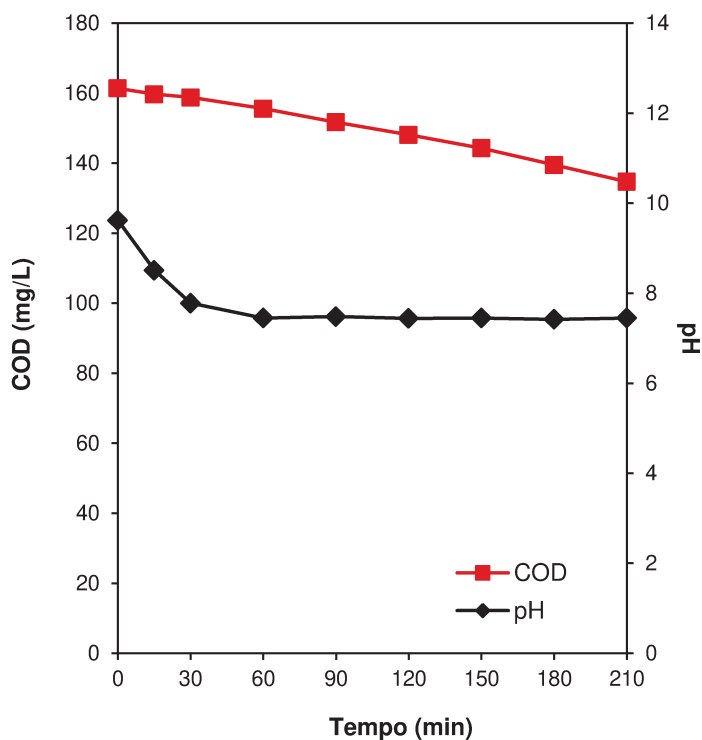


Figura 5.6. Resultados de eficiência de degradação de COD e variação dos valores de pH em função do tempo de ensaio ($T_i = 26\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = 34\text{ }^\circ\text{C}$).

Cabe salientar que, devido ao sistema experimental adotado neste trabalho, o tempo de ensaio onde realmente ocorreu o processo de fotólise foi o tempo em que o efluente foi exposto à radiação UV, ou seja, 115 minutos, calculado pela Equação 4.1.

Na **Figura 5.7** são mostrados os efluentes antes e após 210 minutos do ensaio de fotólise. Pode-se observar que houve visível redução da cor e da turbidez do efluente tratado quando comparado à do efluente bruto.

O pH inicial do efluente foi de 9,5 e diminuiu até se estabilizar em 7,4, em 60 minutos. Isso deve-se provavelmente à mineralização dos compostos que absorveram a radiação ultravioleta no comprimento de onda emitido pela lâmpada. Com isso, o ácido carbônico, resultante da degradação/oxidação dos compostos orgânicos, reage com os ânions hidroxila presentes em solução aquosa, formando os íons bicarbonato e carbonato, reações essas que são responsáveis pela redução do pH da amostra. A formação de ácidos orgânicos intermediários, como por exemplo, ácidos carboxílicos, também pode ser responsável pelo decaimento do pH durante o ensaio.

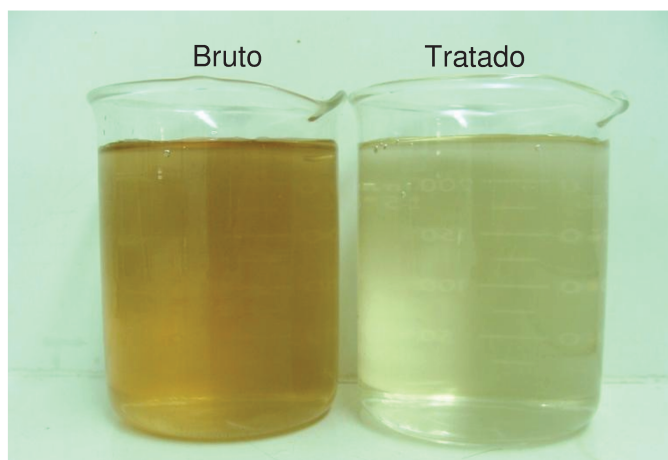


Figura 5.7. Foto do efluente antes e após o tratamento pelo processo de Fotólise.

A eficiência na redução do valor de DQO (16,4 %) foi semelhante à de COD (17 %). Já os valores de eficiência de redução de cor e turbidez foram 58 e 29 %, respectivamente. A explicação na redução dos valores desses parâmetros pode ser a mesma daquela apresentada para o COD, isto é, efeito da temperatura na solubilidade e a própria atuação da radiação UV modificando a estrutura de um conjunto de

moléculas sensíveis, que absorvem radiação eletromagnética de comprimento de onda próximo a 254 nm. O valor de condutividade elétrica variou de 378 $\mu\text{S/cm}$ no efluente bruto e 453 $\mu\text{S/cm}$ no efluente tratado.

Valores semelhantes de eficiência de redução de COD foram encontrados na literatura. No trabalho de Coelho *et al.* (2006), a redução de COD pelo processo de fotólise em água ácida de uma refinaria de petróleo, com concentração inicial em torno de 1000 mg/L, alcançou 20 %, embora em condições experimentais diferentes das aplicadas neste estudo. O tempo de ensaio foi de 1 hora em pH 3 com uso de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W.

Na investigação de Teixeira e Jardim (2001), na remoção de fenol de soluções aquosas com concentração inicial de COD de 100 mg/L, o processo por fotólise alcançou uma eficiência em torno de 10 %, após 3 horas de iluminação por uma lâmpada de UV de 65 W com emissão em 254 nm.

A literatura oferece um grande número de trabalhos cujo objetivo foi de quantificar a contribuição da fotólise em 254 nm na degradação de compostos orgânicos tóxicos em conjunto com outros oxidantes (RAVERA *et al.*, 2010; SARITHA *et al.*, 2007; MICARONI, BUENO e JARDIM, 2004; ESPLUGAS *et al.*, 2002; KAMENEV, *et al.*, 1995). Isto ocorre porque, neste comprimento de onda, a radiação UV utilizada sozinha não é eficaz na degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes (LEGRINI *et al.*, 1993).

5.4.2 Peroxidação (H_2O_2)

Estudou-se o efeito do peróxido de hidrogênio na degradação de COD da água ácida retificada sem radiação UV e sem a adição de íons ferrosos. Os ensaios foram realizados conforme descrito no item 4.2.2, sob diferentes relações mássicas

COD:H₂O₂. Na **Figura 5.8** são mostrados a variação da concentração de COD, pH e consumo de peróxido de hidrogênio.

Observa-se que a concentração de peróxido de hidrogênio permaneceu a mesma durante todo o tempo de ensaio, mostrando que este oxidante não foi consumido. Com isso, também não houve redução da concentração de COD, mostrando que os compostos presentes no efluente não podem ser oxidados pelo H₂O₂ quando atuando sozinho. Houve pequena variação nos valores de pH, as quais ocorreram nos primeiros 60 minutos, variando em torno de 9 a 7,6.

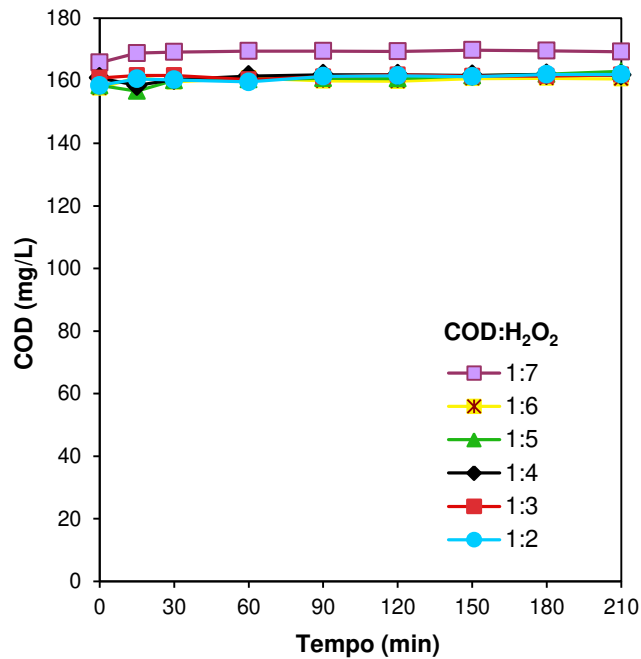
Na **Tabela 5.10** são apresentados os valores de eficiência de redução alcançados para os parâmetros cor, turbidez e COD no processo químico de peroxidação nas diferentes concentrações aplicadas de peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.10. Valores de eficiência alcançados após o processo de peroxidação (H₂O₂) com água ácida retificada.

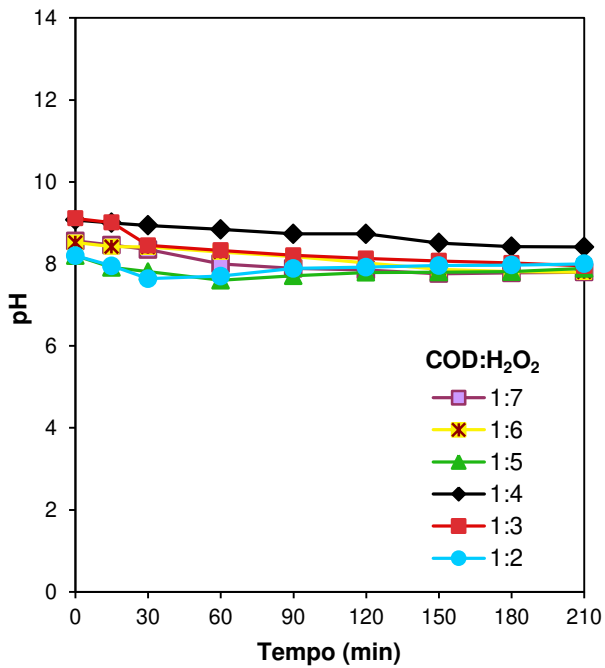
Relação COD:H ₂ O ₂		Eficiência (%)					
		1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
Parâmetros	Unidades						
Cor	PtCo	15,0	21,5	17,3	20,2	16,0	17,3
Turbidez	UT	n.d.	3,3	2,3	n.d.	4,3	5,6
DQO	mg/L O ₂	2,4	3,3	1,5	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: redução não detectada

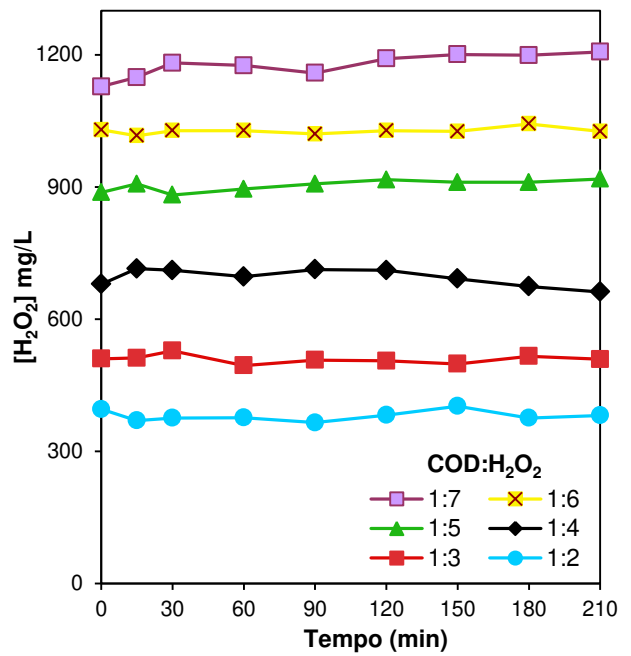
Nota-se que os valores de remoção do parâmetro cor variaram de 15 a 21 %, não obedecendo a um comportamento linear. Tanto os valores de eficiência do parâmetro turbidez obtidos, quanto os de DQO foram relativamente baixos, e que podem ser interpretados como possíveis imprecisões durante a realização das análises quantitativas, uma contribuição do próprio erro inerente ao método de análise. Já os valores de condutividade elétrica obtidos foram muito próximos do valor do efluente bruto (378 µS/cm), variando de 385 a 432 µS/cm.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.8. Variação dos valores de COD (a), pH (b) e concentrações de H₂O₂ (c) em função do tempo de ensaio para as diferentes relações mássicas de COD:H₂O₂ (T_i média = 23 °C, T_f média = 24 °C).

Resultados similares de redução de COD em efluentes aquosos foram encontrados na literatura. No trabalho de Coelho *et al.* (2006), a eficiência na redução de COD no processo de peroxidação de água ácida de refinaria de petróleo foi apenas de 8 %.

Liao *et al.* (2000) e Balanosky *et al.* (2000) também não obtiveram sucesso na aplicação de H_2O_2 sem a presença de radiação UV na degradação de compostos presentes em efluentes têxteis.

Farah (2007), em seu estudo de degradação de formaldeído presente em soluções aquosas, também não constatou redução nos valores de COD na presença de H_2O_2 atuando sozinho, mesmo depois de 120 minutos de ensaio.

Polezi (2003), que estudou a degradação de compostos orgânicos de um efluente de uma estação de tratamento de esgoto para fins de reuso, também não obteve mudança nos valores de COD em diferentes concentrações de H_2O_2 .

5.4.3 Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2 /UV)

Estudou-se o comportamento do peróxido de hidrogênio e da radiação ultravioleta conjuntamente na degradação dos compostos presentes na água ácida retificada, conforme descrito no item 4.2.2. Na **Figura 5.9** é mostrada a variação dos valores de COD ao longo do tempo de ensaio.

Pode-se notar que, quando se utilizou peróxido de hidrogênio nas relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:2 e 1:3, a redução de COD foi mais lenta e menor quando comparadas às maiores relações. Já na relação 1:4, a eficiência da degradação foi maior, chegando a 82 % no final do tempo de ensaio. Assim, de modo geral, quanto

maior a concentração de H_2O_2 aplicada, mais acentuada é a curva de decaimento da concentração de COD, ou seja, maior a velocidade de degradação.

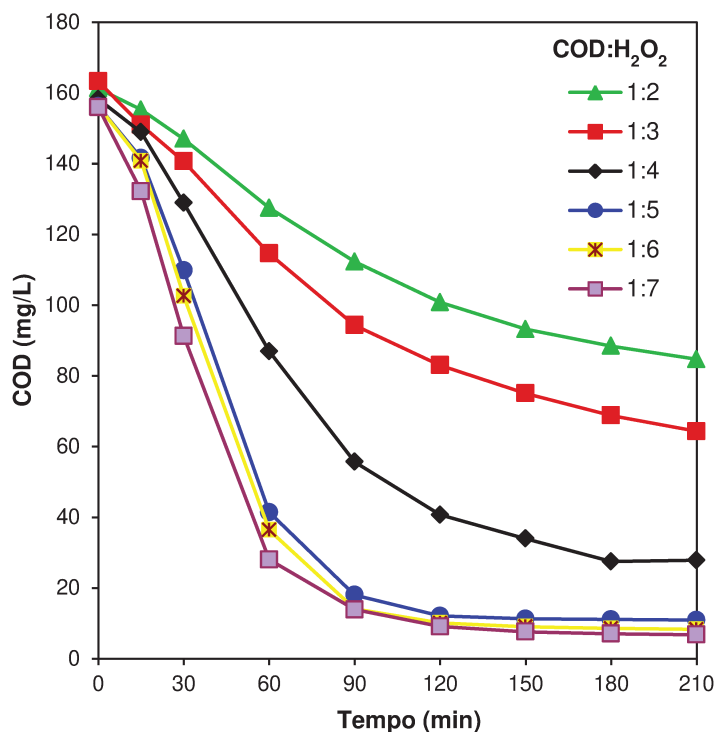


Figura 5.9. Variação da concentração de COD em função do tempo de ensaio de degradação por H_2O_2/UV , em diferentes relações mássicas $COD:H_2O_2$ (T_i média = 23 °C, T_f média = 34 °C).

Deste modo, o processo H_2O_2/UV mostrou-se mais eficiente na redução de COD nas maiores relações mássicas $COD:H_2O_2$, ou seja, 1:5, 1:6 e 1:7, cujos valores podem ser vistos na **Tabela 5.11**.

Observa-se na **Figura 5.9** que, em 120 minutos de ensaio, a relação mássica de 1:5 alcançou uma degradação de 92 %, e após este tempo houve aumento de apenas 1 % de diferença entre as eficiências obtidas nas concentrações 1:5, 1:6 e 1:7. Nestas três relações, a degradação se estabilizou a partir de 150 minutos em 93, 94 e 95 % respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, a

partir de 150 minutos, não houve mais consumo de H_2O_2 , como pode ser visto na **Figura 5.11a**.

Tabela 5.11. Valores de eficiência dos processos de peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) com água ácida retificada após 210 minutos de ensaio.

Relação COD: H_2O_2		Eficiência (%)					
		1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
Parâmetros	Unidades						
Cor	PtCo	36,2	42,3	35,9	31,4	35,1	37,2
Turbidez	UT	1,3	4,0	1,7	2,0	3,7	2,0
DQO	mg/L O_2	56,2	67,5	87,5	98,5	99,2	99,2
COD	mg/L	47,5	60,6	82,4	93	94,7	95,6

Entretanto, nos primeiros 60 minutos de ensaio, a relação mássica COD: H_2O_2 1:5 alcançou uma eficiência de degradação de COD de 73 %, enquanto que a relação 1:7 foi responsável por uma redução de 82 %.

Isso mostra que, o aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio, leva a uma degradação mais rápida dos compostos orgânicos presentes na amostra. Deste modo, a escolha da concentração deste oxidante deve levar em consideração o tempo de reação disponível, já que teores mais baixos de H_2O_2 levam mais tempo para alcançar altas eficiências de degradação.

Cabe ressaltar que, apesar do tempo total de ensaio ser de 210 minutos, o tempo de exposição à radiação UV foi de 115 minutos, calculado pela Equação 4.1. Assim, este sistema pode ser otimizado para a diminuição do tempo total do ensaio, ou seja, realizar o processo de H_2O_2/UV em um reator fotoquímico com agitação contínua onde não haja a recirculação da solução sem a presença da radiação UV.

Como pode ser visto na **Tabela 5.11**, o processo de peroxidação assistida por radiação ultravioleta se mostrou progressivo em relação à diminuição das

concentrações de COD e DQO. No entanto, as relações mássicas de COD:H₂O₂ maiores que 1:5 (1:6 e 1:7) não apresentaram diferenças significativas na redução dos valores destes parâmetros.

Os valores de eficiência de remoção de cor não se apresentaram graduais e variaram de 31,4 a 42,3 %. Já os valores de turbidez obtidos foram relativamente baixos, variando de 1,3 a 4,0 %, mostrando que o processo de H₂O₂/UV não foi eficiente na redução dos valores deste parâmetro. Os valores de condutividade elétrica nos efluentes tratados variaram entre 457 a 571 μ S/cm.

Na **Figura 5.10** são mostrados os efluentes antes e após o processo de peroxidação assistida por radiação UV, nas relações mássicas COD:H₂O₂ de 1:5, 1:6 e 1:7, onde pode-se observar que houve redução da cor do efluente.

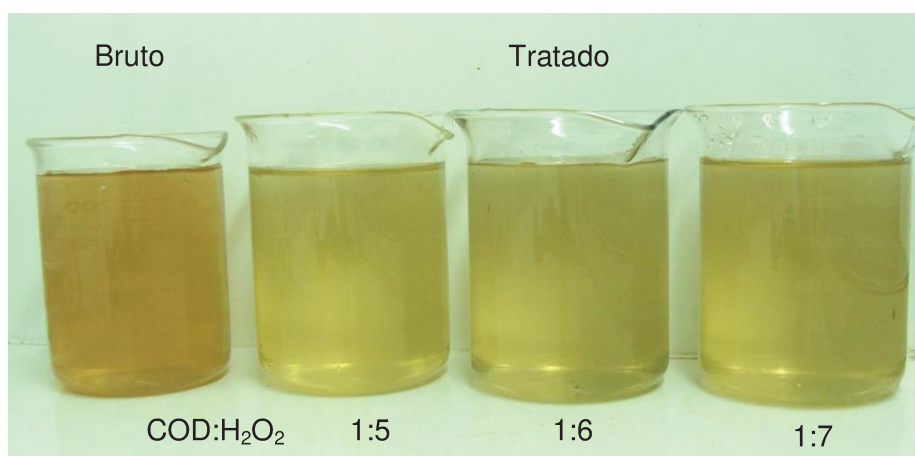
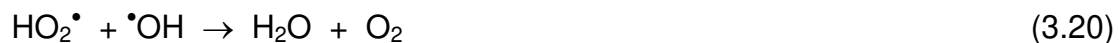


Figura 5.10. Foto dos efluentes antes e após o processo de peroxidação assistida por radiação UV, nas relações mássicas COD:H₂O₂ de 1:5, 1:6 e 1:7.

Silva *et al.* (2010) obtiveram um comportamento semelhante na redução da concentração de COD do efluente de uma fábrica de celulose Kraft branqueada por H₂O₂/UV, embora em diferentes condições experimentais. Pelo estudo, concluiu-se que concentrações de peróxido de hidrogênio maiores de 500 mg/L não aumentaram a

degradação de COD, que foi de 86 %, depois de 3 horas de recirculação, em pH 3, a 35 °C, utilizando uma lâmpada de 125 W com comprimento de onda máximo de 254 nm.

De acordo com os mesmos autores e com Daneshvar *et al.* (2004), quando há excesso de H₂O₂, podem ocorrer reações de competição pelos radicais hidroxila. Os [•]OH reagem com o H₂O₂ (Equação 3.17), ou então podem se recombinar e formar H₂O₂ novamente (Equação 3.16). Como resultado, o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio não proporciona um aumento na degradação de COD devido à competição dos [•]OH pelo oxidante e pelos compostos orgânicos. Assim, há uma concentração ótima deste oxidante onde a taxa de foto-oxidação é máxima.



Como já citado anteriormente, a degradação dos compostos orgânicos na amostra se mostrou mais rápida com o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, o que também causou o gradual consumo deste oxidante durante o ensaio. No entanto, como se pode observar na **Figura 5.11a**, para todas as concentrações de H₂O₂ estudadas, não houve seu consumo a partir de 150 minutos, mesmo havendo cerca de 11 a 13 mg/L de H₂O₂ remanescentes.

Conforme Hernandez *et al.* (2002), o peróxido de hidrogênio possui baixo coeficiente de absorção molar, e, para a geração de uma quantidade apreciável de radicais hidroxila, uma concentração relativamente elevada deste oxidante deve ser mantida no meio reacional. Assim, é provável que as baixas concentrações remanescentes de H₂O₂ não foram suficientes para gerar radicais hidroxila no meio, e por este motivo, não foram consumidas.

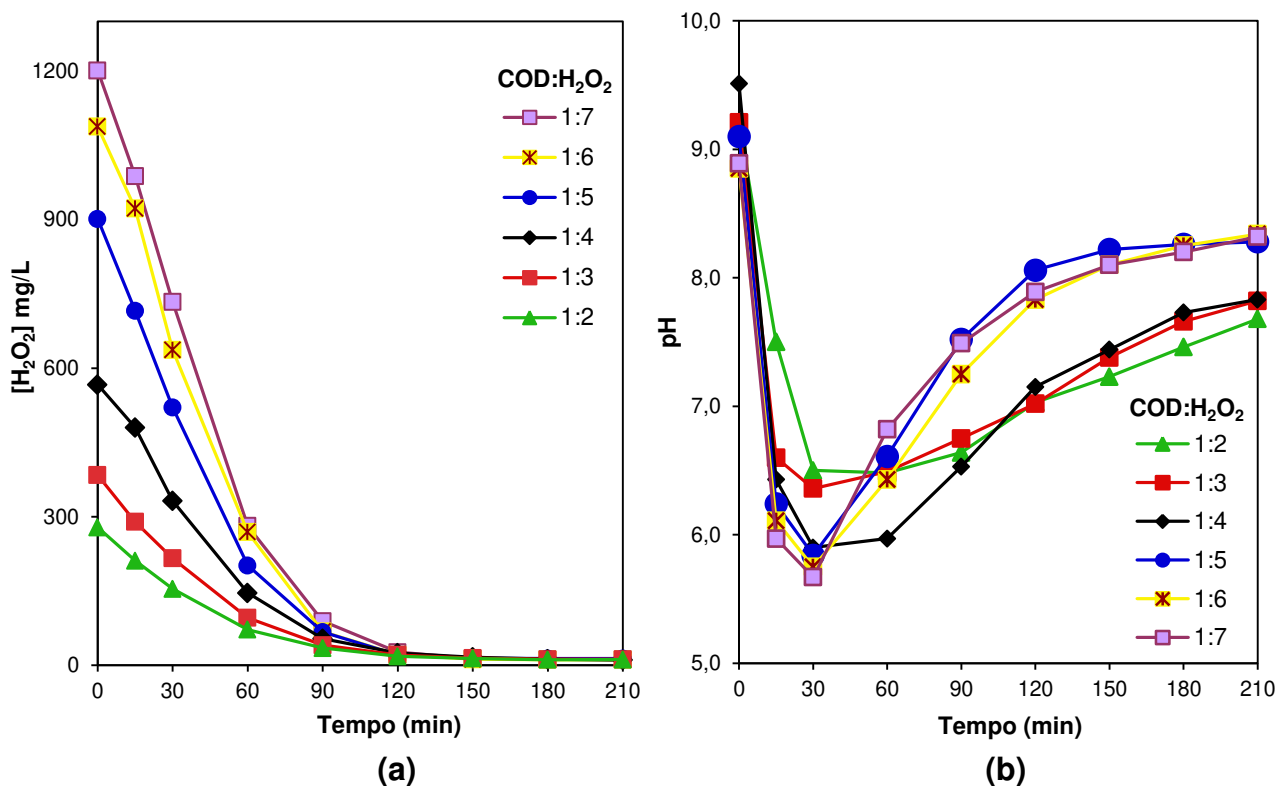


Figura 5.11. Consumo de peróxido de hidrogênio (a) e monitoramento dos valores de pH (b) em função do tempo de ensaio de degradação por H₂O₂/UV.

Como se pode observar na **Figura 5.11b**, durante os experimentos estudados, os valores de pH caíram rapidamente de aproximadamente 9,0 ($t = 0$ min) para uma faixa de 6,3 – 5,7 ($t = 30$ min), e então foram aumentando lentamente até o final do ensaio ($t = 210$ min). No entanto, em relação às diferentes concentrações de H₂O₂, a queda dos valores de pH aconteceu gradualmente, isto é, quanto maior era a concentração de H₂O₂, maior foi o decaimento destes valores. Isso se deve a própria característica ácida do peróxido de hidrogênio, bem como resultante da formação de ácidos orgânicos intermediários e pela completa mineralização destes compostos a ácido carbônico (dióxido de carbono e água) (ROJAS *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2008; ALNAIZY e AKGERMAN, 2000; CRITTENDEN *et al.*, 1999; STEFAN, HOY e BOLTON, 1996).

5.4.4 Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Analisando-se os resultados obtidos durante a aplicação de processo de peroxidação assistida por radiação ultravioleta, foi possível selecionar as concentrações iniciais de H_2O_2 que resultaram nas melhores eficiências na redução do COD e utilizá-las nos ensaios de tratabilidade com reagente de Fenton, que foram realizados conforme descrito no item 4.2.2.

A variação dos valores de concentração de COD para diferentes teores de Fe^{2+} nas relações mássicas $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 e 1:7 é mostrada na **Figura 5.12**.

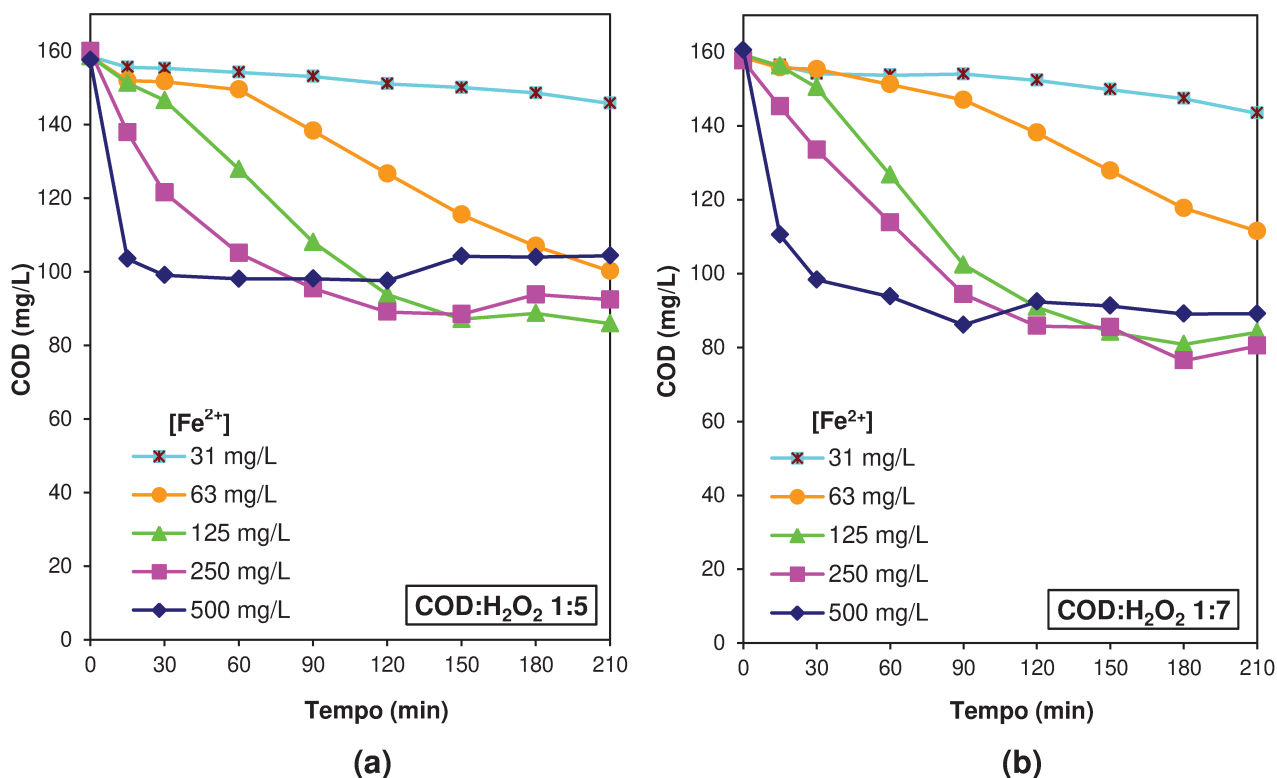


Figura 5.12. Valores de COD nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 (a) e 1:7 (b). (pH ~ 2,7 a 3,0; T_i média = 23 °C, T_f média = 33 °C).

Pode-se observar que a velocidade da reação nos primeiros 60 minutos de ensaio foi diretamente proporcional à concentração de Fe^{2+} para ambas as relações mássicas COD:H₂O₂. As respectivas velocidades médias de redução de COD podem ser vistas na **Tabela 5.12**. Nota-se que, para as concentrações mais baixas de Fe^{2+} , o processo de Fenton se mostrou muito pouco eficiente em relação à redução de COD.

Tabela 5.12. Velocidades médias de redução de COD e de consumo de H₂O₂ obtidas em 60 minutos de ensaio em diferentes concentrações de Fe^{2+} e relações mássicas COD:H₂O₂.

COD:H ₂ O ₂ [Fe^{2+}]	Velocidade Média (mg COD/L.min)				
	31 mg/L	63 mg/L	125 mg/L	250 mg/L	500 mg/L
1:5	0,1	0,17	0,53	0,9	1,0
1:7	0,1	0,15	0,50	0,8	1,1
	Velocidade Média (mg H ₂ O ₂ /L.min)				
1:5	1,9	2,3	5,4	11,7	15,0
1:7	1,0	2,6	7,5	9,2	19,0

Resultados similares foram obtidos por Esplugas *et al.* (2002) no estudo da degradação de fenol com reagente de Fenton. Segundo os autores, em 9 minutos de ensaio, a redução dos valores de COD foi proporcional às concentrações de Fe^{2+} e de H₂O₂.

Quando se utilizou o Fe^{2+} na concentração de 500 mg/L, foi alcançada a maior velocidade de degradação em 60 minutos; no entanto, após este tempo não houve expressivas reduções dos valores de COD. Este comportamento pode ter ocorrido pelo fato que a maioria do H₂O₂ foi consumido rapidamente no começo do ensaio, não restando assim oxidante para que houvesse a continuação da degradação pelos radicais hidroxila. O consumo do peróxido de hidrogênio pode ser visto nas **Figuras 5.13a e b**.

Por meio da **Figura 5.12**, pode-se notar que, para as concentrações de Fe^{2+} de 500, 250 e 125 mg/L em ambas relações mássicas $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$, houve um pequeno aumento dos valores de COD após 120 minutos de ensaio. Uma possível explicação deve-se a ocorrência de erros inerentes aos próprios métodos analíticos, como também há a possibilidade da desorção de compostos orgânicos que foram adsorvidos nas moléculas de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) resultantes do processo, e que não puderam ser degradadas devido a baixa concentração de H_2O_2 presente no meio.

Em 120 minutos de reação, para ambas as concentrações de peróxido de hidrogênio, nos teores de Fe^{2+} iniciais de 125, 250 e 500 mg/L, a redução dos valores de COD foi muito semelhante, variando de 38 a 45 %.

O consumo de peróxido de hidrogênio nos primeiros 60 minutos em ambas concentrações de peróxido de hidrogênio, foi muito semelhante, conforme as velocidades médias apresentadas na **Tabela 5.12**.

Utilizando-se 500 mg/L iniciais de Fe^{2+} , verificou-se que, para ambas as relações mássicas $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$, 1:5 e 1:7, houve 98 e 99 % de consumo do peróxido de hidrogênio em 120 minutos de ensaio, respectivamente (**Figura 5.13a e b**). O mesmo ocorreu quando foram aplicadas 250 mg/L de Fe^{2+} na relação 1:5, onde o consumo foi de 97 %. Porém para concentrações de Fe^{2+} de 125 mg/L em ambas relações mássicas, e para 250 mg/L na relação 1:7, o consumo de H_2O_2 ficou em torno de 80 %. No entanto, verifica-se que não houve notáveis reduções de COD, tendendo a uma estabilização dos valores, mesmo ainda havendo H_2O_2 presente no meio reacional.

Este comportamento já foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura especializada, podendo ocorrer devido à reação de captura dos radicais hidroxila pelos íons ferrosos, quando em excesso, segundo a Equação 3.28 (KITTI, ADAMS e DAIGGER, 1999), aumentando a concentração de íons férricos (Fe^{3+}) que não contribuem efetivamente para a geração de $\cdot\text{OH}$. Outra possibilidade é a formação de compostos intermediários resistentes ao tratamento (ácidos carboxílicos) que

reagem muito lentamente com o $\cdot\text{OH}$, tornando a reação improdutiva (DOMÈNECH, JARDIM E LITTER, 2001). Além disso, pode ocorrer a reação de íons Fe^{3+} com estes produtos intermediários formando compostos orgânicos estáveis, que além de serem de difícil degradação, os removem da solução, diminuindo a eficiência da reação (Equação 3.30) (FRIEDRICH *et al.*, 2010; MOTA *et al.*, 2008; COELHO *et al.*, 2006, MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004; BALANOSKY *et al.*, 2000).

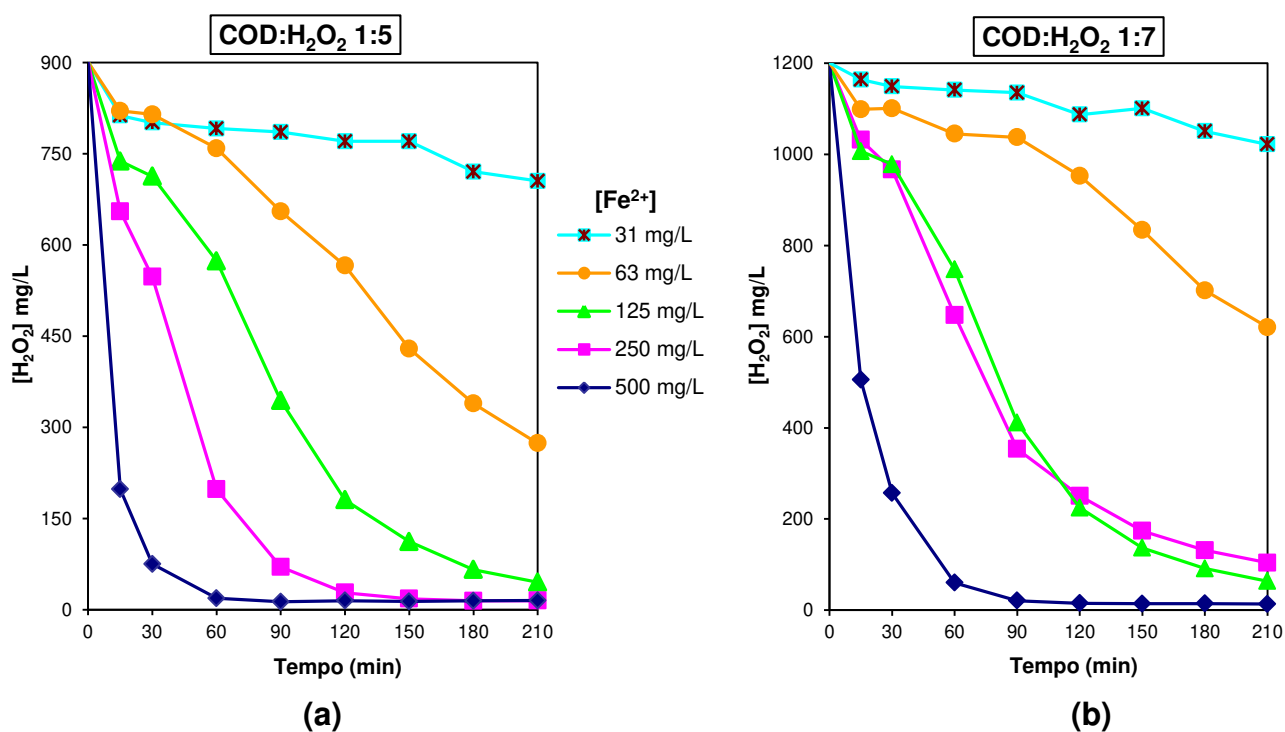


Figura 5.13. Consumo de peróxido de hidrogênio nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas COD:H₂O₂ de 1:5 (a) e 1:7 (b).

O aumento da concentração de H₂O₂ com os mesmos teores de Fe^{2+} não proporcionou expressivos ganhos na redução do COD no tempo final dos ensaios. As

maiores eficiências obtidas, destacadas em negrito na **Tabela 5.13**, foram de 46 e 49 % de COD, e 80 e 81,7 % de DQO. A **Figura 5.14** é apresentada para ilustrar a tendência de redução de COD em função das diferentes concentrações de Fe^{2+} aplicadas.

Tabela 5.13. Valores de eficiência após o processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) com água ácida retificada.

Parâmetros	[Fe^{2+}] COD:H ₂ O ₂ Unidades	Eficiência (%)									
		31 mg/L		63 mg/L		125 mg/L		250 mg/L		500 mg/L	
		1:5	1:7	1:5	1:7	1:5	1:7	1:5	1:7	1:5	1:7
DQO	mg/L O ₂	32	53,6	61,2	76,3	75	79	79,1	78,5	80	81,7
COD	mg/L	8	9,5	36,8	29,6	46	47,1	42,2	49	33,7	44,5

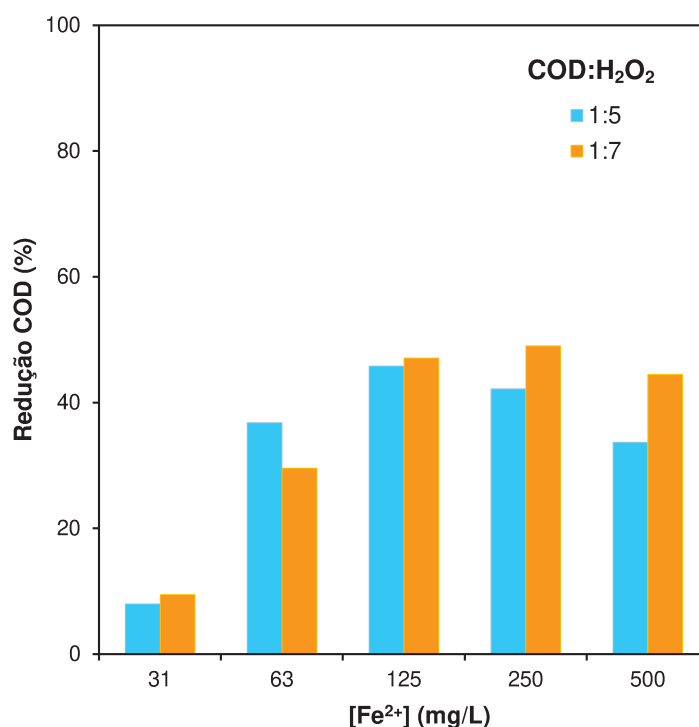


Figura 5.14. Eficiência de remoção de COD em função das diferentes concentrações de Fe^{2+} e das relações mássicas COD:H₂O₂.

Foram obtidos altos valores de condutividade elétrica no efluente tratado, os quais variaram de 1.240 a 3.900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo que o valor inicial era de 378 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no efluente bruto.

Friedrich *et al.* (2010) obtiveram resultados semelhantes na degradação de soluções aquosas com fenol, onde alcançou-se 45 % de redução de COD após 30 minutos de ensaio em pH 3, com H_2O_2 e Fe^{2+} nas concentrações iniciais de 200 e de 0,5 mmol/L, respectivamente.

Outros trabalhos reportados na literatura especializada também apresentaram eficiência na remoção de COD em torno de 40 % com o reagente de Fenton, aplicado em diferentes efluentes e compostos orgânicos (AY e KARGI, 2010; FARAH, 2007; MACIEL, SANT'ANNA Jr. e DEZOTTI, 2004).

Já as eficiências de redução dos valores de DQO não mantiveram uma relação similar às de COD, conforme é mostrado na **Tabela 5.13**. Os maiores valores obtidos foram quando se utilizou a concentração de Fe^{2+} de 500 mg/L. Isso pode ter ocorrido devido ao tratamento dado às amostras para realização desta análise, no qual contava com o aumento do pH para precipitação do ferro e posterior centrifugação. Assim, é possível que outros processos tenham contribuído para a redução de DQO, como os processos físicos de coagulação/floculação que podem ter “arrastado” uma parte dos compostos presentes no efluente juntamente com o precipitado. Levando-se em consideração que a concentração de Fe^{2+} de 500 mg/L é relativamente alta, estes fenômenos podem ter sido mais acentuados, diminuindo a DQO.

5.4.5 foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

As concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 utilizadas no processo de Fenton assistido com radiação ultravioleta foram as mesmas utilizadas para o reagente de Fenton. É

importante salientar que, devido ao sistema experimental utilizado neste trabalho, o processo foto-Fenton ocorreu apenas durante o tempo de exposição à radiação UV no reator fotoquímico, conforme descrito no item 4.2.2. Assim, este processo é resultante da combinação de um sistema contínuo Fenton e foto-Fenton.

Na **Figura 5.15** são mostradas as variações dos valores de concentração de COD nos diferentes teores de Fe^{2+} estudados, bem como das distintas relações mássicas COD:H₂O₂ (1:5 e 1:7), durante 150 minutos de ensaio.

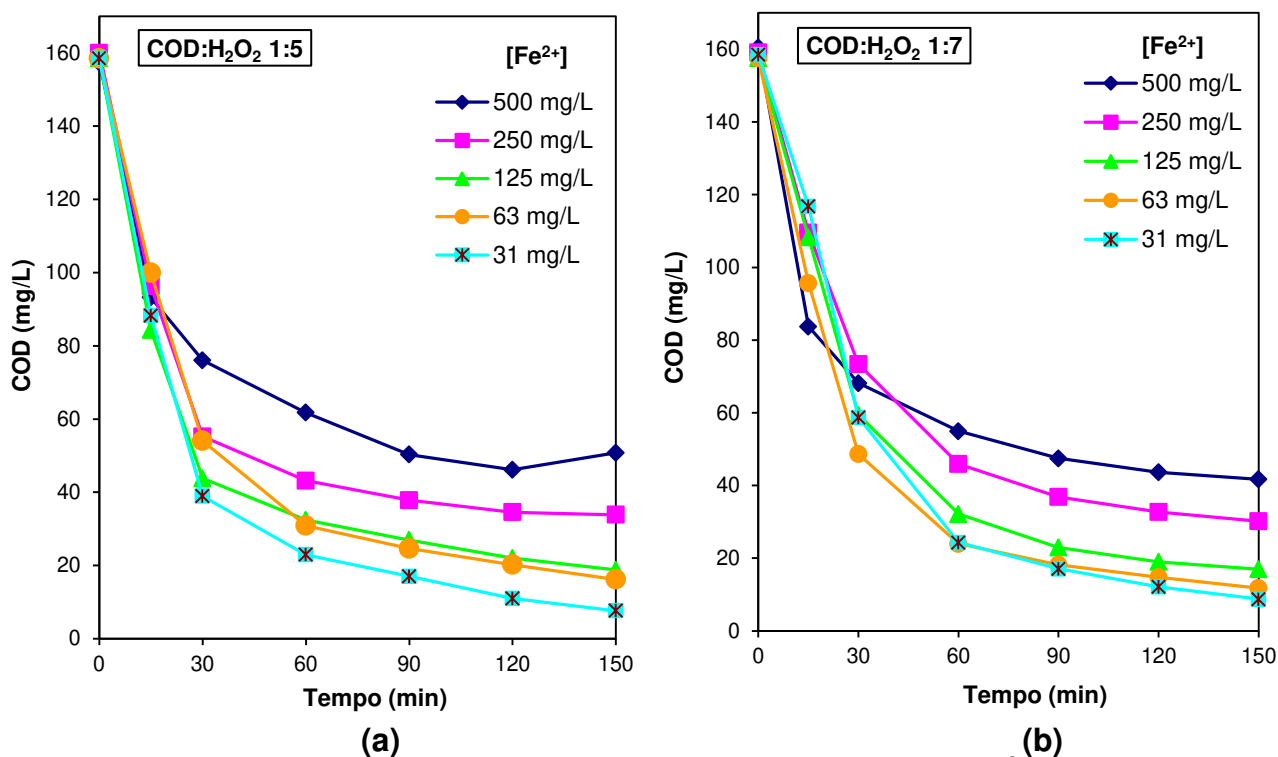


Figura 5.15. Valores de COD nas diferentes concentrações de Fe^{2+} em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas de COD:H₂O₂ de (a) 1:5 e (b) 1:7. (pH ~ 2,7 a 3,0; $T_{i\text{ média}} = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{f\text{ média}} = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Quando se considera a relação mássica COD:H₂O₂ de 1:7, nota-se que nos primeiros 15 minutos de ensaio a velocidade de reação foi maior para as maiores concentrações de Fe^{2+} , provavelmente pelo aumento da taxa de formação de radicais

hidroxila devido a altas concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 (YANG, HU e ITO, 1998). Porém o mesmo comportamento não foi observado para a relação 1:5.

No entanto, pode-se observar que após os primeiros 60 minutos e até o final do ensaio, para ambas as relações mássicas $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$, a eficiência de remoção de COD foi inversamente proporcional à concentração de Fe^{2+} . Assim, nota-se que há uma concentração ótima muito baixa de Fe^{2+} que é diferente da aplicada para o processo Fenton, onde concentrações mais altas de Fe^{2+} foram necessárias. As baixas concentrações associadas ao sistema Fenton/foto-Fenton são possíveis já que há a regeneração dos íons Fe^{2+} pela fotólise de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{RCO}_2)]^{2+}$, dentre outros mecanismos, conforme as reações (Equação 3.31 e 3.32) (YANG, HU e ITO, 1998; DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).



É possível que, no processo Fenton e foto-Fenton utilizados de forma conjugada, em altas concentrações de Fe^{2+} , a formação de radicais hidroxila pela decomposição do H_2O_2 seja tão alta que uma grande parte destes seja consumida pelas reações de competição existentes (Equação 3.17 a 3.20) antes que sejam utilizados efetivamente na degradação dos compostos orgânicos (YANG, HU e ITO, 1998). Ainda, devido à alta concentração de Fe^{2+} , pode ocorrer a precipitação de hidróxido de ferro, que, além de não ser utilizado como um catalisador eficiente, resulta no aumento da turbidez da solução impedindo a absorção da radiação UV necessária para fotólise. Além disso, os radicais hidroxila podem ser sequestrados pelo excesso de íons Fe^{2+} conforme a Equação 3.28 (GHALY *et al.*, 2001; YANG, HU e ITO, 1998; MOTA *et al.*, 2008; SARITHA, 2007; ZANG e PAGILLA, 2010).

Conforme pode ser visto na **Figura 5.16**, o peróxido de hidrogênio em ambas as proporções $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$, foi quase totalmente consumido a partir dos 60 minutos de ensaio. Nos diferentes teores de Fe^{2+} , as concentrações de H_2O_2 residuais variaram de

7,0 a 11,5 mg/L e 7,0 a 13,0 mg/L, para as relações mássicas 1:5 e 1:7, respectivamente.

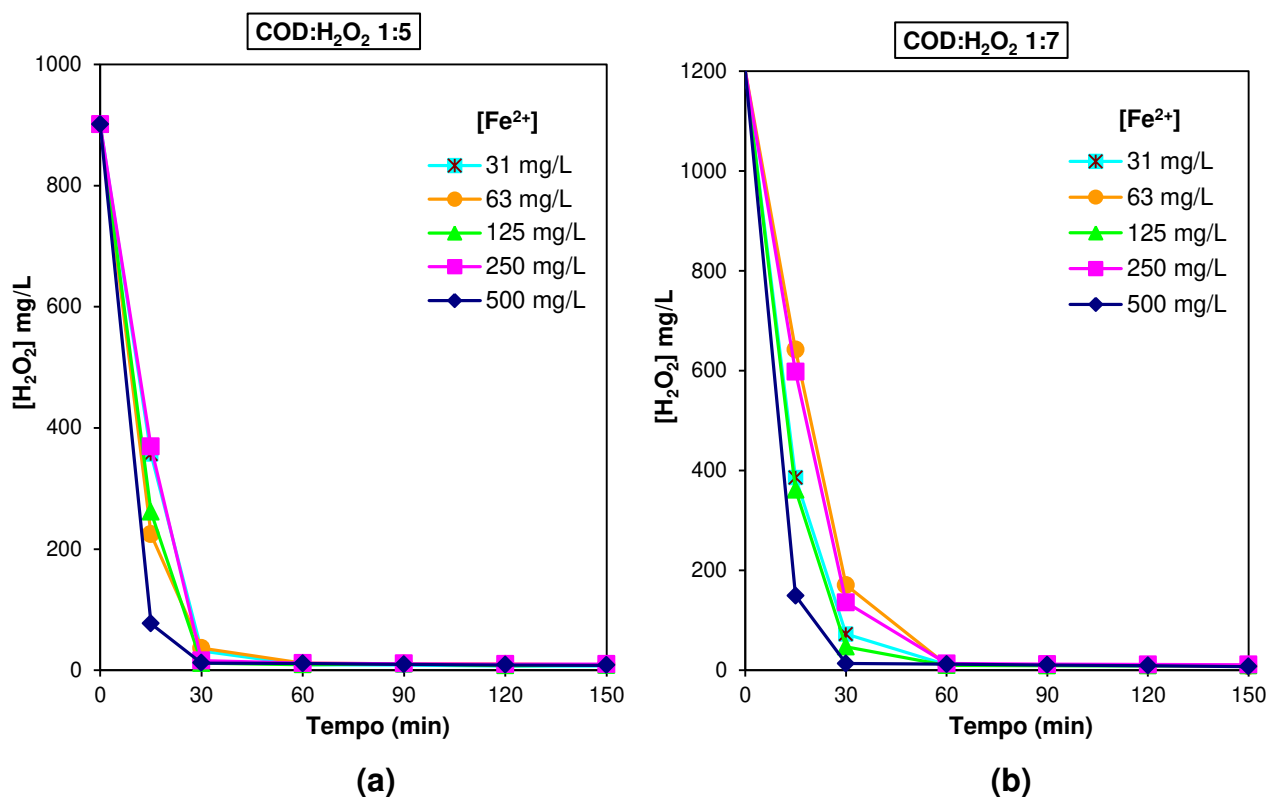


Figura 5.16. Consumo de peróxido de hidrogênio nas diferentes concentrações de Fe²⁺ em função do tempo de ensaio, para as relações mássicas COD:H₂O₂ de 1:5 (a) e 1:7 (b).

Entretanto, apesar das baixas concentrações de H₂O₂ encontradas, os valores de COD continuaram diminuindo lentamente ao longo do tempo de ensaio. Esse comportamento pode estar associado à presença da radiação UV como também à fotólise de Fe(OH)²⁺ e [Fe(RCO₂)]²⁺, dentre outros compostos (Equação 3.31 e 3.32) que podem contribuir para a degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente (YANG, HU e ITO, 1998; DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001).

Na **Figura 5.17** são comparadas ambas as relações mássicas COD:H₂O₂ nas concentrações de Fe²⁺ aplicadas após o tempo total de ensaio. Observa-se que não houve diferença notável entre os valores de eficiência de redução de COD com diferentes concentrações de Fe²⁺. Porém, a melhor condição, que alcançou cerca de 95 % de eficiência de COD, foi na relação 1:5 com concentração de Fe²⁺ de 31 mg/L, embora para a concentração mais alta de H₂O₂, na mesma concentração de Fe²⁺, foi de 94 %. Os respectivos valores de eficiência de COD e DQO obtidos para todas as condições estudadas são mostrados na **Tabela 5.14**, com destaque em negrito para as maiores eficiências alcançadas.

Tabela 5.14. Valores de eficiência após o processo combinado Fenton e foto-Fenton com água ácida retificada.

Parâmetros	Unidades	Eficiência (%)										
		[Fe ²⁺]	31 mg/L		63 mg/L		125 mg/L		250 mg/L		500 mg/L	
		COD:H ₂ O ₂	1:5	1:7	1:5	1:7	1:5	1:7	1:5	1:7	1:5	1:7
DQO	mg/L O ₂	97	96,1	94	94,8	92,6	90,4	84,1	87,3	75,4	82,5	
COD	mg/L	95,2	94,5	89,8	92,5	88,1	89,2	78,3	81	67,8	74	

Os valores de Condutividade Elétrica nos efluentes tratados foram diretamente proporcionais à concentração de Fe²⁺ e variaram de 1.021 a 3.030 µS/cm.

Os maiores valores de eficiência alcançados para o parâmetro DQO também foram para uma concentração de Fe²⁺ de 31 mg/L em ambas as relações mássicas COD:H₂O₂, como ocorreu com os valores de COD.

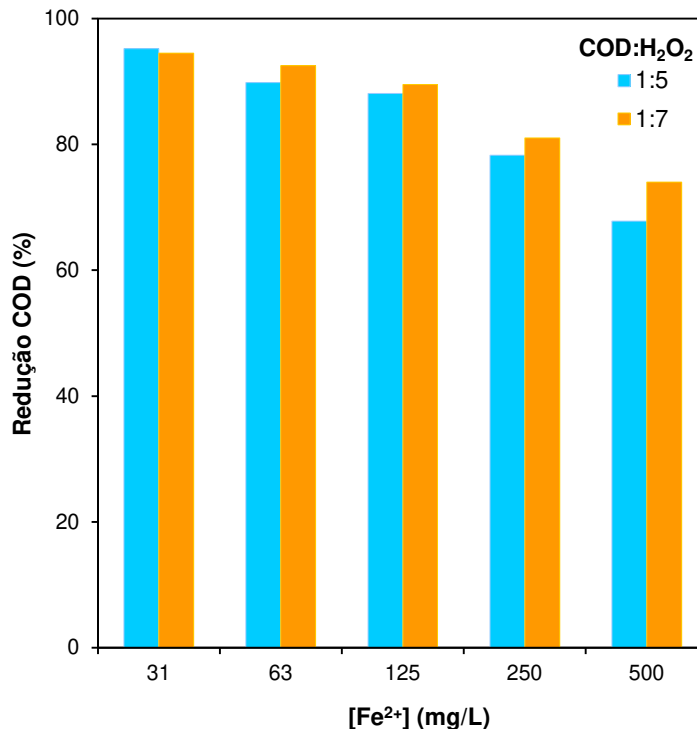


Figura 5.17. Redução de COD em função da concentração de Fe²⁺ e distintas relações mássicas COD:H₂O₂.

Cabe ressaltar que, apesar do tempo total de ensaio ser de 150 minutos, o tempo de exposição à radiação UV foi de 82 minutos, calculado pela Equação 4.1. Do mesmo modo, como acontece com o processo de peroxidação assistida por radiação UV, este sistema pode ser otimizado para a diminuição do tempo total do ensaio, ou seja, realizar o processo em um reator fotoquímico com agitação contínua, onde não haja a recirculação sem a presença da radiação UV.

Na **Figura 5.18** são mostrados os efluentes antes e após o tratamento pelo processo foto-Fenton na melhor condição experimental obtida: 31 mg/L de Fe²⁺ e relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5. Pode-se notar que, mesmo após o acerto do pH (~7,0) e sedimentação do hidróxido de ferro por volta de 30 minutos, a coloração da solução era amarelada, diferente do efluente bruto, provavelmente devido ao hidróxido de ferro em suspensão.

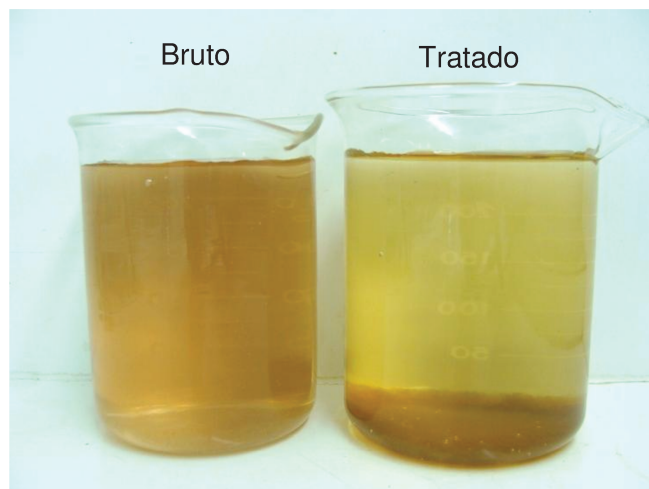


Figura 5.18. Foto dos efluentes antes e após o tratamento pelo processo foto-Fenton com concentração inicial de Fe^{2+} de 31 mg/L, na relação mássica COD: H_2O_2 de 1:5.

YANG, HU e ITO (1998) estudaram a degradação de piridina aplicando um processo foto-Fenton, cujos valores de eficiência foram muito semelhantes aos do presente trabalho em relação à redução de COD. Os autores utilizaram uma lâmpada de 25 W, com emissão máxima em 254 nm, como fonte de radiação UV. A concentração ótima de Fe^{2+} foi em torno de 45,6 mg/L, em pH 3,0 e teor de H_2O_2 de 1.100 mg/L e COD inicial de 250 mg/L. Nestas condições, foi possível obter 99 % de redução de COD após 150 minutos de reação.

5.4.5.1 Adição de peróxido de hidrogênio em etapas

Como observado no item anterior, no processo de foto-Fenton, o peróxido de hidrogênio foi consumido quase que totalmente nos primeiros 60 minutos de reação para ambas as relações mássicas COD: H_2O_2 . Deste modo, realizou-se um ensaio no qual a adição de peróxido de hidrogênio era realizada em etapas, com a intenção de verificar se haveria o aumento da eficiência de remoção de COD comparando-se com os resultados obtidos quando o oxidante era adicionado de uma só vez, no início do ensaio.

Para a realização deste experimento, procedeu-se conforme descrito no item 4.2.2. Os resultados obtidos são mostrados nas **Figuras 5.19a e b** e comparados com os resultados dos ensaios realizados anteriormente na concentração de 31 mg/L de Fe^{2+} onde o H_2O_2 foi adicionado uma única vez no começo da reação.

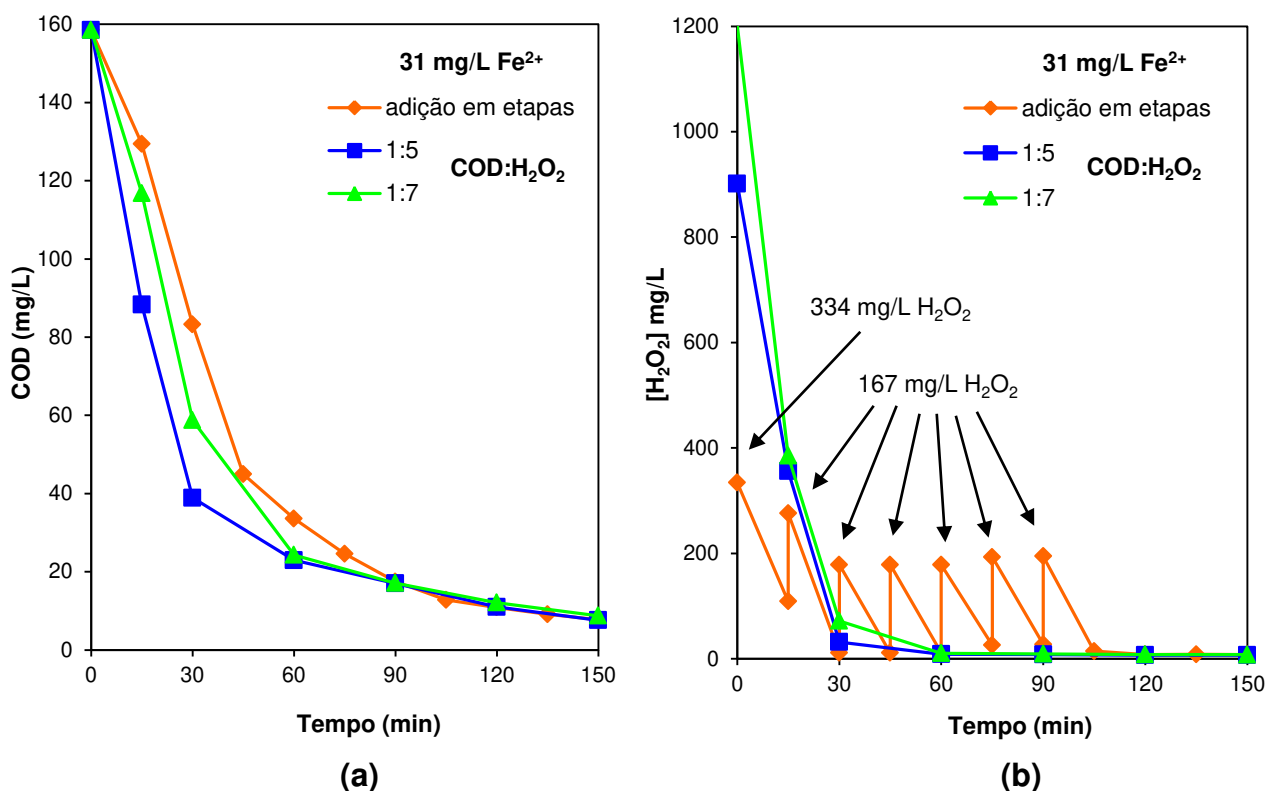


Figura 5.19. Monitoramento de COD (a) e consumo de peróxido de hidrogênio (b) comparando-se as duas relações mássicas $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:5 e 1:7) com o H_2O_2 sendo adicionado em múltiplas etapas. ($[\text{Fe}^{2+}] = 31 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} = 1.336 \text{ mg/L}$).

Observa-se que, até os primeiros 90 minutos de reação, a velocidade média de degradação dos compostos orgânicos foi um pouco menor nos diferentes intervalos de tempo quando comparada aos outros processos, onde todo o H_2O_2 foi adicionado uma única vez no começo do ensaio. Isso se deve principalmente pela menor concentração de peróxido de hidrogênio presente no começo da reação.

No entanto, após 90 minutos de ensaio, os valores de COD se igualam aos outros processos, alcançando o mesmo valor de eficiência (95 %) obtido pelo processo realizado com relações mássicas COD:H₂O₂ 1:5 e 1:7.

Desta forma, é possível concluir que o peróxido de hidrogênio adicionado em etapas, como realizado neste experimento, não proporcionou uma maior redução dos valores de COD, quando comparado aos outros processos onde houve adição de H₂O₂ uma única vez no começo do ensaio.

5.4.6 Análise e comparação dos processos

A comparação entre os processos foi realizada levando-se em consideração a redução dos valores de COD e o tempo total dos ensaios. Assim, como pode ser visto na **Figura 5.20**, foram comparadas as melhores condições alcançadas nos processos de fotólise (UV), peroxidação (H₂O₂), peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H₂O₂/UV), reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) e foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV).

Desta forma, analisando-se os resultados, pode-se concluir que, considerando o tempo total de ensaio de 210 minutos, os processos de peroxidação, fotólise e reagente de Fenton não apresentaram altas eficiências na degradação dos compostos orgânicos presentes na água ácida retificada. Na **Tabela 5.15** são apresentados os valores de eficiência obtidos para todos os processos estudados.

No entanto, o processo de fotólise, apesar de ter apresentado baixa redução dos valores de COD, foi o que se apresentou mais eficiente em relação aos parâmetros cor e turbidez, quando comparado aos processos de peroxidação e peroxidação assistida por radiação UV.

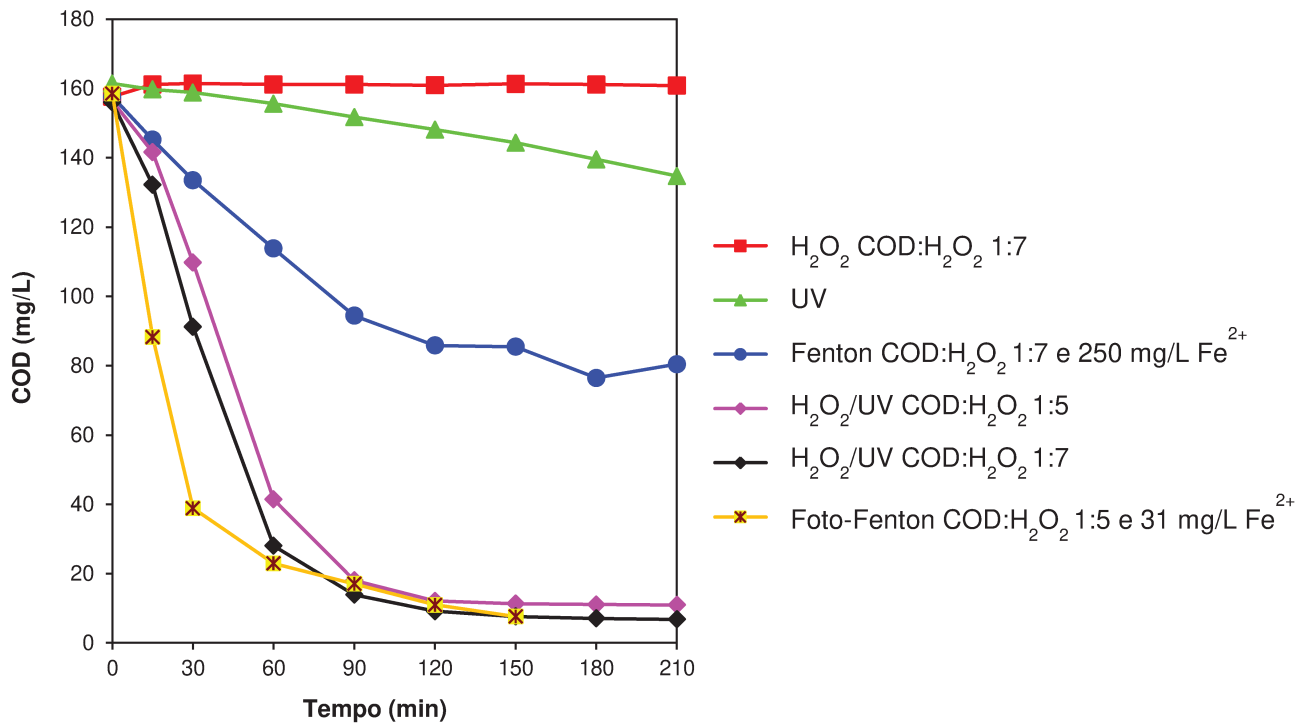


Figura 5.20. Variação dos valores de COD em função do tempo de ensaio para as melhores condições dos processos de tratamento estudados.

Tabela 5.15. Valores de eficiência de remoção de COD e DQO obtidos para as melhores condições dos processos estudados na degradação de compostos orgânicos presentes na água ácida retificada.

		Eficiência (%)					
Processo		H ₂ O ₂	UV	Fenton	H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /UV	Foto-Fenton
Relação COD: H ₂ O ₂		1:7	–	1:7	1:5	1:7	1:5
[Fe ²⁺] (mg/L)		–	–	250	–	–	31
Parâmetros	Unidades						
DQO	mg/L O ₂	n.d.	18	78	98	99	97
COD	mg/L	n.d.	16	49	93	95	95

n.d.: eficiência não detectada

Já os processos foto-mediados, ou seja, conjugados com radiação UV, foram aqueles que alcançaram os maiores valores de eficiência, que são: H₂O₂/UV e foto-Fenton.

O processo de foto-Fenton na relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5 e concentração inicial de Fe²⁺ na ordem de 31 mg/L, foi o que apresentou uma velocidade maior de degradação nos primeiros 30 minutos. Entretanto, em 60 minutos de ensaio, o valor de eficiência praticamente se iguala ao valor obtido no processo H₂O₂/UV na maior relação COD:H₂O₂ (1:7), ou seja, 85 e 82 % respectivamente.

Todavia, em 90 minutos de ensaio, os três processos alcançaram valores similares de eficiência na remoção de COD, sendo 89, 88 e 91 % para os processos foto-Fenton, H₂O₂/UV (COD:H₂O₂ 1:5) e H₂O₂/UV (COD:H₂O₂ 1:7), respectivamente.

Deste modo, se o aumento do tempo de detenção em 30 minutos for possível, a melhor opção de tratamento seria a aplicação do processo H₂O₂/UV na relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5. Esta afirmação é feita levando-se em consideração a economia de peróxido de hidrogênio quando comparado com o processo na relação 1:7, já que os valores de eficiência obtidos para os ambos os tratamentos são muito semelhantes.

Comparando-se os processos de peroxidação assistida com radiação UV e foto-Fenton, neste último processo, além da necessidade de ajuste de pH no início e no final da reação, a remoção do precipitado de hidróxido de ferro é essencial para que o efluente possa ser reutilizado, tornando-se mais um custo adicional. Ainda, os altos valores de condutividade elétrica obtidos no efluente tratado pelo processo foto-Fenton (em torno de 1.200 µS/cm), poderiam restringir o reuso deste efluente.

Ainda assim, mesmo levando-se em conta um tempo de reação de 120 minutos, o processo H₂O₂/UV (1:5) alcançaria 93 % de eficiência na remoção de COD, enquanto que os outros dois processos alcançariam 95 %, que são valores muito próximos, ainda mais quando ponderadas as considerações citadas acima.

Assim, visando o reuso de água ácida retificada, provavelmente, o melhor processo de tratamento a ser aplicado, dentre os estudados neste trabalho, seria a peroxidação assistida por radiação ultravioleta na relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5. Essa afirmação não pode ser conclusiva, pois, dependendo do reuso proposto, pode haver a necessidade de conjugação de outros processos de tratamento (físico-químicos ou biológicos) visando o atendimento dos limites recomendados. Esta possibilidade envolve, assim, uma análise de custos rigorosa para que o tratamento possa se tornar viável.

5.4.7 Proposta de reuso do efluente tratado por POA

Uma possibilidade de reuso da água ácida retificada tratada pelo processo de peroxidação assistida por radiação UV, seria como água de reposição nas torres de resfriamento, já que esta é responsável por 49 % da água captada na REPLAN.

A **Tabela 5.16** apresenta os valores dos parâmetros analisados no efluente bruto e tratado pelo processo H₂O₂/UV na relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5, comparando-se com os valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento encontrados na literatura.

Verifica-se que, tanto os valores de COD e DQO sofreram uma redução significativa quando comparados aos valores do efluente bruto, ou seja, 93 e 98 %, respectivamente, concluindo-se que o processo de peroxidação assistida por radiação UV se mostrou eficiente na redução destes parâmetros.

Já comparando-se os valores dos parâmetros analisados com os limites recomendados para água de reposição em torres de resfriamento, pode-se concluir que o único parâmetro que não se enquadra é o valor de turbidez, o qual se encontra muito acima do recomendado. Os demais, estão dentro da faixa recomendada pela literatura,

apesar de não haver informações sobre os valores recomendados para os parâmetros COD e cor.

Tabela 5.16. Caracterização da água ácida retificada antes e após tratamento pelo processo H₂O₂/UV na relação mássica COD:H₂O₂ 1:5 depois de 210 minutos de reação; e valores recomendados na água de reposição em torres de resfriamento (adaptado de Oenning e Pawlowsky, 2007).

Parâmetros	Unidades	Resultados		Limites recomendados na Água de Resfriamento
		Bruta	Tratada	
DQO	mg O ₂ /L	553	15	≤ 75 ⁽¹⁾
DBO	mg O ₂ /L	147	n.r.	≤ 30 ⁽²⁾
COD	mg/L	160,5	10,9	s.e.
CE	μS/cm	396	520	800 - 1200 ⁽³⁾
pH		9,5	8,2	6 – 9 ⁽²⁾
Turbidez	UT	30	29,8	≤ 3,0 ⁽⁴⁾
Cor Aparente	PtCo	624	428	s.e.

n.r.: análise não realizada

s.e.: sem especificação encontrada

Fonte: ⁽¹⁾ Metcalf & Eddy, 2003.

⁽²⁾ USEPA, 2004.

⁽³⁾ USEPA, 2004 cidade de San Francisco.

⁽⁴⁾ USEPA, 2004 estado do Texas.

Segundo a empresa Kurita (2011), altos valores de turbidez na água de reposição, podem aumentar a formação de *fouling*, que são aglomerados de microorganismos, principalmente em zonas de baixa velocidade, tornando-se um processo cíclico se não houver tratamento químico adequado.

Desta forma, para viabilizar o reuso da água ácida retificada tratada pelo processo H₂O₂/UV como água de reposição nas torres de resfriamento, seria necessária a realização de um pré tratamento visando a redução dos valores de turbidez. Isso poderia ser feito, por exemplo, por meio do processo físico de floculação.

No entanto, seria imprescindível um estudo mais detalhado e aprofundado para a seleção da técnica mais apropriada, além de uma avaliação econômica criteriosa e um monitoramento, a fim de evitar danos ao sistema de resfriamento.

6 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos na caracterização das águas de processo da REPLAN visando seu reuso, pode-se concluir que:

- a) Não foi possível propor reuso dos efluentes da dessalgação e das purgas das torres de resfriamento no processo de refino por apresentaram alto grau de contaminação. Para viabilizar sua reutilização seria imprescindível a adoção de tecnologias de tratamento complexas e de alto custo, já que as técnicas por processos biológicos poderiam ser ineficientes;
- b) A água ácida retificada, apesar de largamente reutilizada no processo de refino, apresenta um volume em excesso de cerca de 100 m³/h. Para seu reuso, no entanto, é necessário o emprego de técnicas de tratamento de modo a adequar a correta operação da unidade de tratamento de águas ácidas retificadas (U-690), ou então, outras tecnologias que aumentem sua qualidade, viabilizando seu reuso;
- c) As características dos efluentes da Braskem e das contralavagens da ultrafiltração se apresentaram compatíveis com o tratamento físico-químico adotado na ETA da REPLAN, podendo assim ser lançados na entrada de água bruta deste sistema;
- d) As águas provenientes de testes hidrostáticos e águas pluviais, devido a alta qualidade apresentada, poderiam ser injetadas no sistema de água bruta de combate à incêndio;

- e) Para os reusos propostos nas alíneas c) e d), seria necessário a desvinculação da produção de água potável pelo risco de não atendimento de alguns parâmetros impostos pela legislação. Para isso, uma alternativa seria a construção de uma ETA compacta destinada exclusivamente para a produção de água potável e abastecida a partir de tanques de água bruta já existentes.

Ainda, comparando-se os resultados obtidos dos parâmetros físico-químicos estudados na caracterização dos efluentes, pôde-se selecionar a água acida retificada como mais adequada para aplicação de POA. Desta forma, analisando-se os resultados dos ensaios de tratabilidade com este efluente foi possível notar que:

- f) O peróxido de hidrogênio, quando atuando sozinho, não se mostrou eficiente na oxidação dos compostos orgânicos em qualquer das concentrações estudadas;
- g) O processo físico de fotólise proporcionou redução de apenas 17 % do carbono orgânico presente na amostra, no entanto; alcançou 58 % de eficiência na redução da cor do efluente após 210 minutos de ensaio;
- h) Na aplicação do reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foram alcançadas eficiências de 47 e 49 % na redução do COD nas concentrações de 125 e 250 mg/L de Fe^{2+} , respectivamente, na relação mássica COD: H_2O_2 de 1:7 após o tempo total do ensaio (210 minutos). Entretanto, observou-se uma tendência de estabilização destes valores após 120 minutos de reação;
- i) O processo de peroxidação assistida por radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) se apresentou eficiente na remoção do COD nas relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:5, 1:6 e 1:7, atingindo eficiências de 93, 94 e 95 %, respectivamente, após o tempo de 150 minutos de ensaio;
- j) No processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) obteve-se redução de 95 % do COD com concentrações de 31 mg/L de Fe^{2+} e relação mássica COD: H_2O_2 de 1:5;
- k) Comparando-se os dois processos que obtiveram as maiores reduções de COD, ou seja, peroxidação assistida por radiação UV e foto-Fenton, o que se

mostrou mais adequado para o tratamento da água retificada, visando seu posterior reuso, foi o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, já que neste processo não é necessário ajuste de pH ou remoção de lodo;

- l) O efluente tratado pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ poderia ser reutilizado como água de reposição nas torres de resfriamento após tratamento para redução dos valores de turbidez.

7 REFERÊNCIAS

ÁGUA DE RESFRIAMENTO, por que mantê-la limpa? **Revista meio filtrante**, ano II ed. 6 Julho/Agosto/Setembro de 2003. Disponível em:
<http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=72&revista=n06>
Acesso em: 26/10/2010.

ALEBOYEH, A., ALEBOYEH, H., MOUSSA, Y. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. **Dyes and Pigments**, v. 57, p. 67–75, 2003.

ALNAIZY, R., AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 233-244, 2000.

ALVAREZ, D., GARRIDO, N., SANS, R., CARRERAS, I. Minimization-optimization of water use in the process of cleaning reactors and containers in a chemical industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 7, p. 781-787, 2004.

AMORIM, R.S. **Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: Caso REPLAN**. Dissertação. (Mestrado em Sistema de Gestão). Universidade Federal Fluminense, 2005.

ANA, MMA, PNUMA. **Geo Brasil, Recursos Hídricos**. Componente da série de relatórios sobre o Estado e perspectivas do Meio Ambiente no Brasil: Brasília, janeiro, 2007. Disponível em:
<http://www.ana.gov.br/acoesadministrativas/cdoc/Catalogo/2010/GEOBrasilResumoExecutivo_Portugues.pdf>. Acesso em: 05/12/2010.

ANA, MMA. **A implementação da cobrança pelo uso de recursos hídricos e agência de água das bacias dos rios Piracicaba Capivari e Jundiáí**, 2007B. Disponível em: <http://www.agenciadeaguapcj.org.br/download/Livro_Implement-Cobranca-PCJ.pdf>. Acesso em: 29/01/2011.

ANA, MMA. **Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil. Cadernos de recursos hídricos 2**, 2007A. Disponível em: <<http://www.larhbhi.ufsc.br/arquivos/Disponibilidade.e.Demandas.de.Recursos.Hidricos.no.Brasil...ANA.pdf>>. Acesso em: 30/01/2011.

ANDREADAKIS, A., GAVALAKI, E., MAMAI, D., TZIMAS, A. Wastewater reuse criteria in Greece. **Global Nest: the International Journal**, v. 5, n. 1, p. 9-14, 2003.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Esquemas de produção no refino do petróleo**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=7854&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1289418826750>>. Acesso em: 10/11/2010.

AQUINO, S.F., SILVA, S.Q., CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295-304, out/dez 2006.

APHA / AWWA / WEF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21^a ed. Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005.

ARANDA, E., MARCO-URREA, M., CAMINAL, G., ARIAS, M.E., GARCÍA-ROMERA, I., GUILLÉN, F. Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 181-186, 2010.

ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, 2002.

ARMSTRONG, T., SCOTT, B., TAYLOR, K., GARDNER, A. **Refining details: Notebook: Sour Water Stripping**. Today's refinery, June, 1996. Disponível em: <<http://www.insightengineers.com/articles/SourWaterStripping.pdf>>. Acesso em: 18/09/2010.

ASTM C1111. **Standard Test Method for Determining Elements in Waste Streams by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy**. American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM D1293. **Standard Test Methods for pH of Water**. American Society for Testing and Materials, 1999.

AY, F., KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 622-627, 2010.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 2093–2113, 2000.

BALANOSKY, E., HERRERA, F., LOPEZ, A., KIWI, J. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 582-596, 2000.

BHARGAVA, S.K., TARDIO, J., JANI, H., AKOLEKAR, D.B., FÖGER, K., HOANG, M. Catalytic wet air oxidation of industrial aqueous streams. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 11, p. 70-86, 2007.

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. CETESB, 1993.

BRASIL. **Lei 9.433 de 08 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, 1997.

BRITTO, J.M., RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n.1, p. 114-122, 2008.

CALGON CARBON OXIDATION TECHNOLOGIES. *The Advanced Oxidation Technologies Handbook*, 1996.

CARVALHO, J.H.S. **Conservação de água, Tratamento, Reuso e Reciclo de Efluentes em Refinaria de Petróleo**. Dissertação. (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

CAVICCHIOLI, A. GUTZ, I.G.R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo**, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>>. Acesso em: 28/01/2011.

CHEN, J.P., KIM, S.L., TING, Y.P. Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. **Journal of Membrane Science**, v. 219, p. 27-45, 2003.

COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 178-184, 2006.

COMITÊ PCJ. **Histórico da Bacia Hidrográfica**, 2011A. Disponível em: <<http://www.comitepcj.sp.gov.br/Paginas.php?CodPagina=2>>. Acesso em 21/01/2011.

COMITÊ PCJ. **Dia Mundial da Água: Consórcio PCJ há 20 anos lutando pela qualidade e quantidade das águas nas Bacias PCJ**, 2011B. Disponível em: <<http://www2.agua.org.br/noticias/55/dia-mundial-da-agua-consorcio-pcj-ha-20-anos-lutando-pela-qualidade-e-quantidade-das-aguas-nas-bacias-pcj.aspx>>. Acesso em: 23/01/11.

COMITÊ PCJ. **Plano de Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí para o quadriênio 2008-2011**, 2008. Disponível em: <www.agenciadeaguapcj.org.br/download/PB-2008-2011.pdf>. Acesso em: 26/01/2011.

COMITÊ PCJ, CETESB. **Plano de Bacias Hidrográfica 2004-2007 dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá**. 2006. Disponível em: <<http://www.agenciadeaguapcj.org.br>>. Acesso em: 28/01/2011.

COOPER, W.J., CRAMER, C.J., MARTIN, N.H., MEZYK, S.P., O'SHEA, K.E., VON SONNTAG, C. Free radical mechanisms for the treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) via Advanced Oxidation/Reductive Processes in aqueous solutions. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 1302-1345, 2009.

CRITTENDEN, J.C., HU, S., HAND, D.W., GREEN, S.A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, 1999.

CURRAN, L.M. Waste minimization practices in the petroleum refining industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 29, n. 2, p. 189-197, 1992.

DANESHVAR, N., RABBANI, M., MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M.A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of Cl Acid Red 27 (AR27). **Chemosphere**, v. 56, p. 895-900, 2004.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluentes têxtil por reagente Fenton modificado**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

DANTAS NETO, A.A., GURGEL, A. **Refino de petróleo e petroquímica**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf>. Acesso em 26/08/2009.

DE FEO, G., RIZZO, L., BELGIORNO, V., MERIC, S. Potential reuse of a leather tanning and an urban wastewater treatment plant effluent in Italy. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 28, n. 1/2, p. 100-114, 2006.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W.F., LITTER, M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, CYTED, 2001 (em espanhol).

EL-SALAM, M.M., EL-NAGGAR, H.M. In-plant control for water minimization and wastewater reuse: a case study in pasta plants of Alexandria Flour Mills and Bakeries Company, Egypt. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 1403-1412, 2010.

ESPLUGAS, S., CONTRERAS, S., OLLIS, D.F. Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: simple mechanistic models for the oxidation treatment. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 9, p. 967-974, September 2004.

ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

EXXALL, K., MARSALEK, J., SCHAEFER, K. A review of water reuse and recycling, with reference to Canadian practice and potential: 1. Incentives and implementation. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 39, n. 1, 1-12, 2004.

FARAH, C.R.T. **Conjugação de processos físico-químicos (UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; reagentes de Fenton; foto-Fenton) e biológico (lodos ativados) para tratamento de águas residuárias contendo formol**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

FIESP, CIESP. **Conservação e reuso de água. Manual de orientações para o setor industrial**, 2011. Disponível em: <www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/reuso.pdf>. Acesso em: 30/01/2011.

FIRJAN, Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. **Manual de conservação e reuso de água na indústria**. 2006. Disponível em: <www.siamfesp.org.br/novo/downloads/cartilha_reuso.pdf>. Acesso em 14/01/2011.

FRIEDRICH, L., ZANTA, C.L.P.S., MACHULECK Jr, A., QUINA, F.H. Interferência de íon Cobre (II) na degradação de fenol pela reação fenton. In: Encontro Nacional de Saneamento Básico e Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 14, 2010, Porto, Portugal. **Anais...** Lisboa: Associação Portuguesa de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010.

GALVÃO, S.A.O., MOTA, A.L.N., SILVA, D.N., MORAES, J.E.F., NASCIMENTO, C.A.O., CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**, v. 367, p. 42–49, 2006.

GANJIDOUST, H., AYATI B. Water and wastewater minimization plan in food industries. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 12, p. 361-365, 2002.

GHALY, M.Y., HÄRTEL, G., MAYER, R., HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v. 21, p. 41-47, 2001.

GHISI, E., OLIVEIRA, S.M. Potential for potable water savings by combining the use of rainwater and greywater in houses in southern Brazil. **Building and Environment**, v. 42, p. 1731-1742, 2007.

GILVAN JR. **Curso Prático & Objetivo Processamento Primário de Petróleo / Noções de Processo de Refino**. Disponível em: <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/processamento_primario.pdf>. Acesso em: 26/08/2009.

GIRES, A., GOUVELLO, B. Consequences to water suppliers of collecting rainwater on housing estates. **Water Science & Technology**, v. 60, n. 3, p. 543-553, 2009.

GONZÁLEZ, L.F., SARRIA, V., SÁNCHEZ, O.F. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative processes using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3493-3499, 2010.

GUIMARÃES, J.R., BARRETO, A.S. Photocatalytic Inactivation of *Clostridium perfringens* and Coliphages in Water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, p. 403-411, 2003.

GUIMARÃES, J.R., SANTOS, L.U., ASSALIN, M., FIGUEIREDO, R. F. Inativação de *Escherichia coli* por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea. **Revista DAE**, v. 184, p. 35-42, 2010.

HERNANDEZ, R., ZAPPI, M., COLUCCI, J., JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 33-50, 2002.

HESPANHOL, I. Um novo paradigma para a gestão de recursos hídricos. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, 2008.

HU, Q., ZHANG, C., WANG, Z., CHEN, Y., MAO, K., ZHANG, X., XIONG, Y., ZHU, M. Photodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 795-803, 2008.

HUANG, Y., HUANG, Y., TSAI, H., CHEN, H. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 699–704, 2010.

HWANG, K.H., PARK, J.K., KIM, T.O., SUH, J.C. **System for Treating Desalter Effluent Water**. LG CALTEX OIL CORPORATION. US Patent n. 5976366, 2 de nov. 1999.

ISMAIL, Z.Z., AL-HASHIMI, E.A. Assessing the recycling of industrial wastewater to replace fresh water in concrete mixes: application of polyvinyl acetate resin wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 197-203, 2011.

JAMBO, H.C.M. **Processo Eletroquímico para Conversão de Compostos de Enxofre em Águas Residuais Refinaria**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

KAMENEV, S., KALLAS, J., MUNTER, R., TRAPIDO, M. Chemical oxidation of biologically treated phenolic effluents. **Waste Management**, v. 15, n.3, p. 203-208, 1995.

KANG, Y.W., CHO, M., HWANG, K. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999.

KIM, I., YAMASHITA, N., TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1134–1140, 2009.

KITTIS, M., ADAMS, C.D., DAIGGER, G.T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. **Water Research**, v. 33. n. 11, p. 2561-2568, 1999.

KLAVARIOTI, M. MANTZAVINOS, D. KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, p. 402-417, 2009.

KURITA - Soluções em Engenharia de Tratamento de Água. SILVA, D.O., CARVALHO, A.R.P. **Conceitos Básicos de tratamento de água de resfriamento**. Disponível em: <[http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento de agua de Resfriamento.pdf](http://www.kurita.com.br/adm/download/Tratamento%20de%20agua%20de%20Resfriamento.pdf)>. Acesso em: 21/01/2011.

KYLEFORS, K., ECKE, H., LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 146, p. 153-169, 2003.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, p. 671-698, 1993.

LIAO, C., LU, M., YANG, Y., LU, I. UV-Catalyzed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater. **Environmental Engineering Science**, v. 17, n. 1, p. 9-18, 2000.

LIU, B., LIU, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. **Science of the Total Environment**, v. 320, p. 269–274, 2004.

MACIEL, R., SANT'ANNA Jr., G.L., DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, p. 711-719, 2004.

MAHVI, A.H., MALEKI, A., ALIMOHAMADI, M., GHASRI, A. Photo-oxidation of phenol in aqueous solution: Toxicity of intermediates. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 79-82, 2007.

MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Dissertação. (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2001.

MARTINS, R.C., ROSSI, A.F., QUINTA-FERREIRA, R.M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 716–721, 2010.

MATER, L., ROSA, E.V.C., BERTO, J., CORRÊA, A.X.R., SCHWINGEL P.R., RADETSKI, C.M. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 379-386, 2007.

MATIJASEVIC, L., DEJANOVIC, I., SPOJA, D. A water network optimization using MATLAB – A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1362-1367, 2010.

MELO, S.A.S., TROVÓ, A.G., BAUTITZ, I.R., NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MICARONI, R.C.C.M., BUENO, M.I.M.S., JARDIM, W.F. Degradation of acetonitrile residues using oxidation processes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 509-513, 2004.

MICÓ, M.M., CHOURDAKI, S., BACARDIT, J., SANS, C. Comparison between ozonation and photo-Fenton processes for pesticide methomyl removal in advanced greenhouses. **Ozone: Science & Engineering**, v. 32, p. 259–264, 2010.

MIERZWA, J.C. **O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria. Estudo de caso da KODAK brasileira**. Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, 2002.

MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., SILVA, M.C., RODRIGUES, L.D.B. Estudo para avaliação do potencial de reuso e aproveitamento da água de chuva em indústria. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 30, 2006, Punta del Este, Uruguai. **Anais...** São Paulo: Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006.

MIERZWA, J.C., SILVA, M.C.C., RODRIGUES, L.D.B., HESPANHOL, I. Tratamento de Água para Abastecimento Público por Ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos de implantação e operação com os Sistemas Convencional e Convencional com Carvão Ativado. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78-87, jan/mar 2008.

MILLIOLI, V.S., FREIRE, D.D.C., CAMMAROTA, M.C. Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill. **Journal of Hazardous Materials**, v. B103, p. 79-91, 2003.

MOMANI, F.A., SHAWAQFEH, A.T., AL-ZOUBI, H. Comparison of different treatment alternatives for removal of pesticide from water solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, p. 529–535, 2010.

MORAES, J.E.F., QUINA, F.H., NASCIMENTO, C.A.O., SILVA, D.N., CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 1183-1187, 2004.

MOTA, A.L.N., ALBUQUERQUE, L.F., BELTRAME, L.T.C., CHIAVONE-FILHO, O., MACHULEK JR. A., NASCIMENTO, C.A.O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 3, p. 122-142, 2008.

MOUAMFON, M.V.N., LI, W., LU, S., QIU, Z., CHEN, N., LIN, K. Photodegradation of sulphamethoxazole under UV-light irradiation at 254 nm. **Environmental Technology**, v. 31, n. 5, p. 489–494, 2010.

NEMEROW, N.L. **Theories and practices of industrial waste treatment**. New York: Addison Wesley Publishing Company, 1963.

NOGUEIRA, D. M. **Balço hídrico na refinaria de Paulínia e alternativas para reuso de água: construção de uma ferramenta auxiliar para o gerenciamento dos recursos hídricos**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, 2007.

NOGUEIRA, D.M., MENDES, C.G.N. Water Balance in a Refinery and Water Reuse Options: Building an Auxiliary Tool for Water Resources Management. **Water Practice & Technology**, v. 5, n. 2, 2010.

NOGUEIRA, R.F.P., GUIMARÃES, J.R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R.F.P., OLIVEIRA, M.C., PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R., OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOLDE, E. Possibilities of rainwater utilisation in densely populated areas including precipitation runoffs from traffic surfaces. **Desalination**, v. 215, p. 1-11, 2007.

NOROUZBAHARI, S., ROOSTAAZAD, R., HESAMPOUR, M. Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process. **Desalination**, v. 238, p. 174-182, 2009.

OENNING JR., A., PAWLOWSKY, U. Avaliação de tecnologias avançadas para o reuso de água em indústria metal-mecânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 305-316, jul/set 2007.

OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, M., NICOLATO, R. Process simulation for water consumption minimization in pulp Mill. **Latin American Applied Research**, v. 40, p. 81-90, 2010.

OLIVEROS, E., LEGRINI, O., HOHL, M., MÜLLER, T., BRAUN, A.M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chemical Engineering and Processing**, v. 36, p. 397-405, 1997.

PEREIRA FILHO, J.S. **Análise de efeitos de Teste Hidrostático em Vaso de Pressão**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p. 2703-2710, 2002.

PETROBRAS, UNICAMP. **Estudos dos Sistemas de Drenagem da REPLAN: 6º Relatório Trimestral**. 26 de Maio de 2008A.

PETROBRAS, UNICAMP. **Estudos dos Sistemas de Drenagem da REPLAN: 8º Relatório Trimestral**. 11 de Novembro de 2008B.

PETROBRAS, UNICAMP. **PRUA – Programa de Redução do Uso de Água, Diagnóstico atual do Uso da Água, Geração de Efluentes, Balanço Hídrico e Medidas Preventivas já adotadas: 1º Relatório Trimestral**. 30 de Junho de 2009A.

PETROBRAS, UNICAMP. **PRUA – Programa de Redução do Uso de Água: 2º Relatório Trimestral**. 30 de setembro de 2009B.

PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E. MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton Reaction and related Chemistry. **Critical reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PHILIPPI JR, A., MARTINS, G. Águas de abastecimento. In: PHILIPPI JR, A. **Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável**. Barueri: Manole, p. 117-180, 2004.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, 2003.

POLIBRASIL RESINAS. **Processos de Produção de Nossas Controladas**. Disponível em:
<<http://www.infoinvest.com.br/modulos/doc.asp?arquivo=01926040.WAN&doc=ian480.doc>>. Acesso em 15/02/2010.

POYATOS, J.M., MUÑO, M.M., ALMECIJA, M.C., TORRES, J.C. HONTORIA, E., OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollut**, vol. 205, p.187-204, 2010.

PRASAD, J., TARDIO, J., JANI, H., BHARGAVA, S.K., AKOLEKAR, D.B., GROCCOTT, S.C. Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of stripped sour water produces during oil shale refining. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 589-594, 2007.

RAVERA, M., MUSSO, D., GOSETTI, F., CASSINO, C., GAMALERO, E., OSELLA, D. Oxidative degradation of 1,5-naphthalenedisulfonic acid in aqueous solutions by UV-photolysis in the absence and presence of H₂O₂. **Chemosphere**, v. 79, p. 144-148, 2010.

REBOUÇAS, A. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A., BRAGA, B., TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 2 ed. revisada e ampliada, São Paulo: Escrituras, p. 1-36, 2002.

ROCHA, R.S., BEATI, A.G.F., OLIVEIRA, J.G., LANZA, M.R.V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/Fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 354-358, 2009.

RODRIGUEZ, C., BUYNDER, P.V., LUGG, R., BLAIR, P., DEVINE, B., COOK, A., WEINSTEIN, P. Indirect potable reuse: a sustainable water supply alternative. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 6, p. 1174-1209, 2009.

RODRÍGUEZ, M., KIRCHNER, A., CONTRERAS, S., CHAMARRO, E., ESPLUGAS, S. Influence of H₂O₂ and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, p. 123–127, 2000.

ROJAS, M.R., PÉREZ, F., WHITLEY, D., ARNOLD, R.G., SÁEZ, A.E. Modeling of advanced oxidation of trace organic contaminants by hydrogen peroxide photolysis and Fenton's reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 11331-11343, 2010.

ROZAS, O., CONTRERAS, D., MONDACA, M.A., PÉREZ-MOYA, M., MANSILLA, H.D. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 1025–1030, 2010.

SÃO PAULO. **Lei 7.633 de 30 de dezembro de 1991**. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, 1991.

SARITHA, P., APARNA, C., HIMABINDU, V., ANJANEYULU, Y. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 609-614, 2007.

SHIKLOMANOV, I. A. **Summary of the monograph “World Water Resources at the beginning of the 21st century”**. Prepared in the framework of IHP UNESCO World Water Resources at the beginning of the 21st century. St. Petersburg: State Hydrological Institute (SHI), 417 p. 1999. Disponível em: <<http://webworld.unesco.org/water/ihp/db/shiklomanov/>>. Acesso em: 05/02/2011.

SILVA, C.R., MANIERO, M.G., RATH, S., GUIMARÃES, J.R. Antibacterial activity inhibition after the degradation of Flumequine by UV/H₂O₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 14, n.1, p. 106-114, 2011.

SILVA, T.C.F., SILVA, C.M., REIS, C., BELLATO, C.R., LUCIA, L.A. Application of photo-oxidative processes for the remediation of bleached Kraft pulp effluent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 11214-11220, 2010.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 3 ed. rev and expanded. New York: Marcel Dekker, 1999.

STEFAN, M.I., HOY, A.R., BOLTON, J.R. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 2382-2390, 1996.

STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E.M., BEHREND, P., JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 2167-2172, 2002.

TANG, W.Z. **Physicochemical Treatment of Hazardous Waste**. CRC Press, 2003.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. **Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos**. Caderno Temático vol. 3. UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. Agosto, 2004.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Estudo comparativo entre diferentes processos oxidativos avançados na oxidação de fenol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2001

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., LEAL, E.S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.

THOMAS, J.-S., POL, J. L., GILLET, S., PHAN, L. SIRRUS: evaluation software of the technical and economic profitability of rainwater on an industrial site. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 6, p. 71-76, 2002.

UJANG, Z., WONG, C.L., MANAN, Z.A. Industrial wastewater minimization using water pinch analysis: a case study on an old textile plant. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 11-12, p. 77-84, 2002.

US Peroxide. **BOD/COD Removal**. Disponível em: <www.h2o2.com>. Acesso em: 12/09/2010A.

US Peroxide. **High strenght wastewater pretreatment**. Disponível em: <www.h2o2.com>. Acesso em: 12/09/2010B.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Alternative disinfectants and oxidants – Guidance Manual**. Washington D.C., Abril, 1999.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Handbook - Advanced Photochemical Oxidation Processes**. Washington, DC. Dezembro, 1998.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Petroleum Refining**. Washington D.C., Abril, 1974. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: 04 de Janeiro de 2011.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Guidelines for water reuse**. Washington D.C., 2004. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: 29/09/2010.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Profile of the Petroleum Refining Industry**. Washington D.C: Office of Compliance Sector Notebook Project, September, 1995. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: 01/03/2009.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Waste Minimization for Selected Residuals in the Petroleum Refining Industry**, Washington D.C., 1996.

VANELLI, C.A. **Conservação de água em refinaria de petróleo: o caso da REVAP**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia da Energia). Universidade Federal de Itajubá, 2004.

VOGEL, F., HARF, J., HUG, A., VON ROHR, P.R., The mean oxidation number of carbon (MOC) – A useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, Pergamon, v. 34, n. 10, p. 2689-2701, 2000.

WHO, World Health Organization. **Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards: Report of a WHO Meeting of Experts**. WHO Technical Report Series n. 517, Geneva, 1973. Disponível em: <[http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO TRS 517.pdf](http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_517.pdf)>. Acesso em: 31/01/2011.

WONG, J.M., HUNG, Y. **Treatment of Oilfield and Refinery Wastes**. In: Waste Treatment in the Process Industries. CRC Press, 2006.

WWAP, World Water Assessment Programme. **Water in a changing world**. The United Nations World Water Development Report 3: UNESCO, 2009. Disponível em: <<http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr/wwdr3/>>. Acesso em: 28/12/2010.

WWAP, World Water Assessment Programme. **Water for people, water for life**. UN World Water Development Report: UNESCO, 2003. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556e.pdf>>. Acesso em 04/01/2011.

YANG, M., HU, J., ITO, K. Characteristics of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oxidization process. **Environmental Technology**, v. 19, p. 183-191, 1998.

YOKOGAWA CORPORATION OF AMERICA. **Application Note: Sour Water**. 2008. Disponível em: <http://www.yokogawa.com/us/is/downloads/pdf/analytical/APPNOTES/PH_A_008.pdf>. Acesso em: 02/09/2010.

ZANG, Y., PAGILLA, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, p. 36-44, 2010.

ZENG, H., ZHANG, J., YE, C. Comparison of an ultrafiltration membrane fed with raw seawater, coagulated seawater and cooling tower blowdown. **Desalination**, v. 244, p. 199-207, 2007.

ZHANG, J., CHEN, L., ZENG, H., YAN, X., SONG, X., YANG, H., YE, C. Pilot testing of outside-in MF and UF modules used for cooling tower blowdown pretreatment of power plants. **Desalination**, v. 214, p. 287-298, 2007.

ZHANG, Y., GRANT, A., SHARMA, A., CHEN, D., CHEN, L. Assessment of rainwater use and greywater reuse in high-rise buildings in a brownfield site. **Water Science & Technology**, v. 60, n. 3, p.575-581, 2009.

ZVER, L.Z., GLAVIC, P. Water minimization in process industries: case study in beet sugar. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 43, n. 2, p. 133-145, 2005.