

Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

# Tratamento Terciário de Efluentes de Refinaria de Petróleo com Carvão Ativado em Pó Visando Seu Reúso

Gabriel de Oliveira Lima

2015

# TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ VISANDO SEU REÚSO

Gabriel de Oliveira Lima

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro

Outubro

2015

TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO COM  
CARVÃO ATIVADO EM PÓ VISANDO SEU REÚSO

Gabriel de Oliveira Lima

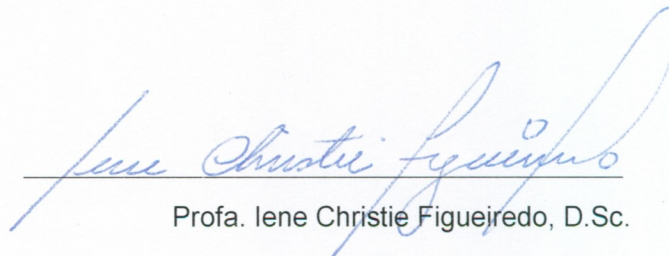
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO AMBIENTAL.

Examinado por:



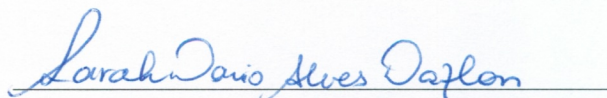
Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Orientadora



Profa. Iene Christie Figueiredo, D.Sc.

Escola Politécnica, UFRJ



Sarah Dario Alves Daflon, M.Sc

TPQBq/Escola de Química, UFRJ

Lima, Gabriel de Oliveira

Tratamento Terciário de Efluentes de Refinaria de Petróleo com Carvão Ativado em Pó Visando Seu Reuso/Gabriel de Oliveira Lima. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental, 2015.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental, 2015.

Referências Bibliográficas: p.

1.Tratamento de Efluentes 2.Carvão Ativado 3.Reúso de efluentes 4. Refinarias de Petróleo I. Oliveira Lima, Gabriel. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Ambiental. III. Título.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho ao meu avô, José Eduardo.*

*Obrigado por todo o carinho, todos os conselhos e ensinamentos que você pôde passar para mim. Uma pessoa que sempre me incentivou nos meus estudos, durante toda a minha formação. Fica esta minha simples homenagem ao meu querido vovô Zé.*



#### Agradecimento à ANP/FINEP/MCT

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Gostaria de agradecer ao Programa de Recursos Humanos da ANP, PRH-41, que me propiciou uma formação complementar em Engenharia Ambiental na Indústria do Petróleo, Gás, e Biocombustíveis na área de Ecologia Industrial, e em especial a professora Cláudia Morgado pela oportunidade, apoio e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a minha família por todo apoio, carinho e suporte que me deram durante toda a minha vida, especialmente durante meu período na faculdade.

A toda a equipe do PRH 41 que muito me ajudou na minha formação e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal do LABTARE, em especial a professora Juacyara, Jarina Couto e a todos os amigos lá presente que muito me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao toda a equipe do DRHIMA que desde o início da minha faculdade me motivaram a ficar no curso em que estou me graduando, mostrando sempre as belezas e dificuldades que poderia encontrar durante a minha futura carreira. Um agradecimento especial as minhas “duas” coordenadoras de curso: Iene Figueiredo e Heloísa Firmo.

Aos professores da Escola de Química que complementaram a minha formação acadêmica e profissional.

Aos meus amigos que não necessariamente estiveram comigo na faculdade, mas me acompanharam durante toda a minha formação.

A turma da Engenharia Ambiental que ingressou em 2010, num período um pouco conturbado, mas sempre levando o curso com muita vontade, alegria e determinação.

Ao pessoal do BD (baixo D), que sempre foi fundamental nos momentos de descontração entre uma aula e outra, assim como nos momentos de estudo na véspera das provas.

Aos meus colegas de trabalho da Draxos, Sustentech e da ECP, por todo o apoio incentivo, disponibilidade de tempo, bibliografias etc. As experiências no mercado de trabalho também muito me ajudaram a desenvolver este projeto com um olhar mais criterioso, interdisciplinar e sistêmico.

A UFRJ, pois mesmo com os problemas e as dificuldades, se apresenta como uma instituição que sempre buscou a integração entre todos os alunos e a sociedade, assim como a busca pela excelência na educação e na formação de cidadãos mais críticos e mais preparados para ingressarem na sociedade.

**Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.**

Tratamento Terciário de Efluentes de Refinaria de Petróleo com Carvão Ativado em Pó Visando Seu Reúso

Gabriel de Oliveira Lima

Outubro/2015

Orientadora: Profa. Juacyara Carbonelli Campos

Curso: Engenharia Ambiental

Atualmente, a sociedade enfrenta um grande estresse em relação à utilização dos recursos hídricos, dentre inúmeras utilidades. Os problemas relacionados à baixa qualidade e quantidade já podem ser percebidos por grande parte da população mundial, inclusive pela sociedade brasileira. Atualmente, o reúso de efluentes mostra-se como uma boa alternativa para minimizar esta demanda de recursos hídricos e os aspectos ambientais gerados no corpo d'água. Este trabalho tem como objetivo avaliar o tratamento terciário com carvão ativado em pó (CAP) para efluentes de refinaria de petróleo, tendo como principais metas: a remoção de material orgânico residual e o polimento final do efluente para reúso na indústria. O tratamento terciário com CAP ocorre posteriormente às etapas de tratamento biológico (já implementadas na refinaria de estudo), condicionando o efluente tratado para que seja submetido ao sistema de Eletrodíálise Reversa (EDR) gerando água dessanilizada para reúso. Foram avaliados dois tipos de carvão, um de marca nacional (Carbomafra) e o outro internacional (Norit). Em relação ao tempo de equilíbrio de adsorção, foi determinado que em 15 minutos o sistema de adsorção dos carvões atinge o equilíbrio. Em relação à remoção de poluentes, o carvão da marca Norit se mostrou muito mais eficiente, adequando o efluente tratado para o processo de EDR e também para o uso direto em torres de resfriamento, obtendo-se efluente tratado com < 20mg/L de DQO, <10mg/L de COT e valores < 0,15 de absorvância a 254nm.



**Abstract of Undergraduated Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.**

Tertiary Treatment Oil Refinery Wastewater with Activated Carbon Powder Aiming Reuse.

Gabriel de Oliveira Lima

October/2015

Advisor: Profa. Juacyara Carbonelli Campos

Course: Environmental Engineering

Currently, the society faces a major stress on the use of water resources, among many utilities. Much of the world's population, including the Brazilian society, can already perceive low-quality and quantity problems. Currently, the reuse of wastewater turns to be as a good alternative to minimize this demand of water and environmental aspects generated in the waterbody. This study aims to assess the tertiary treatment with powdered activated carbon (PAC) for oil refinery wastewater presenting the main goals: the removal of residual organic material and final polishing of effluent for reuse in the industry. The tertiary treatment with PAC occurs after the biological treatment (already implemented in the refinery), conditioning the treated effluent is submitted Electrodeionization Reversal (EDR) to generate desalinated water for reuse. It was evaluated two types of carbon, a national brand (Carbomafra) and an international brand (Norit). Regarding to the adsorption equilibrium time, it was determined that in 15 minutes the carbon adsorption system reaches equilibrium. In relation to the removal of pollutants, carbon Norit ~~mark~~ has proved to be much more effective, adapting the treated effluent to the EDR process and also for direct use in cooling towers to obtain treated effluent with <20mg/L of COD , <10mg/L of TOC and absorbance at 254nm values <0.15.

# Sumário

1. Introdução.....	10
1.1 Objetivo Geral .....	13
1.2 Objetivos Específicos .....	13
2. Revisão Bibliográfica .....	14
2.1 Indústria de petróleo.....	14
2.1.1 Consumo de água em refinarias .....	16
2.1.2 Refino de Petróleo e Efluentes Gerados .....	17
2.1.3 Tratamentos de efluentes em Refinaria de Petróleo .....	19
2.2 Reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras.....	23
2.3 O Carvão Ativado .....	26
2.3.1 Processo de Adsorção .....	28
2.3.2 Propriedades do Carvão Ativado .....	29
2.3.3 Isotermas de Adsorção .....	31
2.3.4 Estudos Desenvolvidos com Carvões Ativados .....	36
3. Materiais e Métodos.....	41
3.1 Efluente Utilizado e a Conservação das Amostras .....	41
3.1.1 Preservação do Efluente Biotratado.....	42
3.2 Etapas do Estudo .....	43
3.2.1 Avaliação dos CAP´s .....	43
3.2.2 Avaliação do tempo de equilíbrio .....	44
3.2.3 Avaliação da concentração ótima de CAP .....	46
3.2.4 Avaliação da adsorção por meio de isotermas .....	46
3.2.5 Ensaio de Adsorção nas condições Ótimas .....	47
3.2.5.1 Fracionamento do efluente por processo de separação por membranas .....	47
4. Resultados e Discussão.....	50
4.1 Caracterizações do Efluente.....	50
4.2 Avaliação da Preservação do Biotratado .....	51
4.3 Avaliação do Tempo de Equilíbrio .....	53
4.4 Avaliação da Concentração de CAP.....	55
4.5 Isoterma de Adsorção .....	59
4.6 Fracionamento do Efluente Tratado com CAP .....	60
4.7 Caracterização do Efluente Tratado .....	63
5. Conclusões e Sugestões .....	65
6. Referências.....	66
7. Apêndice.....	72

# 1. Introdução

Atualmente, não há dúvidas relacionadas ao intenso estresse hídrico que vive nosso planeta, classificado atualmente como o insumo do século, a água é um bem necessário para o avanço industrial e também para manutenção da vida no planeta (SOUZA,2010)

De toda a água presente no planeta (1.380.000 km<sup>3</sup>), 97,5% é água salgada e apenas 2,5% água doce. Dentre a totalidade da água doce disponível (37.000 km<sup>3</sup>), 68,90% se encontra na forma de calotas polares (28.564 km<sup>3</sup>), 29,90% se apresenta como água subterrânea (8.288 km<sup>3</sup>), 0,35% se encontra em lagos e pântanos (128km<sup>3</sup>), 0,04% na forma de vapor na atmosfera (16km<sup>3</sup>) e apenas 0,01% encontra-se nos rios (4km<sup>3</sup>) (ONU,2013).

Mesmo com tantas inovações tecnológicas e uso de diversas fontes e insumos para o uso industrial e para o abastecimento humano, a água é o bem de maior valor para vida humana e para o funcionamento das indústrias e produção de alimentos, já a séculos atrás. Apesar da grande dificuldade de gerir essa fonte de forma igualitária e eficiente, preservá-la é uma garantia à sobrevivência e, por isso, um dos grandes desafios do desenvolvimento humano é superar a crise da água. A Figura 1.1 ilustra a relação percentual da água doce no planeta, em 2013 e ainda ressalta a percentagem de valor que a água se encontra a água para captação direta (rios, lagos, reservatórios e água subterrânea)

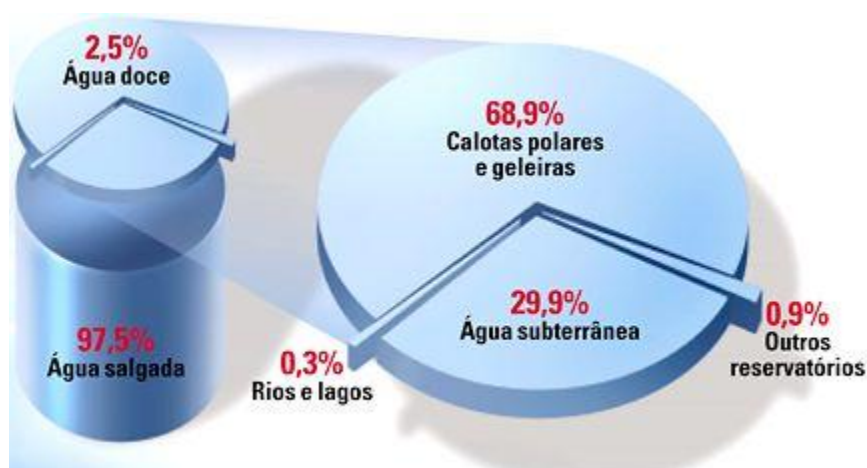


Figura 1.1: Distribuição percentual de água doce no planeta (ONU,2013)

Diversas soluções vêm sendo estudadas para reduzir o desperdício da água. Campanhas de conscientização, leis mais restritivas, mudanças nos processos de produção para melhorias de lançamento de efluentes ao meio ambiente, reciclagem e reutilização da água, entre outras.

De acordo com as últimas pesquisas realizadas pela Agência Nacional de Águas (ANA) em 2013, os setores que mais consomem água são os setores de irrigação, responsável por 72% do consumo de água do país, o setor urbano com 9% da demanda e o setor industrial, responsável por 7% da captação de água do país dos 1161,5 m<sup>3</sup>/s totais de água consumida, como ilustra a Figura 1.2 (ANA, 2013).



**Figura 1.2: Captação de água no Brasil relacionado aos setores (ANA,2013)**

O setor industrial apresenta um grande impacto negativo ao meio ambiente, devido às diversas pressões externas a favor de uma melhor qualidade ambiental e uma cobrança por maiores responsabilidades com o meio ambiente. O mesmo vem se mostrando cada vez mais preocupado com o controle de seus processos e regulamentação dos resíduos gerados. Devido às necessidades de redução dos insumos, em especial a demanda de recursos hídricos no setor industrial boas práticas de gestão e uso mais eficiente da água e de seus efluentes tratados vem sendo adotadas, visando outras aplicações industriais. (MACHADO,2008)

O processamento do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos nos quais as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, as quais provocam danos ao meio ambiente. As águas residuais petrolíferas contêm diversos contaminantes como hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados e fenóis (GULYAS e REICH, 1995).

Estes compostos podem não ser totalmente removidos por tratamentos biológicos, permanecendo no efluente. Deve-se então buscar formas de reduzir a concentração destas substâncias tóxicas recalcitrantes nos efluentes da indústria de petróleo. Na última década, pesquisas voltadas para os tratamentos de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados para que o reúso da água pudesse ser realizado. (JOU e HUANG, 2003).

A indústria petrolífera utiliza grandes volumes de água e, conseqüentemente, produz uma grande quantidade de águas residuárias que possivelmente podem ser reutilizadas em processos cujas exigências de água de alta qualidade não são tão rigorosas. O volume gerado e a composição de um efluente de refinaria dependem do tipo de óleo a ser processado, das unidades do processo de refino e do modo operacional de cada unidade. Essa atividade gera entre 0,40 e 1,60 m<sup>3</sup> de efluente para cada metro cúbico de óleo refinado (SOUZA, 2010)

Como durante o refino há o contato direto da água com o óleo, os efluentes resultantes gerados podem estar muito contaminados e o lançamento direto ao meio ambiente pode ocasionar graves impactos econômicos e ambientais (PIRAS, 2000).

Devido ao grande consumo de água nas refinarias de petróleo, o reúso é o grande objetivo para a diminuição deste consumo. Para ser reutilizado, o efluente de quaisquer das operações da refinaria sofrerá um tratamento para remoção de contaminantes, para que atinja um nível de contaminantes permissível ao seu destino para a entrada em outro processo. Com o reúso, além da diminuição do consumo primário de água a diminuição de efluente ocorrerá simultaneamente, evitando o descarte e acúmulo de poluentes nos corpos hídricos (COUTO, 2014).

A Petrobras, maior estatal de petróleo do país, atualmente encontra-se com vários projetos em fase de implantação. A descoberta do pré-sal abriu novos horizontes e os estudos na área têm gerado fundos de investimento e possibilidades de inovação. A reutilização da água em suas refinarias tem sido uma meta e vem se mostrando uma alternativa cada vez mais promissora. Além do que, para a empresa, o reúso final e o uso sustentável dos recursos hídricos faz parte da diretriz de Responsabilidade Sócio – Ambiental da companhia, tendo como meta excelência em meio ambiente. (PETROBRAS, 2007)

Muitas das refinarias do país vem buscando assimilar tratamentos avançados de efluentes para fins de reúso. Algumas refinarias possuem uma estação de tratamento de despejos industriais e uma planta de estudos em escala piloto, que incluem processos biológicos, processos com membranas e adsorção em carvão ativado. (PETROBRAS, 2010)

Existem diversos parâmetros de qualidade que podem ser utilizados para identificação e possível aplicação de reúso na indústria de refino. A concentração de sais dissolvidos totais (SDT) é o mais requisitado na remoção do efluente, por ser um padrão restritivo para uso de água nas diversas aplicações industriais (MACHADO, 2008).

As técnicas de tratamento para a retirada de sais têm diversas exigências de limites de poluentes orgânicos e inorgânicos, a necessidade da remoção destes poluentes ocorre para que o efluente não venha danificar o equipamento de dessalinização.

## **1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar adsorção em carvão ativado como processo de pré-tratamento de efluente de refinaria biotratado para dessalinização em Eletrodialise Reversa.

## **1.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar o tempo de equilíbrio e a capacidade de adsorção dos carvões ativados segundo parâmetros de DQO, COD e Absorbância a 254nm
- Avaliar as concentrações de carvão ativado em pó em ensaios de adsorção que promovem melhores resultados de remoção de COD, Abs, e DQO
- Definir o melhor modelo da isoterma de adsorção dos carvões estudados.
- Avaliar as faixas de massa molar da matéria orgânica removida por adsorção através de fracionamento por membranas.
- Avaliar se o efluente tratado pelo CAP estará apto para a entrada do processo de dessalinização em sistemas de EDR.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Indústria de petróleo

A indústria de petróleo engloba vários segmentos, desde a retirada do óleo cru dos poços de perfuração até as etapas de beneficiamento do óleo, para que o mesmo possa ser comercializado. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012), o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de carbono e hidrogênio e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre e contaminantes.

O petróleo em seu estado bruto possui raras aplicações sendo empregado quase que exclusivamente como óleo combustível. No entanto, o seu refino possibilita a obtenção dos diversos produtos com alto valor agregado, tais como: gasolina, óleo diesel, parafina, óleo lubrificante, querosene, plásticos, tecidos, borrachas, tintas, inseticidas, fertilizantes e até medicamentos (MARIANO, 2001)

As características do óleo extraído variam muito de região para região, devido principalmente pelo fato do petróleo ser originado através do aprisionamento de material orgânico sob pressão durante um determinado período geológico, sendo assim, suas características químicas não são muito similares. O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados (MARIANO,2001).

O processo de refino varia conforme as características do óleo bruto, mudando assim as etapas de beneficiamento nas refinarias. Nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo. Também não existe uma técnica única de refino que seja aplicável a qualquer tipo de óleo bruto (MARIANO, 2001).

Os processos de separação apresentam uma natureza física, com alterações de temperatura e/ou pressão ou com o uso de solventes para realizar a separação de fases (MARIANO, 2001).

Uma refinaria pode conter processos de separação e de conversão, sendo que as principais operações dessa natureza que são encontradas em uma refinaria são: dessalinização, destilação atmosférica, destilação a vácuo, desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação e desoleificação (MARIANO, 2001).

Os processos de separação fracionam o óleo cru, enquanto os processos de conversão tais como; Craqueamento Térmico, Visco - redução, Coqueamento, Craqueamento Catalítico, Hidrocraqueamento Catalítico, Hidrotratamento/ Hidroprocessamento, alquilação, isomerização, polimerização, reforma Catalítica e tratamentos Químico, promovem o beneficiamento químico do óleo processado.

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

O parque de refino brasileiro possui 16 unidades de beneficiamento nacionais que somam uma capacidade de de 332,7 mil m<sup>3</sup>/dia. Destas refinarias, 12 pertencem a Petrobras e são responsáveis por 98,1 % da capacidade total de refino do país (ANP, 2011). A Tabela 2.1 ilustra as refinarias brasileiras e suas respectivas capacidades de refino.

**Tabela 2.1: Capacidades de refino das refinarias brasileiras em 2010 (Adaptado da ANP, 2011)**

Refinaria (Município/UF)	Início de Operação	Capacidade de Refino (m <sup>3</sup> /dia)
REPLAN - Refinaria de Paulínia (Paulínia/SP)	1972	66000
RLAM - Refinaria Landulpho Alves (São Francisco do Conde/BA)	1950	44500
REVAP - Refinaria Henrique Lage (São José dos Campos/SP)	1980	40000
REDUC - Refinaria Duque de Caxias (Duque de Caxias/RJ)	1961	38500
REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Araucária/PR)	1977	35000
REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini S.A (Canoas/RS)	1968	30000
RPBC - Refinaria Presidente Bernardes (Cubatão/SP)	1955	27000
REGAP - Refinaria Gabriel Passos (Betim/MG)	1968	24000
RECAP - Refinaria de Capuava (Mauá/SP)	1954	8500
REMAN - Refinaria Isaac Sabba (Manaus/AM)	1956	7300
Polo de Guamaré - Polo Industrial de Guamaré (Guamaré/RN)	2000	4328
RIOGRANDENSE - Refinaria de Petróleo Riograndense S.A (Rio Grande/RS)	1937	2700
LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (Fortaleza/CE)	1966	1300
UNIVEN - Univen Refinaria de Petróleo Ltda.	2007	1100
Dax Oil - Dax Oil Refino S.A (Camaçari/BA)	2008	275



### **2.1.1 Consumo de água em refinarias**

Mediante a grande expansão dos parques de refino no Brasil, a avaliação das questões do uso sustentável dos recursos hídricos se mostra como um fator de extrema relevância a ser abordado. Visto que as indústrias, em especial as refinarias de petróleo são grandes consumidoras de água, conseqüentemente, grandes geradoras de efluentes, alguns deles com difícil tratamento (COUTO, 2014)

O índice de consumo de água médio das refinarias da Petrobras chega-se à estimativa de consumo de 254.093 m<sup>3</sup> de água / dia (equivalente a demanda de água de uma população de mais de 1 milhão de habitantes) pelas refinarias brasileiras, que é utilizado em unidades de processo, em sistemas de geração de vapor, em torres de resfriamento, no combate ao incêndio e com fins potáveis (POMBO,2011)

Nas refinarias da Petrobras o consumo de água é distribuído da seguinte forma: reposição de água de resfriamento, 46%; água de caldeira, 26%; água de incêndio, 9%; e água potável e serviço, 19% (PETROBRAS,2015).

Volumes grandes de água são diariamente utilizados nas refinarias de petróleo, sendo utilizados em média cerca de 300L de água por barril de petróleo, originando numa alta quantidade de água residual, em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado no processo de beneficiamento. (POMBO,2011)

Considerando que, em 2007, nas 14 refinarias nacionais foram refinados 323,8 mil m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2008), o volume de água residuária gerado por essa atividade é muito significativo e, por isso, existe a necessidade de estudos relativos ao entendimento do comportamento e impacto dos efluentes líquidos dessa atividade lançados nos corpos d'água.

A descoberta da camada pré-sal e os novos desafios de extração do petróleo mostram que a tendência do setor petrolífero é aumentar os investimentos de pesquisa e produção, assim aumentando a quantidade de efluentes gerados e a serem tratados (SOUZA, 2010).

A água usada nas diversas operações de processamento também contribui significativamente para a geração de efluentes. Tais efluentes são gerados nos processos de dessalinização do óleo cru, retificação com vapor, purga das caldeiras, etc. As águas de processo frequentemente entram em contato direto com o óleo das correntes de processo, sendo, por esse motivo, normalmente muito contaminadas (MARIANO, 2001)

## 2.1.2 Refino de Petróleo e Efluentes Gerados

As Refinarias de Petróleo no Brasil produzem asfaltos, coque, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), óleo diesel, entre outros. Possuem uma estação de tratamento de despejos industriais e alguns estudos em escala piloto.

Dentre as principais unidades de tratamento de óleo em uma refinaria, podemos citar (POMBO,2011):

- Unidades de destilação atmosférica e a vácuo
- Unidades de craqueamento catalítico
- Unidade de Hidrodessulfurização de querosene
- Unidades de Hidrodessulfurização de Diesel
- Unidade de Coqueamento Retardado
- Unidade de Hidrotratamento de Diesel
- Unidade de Hidrodessulfurização de nafta craqueada
- Unidade de Hidrotratamento de nafta leve de coque
- Unidades de geração de hidrogênio
- Unidade de cogeração

Como já apontado no presente trabalho, os principais veículos de emissões de efluentes em refinarias de petróleo, são logicamente, os que apresentam o maior consumo de água (sistemas de refrigeração e geração de vapor). A água de processo é responsável por um menor volume gerado, porém, aonde se encontra a maior concentração de poluentes e contaminantes (POMBO, 2011).

O efluente gerado na refinaria passa em geral pelos tratamentos: preliminar, primário e secundário. Quando o efluente se enquadra nos padrões de lançamento, o mesmo é descartado no corpo receptor, este enquadramento é geralmente atingido após o tratamento secundário, porém para que haja a possibilidade de reúso, deve ser feito um tratamento mais avançado (POMBO, 2011).

Os efluentes de processo são usualmente definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo, estando este último 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, a água proveniente da etapa de dessalinização, 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 (MARIANO, 2001).

Dentre os principais aspectos ambientais em termos de efluentes gerados, podemos citar (MARIANO, 2001):

- Presença de Óleos emulsionados ou não, durante todo o processo. Geralmente tratados inicialmente.
- Presença de sulfetos, que são responsáveis pelo mal cheiro em diversos momentos. Originados nas etapas de dessalinização e no craqueamento.
- O fenol aparece na etapa de craqueamento catalítico, produção de lubrificantes e águas de lavagem de gasolina, seguintes aos tratamentos cáusticos.
- Acidez, que ocorre algumas etapas do processo de beneficiamento do óleo; destilação do petróleo cru e dos produtos intermediários, tratamentos ácidos, craqueamento catalítico e limpeza de equipamentos que contribuem para a formação de ácido sulfídrico ou outros compostos ácidos. Já a alcalinidade dos efluentes, que aparece sob a forma de hidróxidos de sódio, cálcio e amônia, e de carbonatos, pode ser originada no tratamento cáustico dos destilados, nas etapas de adoçamento e purificação de gases ácidos, no controle de corrosão com agentes de neutralização, nas plantas de tratamento de efluentes, nas unidades de refrigeração que utilizam amônia e na conversão do nitrogênio durante o craqueamento catalítico.
- Metais Pesados são liberados em altas taxas nas refinarias, tais como: chumbo, ferro, cádmio e cobre, no caso do petróleo brasileiro, o vanádio e zinco são presentes na composição. Que por sua vez intoxicam os organismos aquáticos e promovem o aumento das toxicidades no meio dentre outros efeitos.

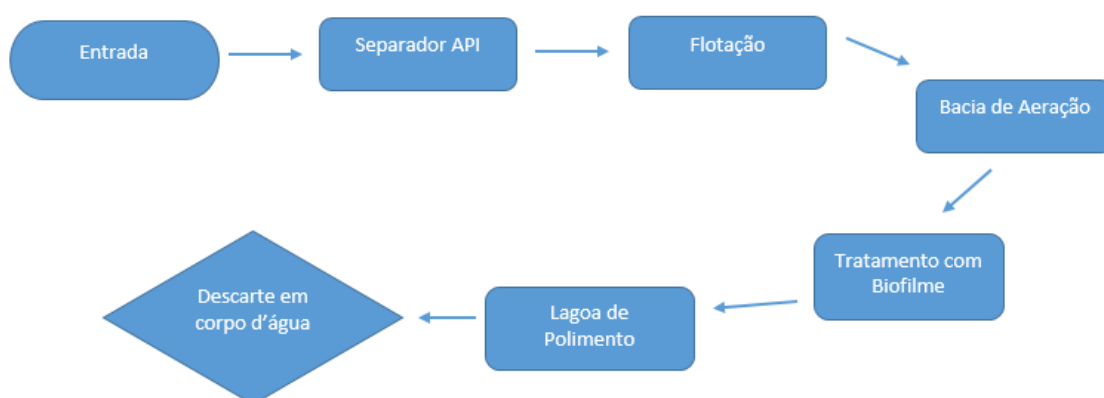
Obviamente, não existem refinarias idênticas, tanto em termo de carga quanto em termos de qualidade de efluentes gerados, devido a singularidade do processos e objetivos de cada complexo de refino. Porém, uma quantidade limitada de composições físico-químicas comuns, podem ser avaliadas como forma de generalização dos

principais efluentes gerados, como a presença de matéria orgânica, substâncias recalcitrantes, presença de sulfetos etc.

### 2.1.3 Tratamentos de efluentes em Refinaria de Petróleo

A seguir será descrito o esquema de tratamento de efluentes na refinaria onde o efluente foi coletado, que conta com uma estação de tratamento de efluentes industriais.

A Figura 2.1 ilustra o fluxograma dos processos de tratamento incorporados pela refinaria em destaque.



**Figura 2.1: Esquema representativo das etapas empregadas na Estação de tratamentos de efluentes industriais da Refinaria (SOUZA, 2012)**

O tratamento primário consiste, primeiramente em etapas físico químicas, a etapa física opera baseando-se na diferença entre as densidades das fases dispersa e contínua. Quando a densidade da fase dispersa (substância a ser eliminada) é menor do que a da fase contínua (meio líquido), a substância flota naturalmente. Este tipo de flotação é, geralmente, utilizado para remoção de óleo ou sólidos que apresentem densidade menor que a da água. Um exemplo de flotação espontânea é o separador água/óleo (separador gravimétrico ou separador API) (CAMMAROTA, 2013).

Nestes separadores o óleo, por apresentar densidade menor do que  $1,0 \text{ g/cm}^3$ , flutua. Este tipo de equipamento é indicado para efluentes com alto teor de óleos e graxas (refinarias) e nada mais é que um grande sedimentador para promover a separação do

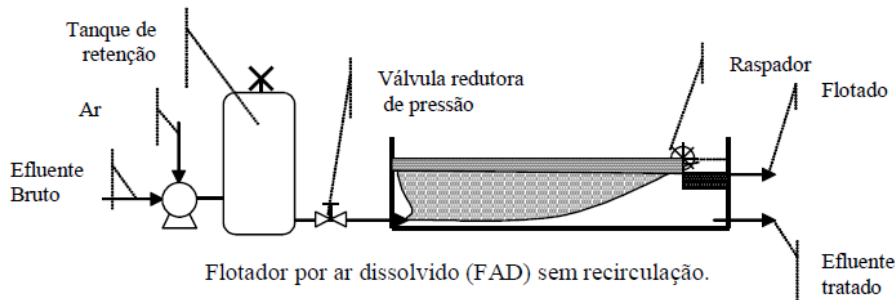
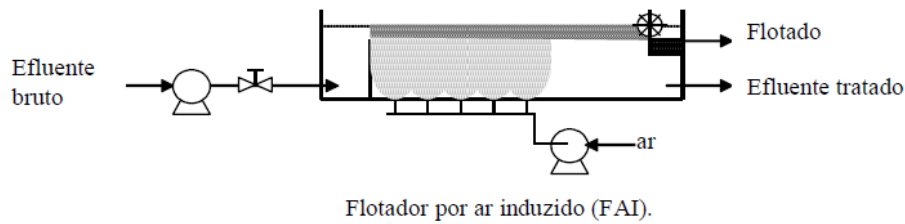
óleo não emulsionado por gravidade. A camada de óleo deve ser continuamente removida, podendo ser retirada da superfície através de mecanismos raspadores “*skimmers*”, para um reservatório previsto para a coleta desse resíduo. O critério padrão para o projeto desses equipamentos foi desenvolvido pelo *American Petroleum Institute*, daí a denominação de separadores API (CAMMAROTA, 2013).

Seguindo ainda no processo primário de tratamento, o efluente é encaminhado para as unidades de flotação, aonde a principal função é a retirada do óleo emulsionado. Neste processo são geradas microbolhas que aceleram a flutuação e o recolhimento de óleo emulsionado e sólidos suspensos presentes no efluente.

O processo pode ser feito a ar dissolvido (FAD), na qual ocorre a saturação de ar sob pressão no efluente tratado, com sistema de reciclo ou a ar induzido (FAI) onde há injeção direta de ar na massa líquida através de indutores.

Na Flotação por Ar Induzido, a obtenção do sistema partícula-bolha se dá através da injeção de ar através de ejetores ou difusores porosos. Procura-se gerar bolhas de pequeno diâmetro que no seu movimento ascendente carreguem o material adsorvido para o topo do equipamento, onde ele forma uma espuma. O sistema partícula-bolha é carregado para a superfície do líquido pelo aumento da força de empuxo, provocada pela fixação das bolhas de ar às partículas (CAMMAROTA, 2013).

O princípio da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) é o mesmo da FAI, diferindo apenas na forma de obtenção do sistema partícula bolha. A flotação por ar dissolvido consiste na saturação de ar solúvel no líquido através do aumento de pressão, a Figura 2.2 demonstra ambos os processos possíveis de flotação.

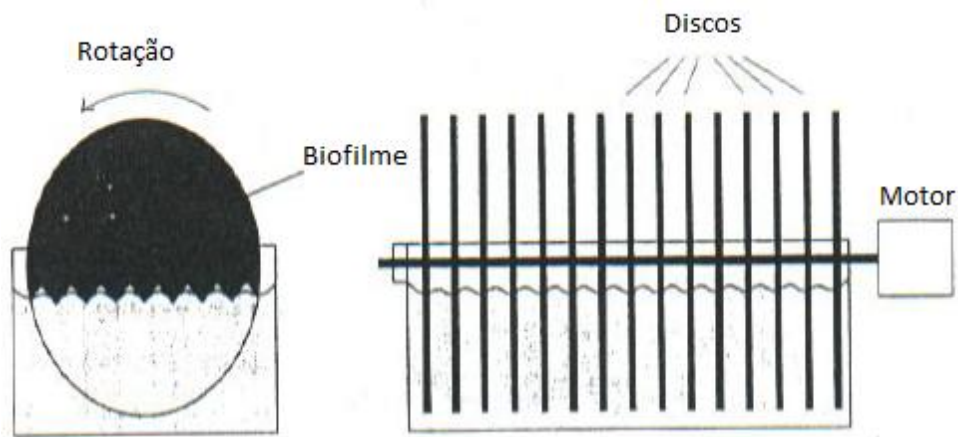


**Figura 2.2: Processos de flotação por ar induzido e dissolvido (CAMMAROTA, 2013)**

Após o processo primário de tratamento o efluente é armazenado em um tanque de equalização/amortecimento para posteriormente proceder-se as etapas de tratamento secundário. O tanque de equalização tem como função amortecer possíveis choques na qualidade e quantidade do efluente, evitando sobrecarga no tratamento primário.

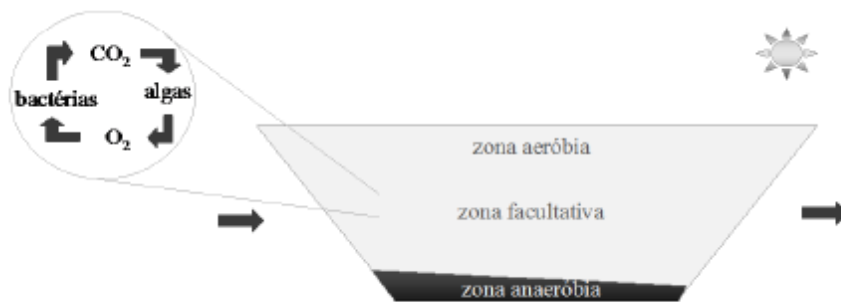
O tratamento secundário é a etapa na qual ocorre a degradação da matéria orgânica presente no efluente por microrganismos. Esta forma de tratamento pode ser realizada de diversas formas, através de tratamentos com lodos ativados, reatores aeróbios e anaeróbios, biodiscos etc. No caso da Refinaria de estudo, o efluente é tratado em lagoas aeradas e posteriormente no biodisco, denominados RBC (*rotating biological reactors*) (VON SPERLING, 2005).

O processo consiste de uma série de discos ligeiramente espaçados, montados num eixo horizontal. Os discos giram vagarosamente, e mantém, em cada instante, cerca de metade da área superficial imersa no esgoto, e o restante exposto ao ar. A biomassa cresce aderida aos discos, formando um biofilme, como ilustrado na Figura 2.3 (VON SPERLING, 2005).



**Figura 2.3: Sistema de tratamento biológico com o biodisco (adaptado de CAMMAROTA, 2013)**

O polimento final é um tratamento complementar, nem sempre utilizado. Um exemplo de polimento para descarte de efluentes em corpos hídricos pode ser em lagoas de polimento, onde ocorre a ação em conjunto de bactérias aeróbia e anaeróbias (Figura 2.4), que acarretam num conjunto reações que degradam a matéria orgânica do efluente e redução do lodo biológico (conforme decomposição anaeróbia) adequando o efluente para descarte no corpo receptor (VON SPERLING, 2005)



**Figura 2.4: Esquematização de uma lagoa facultativa (VON SPERLING, 2005)**

## **2.2 Reúso de água em torres de resfriamento e caldeiras**

Em algumas áreas da região metropolitana de São Paulo, o custo da água posta à disposição da indústria está em torno de oito reais por m<sup>3</sup>, enquanto que a água de utilidades apresenta um custo marginal pouco superior a quatro reais por m<sup>3</sup>. Este custo varia com as condições locais, tanto em termos de níveis de tratamento necessários, como aqueles relativos aos sistemas de distribuição. A proximidade de estações de tratamento de esgotos às áreas de grande concentração industrial contribui para a viabilização de programas de reúso industrial, uma vez que permite adutoras e custos unitários de tratamento menores (HESPANHOL, 2003).

Pombo (2011) estudou os mecanismos que viabilizem práticas de racionalização do uso da água em refinarias no Brasil. Ao observar a expansão do parque brasileiro de refino de petróleo e o cenário de escassez de recursos hídricos, verificou a necessidade de estudar as principais tecnologias para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, objetivando seu reúso.

Segundo a própria Petrobras, diversas iniciativas para a gestão efetiva dos recursos hídricos têm sido promovidas dentro da empresa devido à busca pela excelência ambiental e a necessidade de minimização do uso da água. O programa “Petrobras Ambiental” confirma o compromisso da Companhia em contribuir para o crescimento sustentável, estratégia que se evidencia no enfoque integrado dos processos produtivos e do meio ambiente (PETROBRAS,2013).

Diversos sistemas pilotos tem sido apresentado como forma de estudo para a viabilidade de reúso em sistemas de refrigeração e outros mais eficientes para geração de vapor em caldeiras (PETROBRAS,2013).

A torre de resfriamento é um dispositivo de redução de calor usado para transferir calor residual de processo para a atmosfera. As torres de resfriamento podem utilizar a evaporação da água (processo em que a água absorve calor) para remover o calor de processo e resfriar o fluido de trabalho para perto da temperatura de bulbo úmido ou utilizar somente ar para resfriar o fluido de trabalho para perto da temperatura de bulbo seco (ABNT, 1980).

Já o processo de geração de vapor, ocorre basicamente nas caldeiras aonde as temperaturas chegam a 1000 C° já que as caldeiras a vapor são equipamentos destinados a produzir e acumular vapor sob pressão superior à atmosférica, utilizando qualquer fonte de energia (em geral: carvão e óleo diesel) (ABNT,1980).



Como já apresentando anteriormente no presente trabalho, ambos os sistemas são s maiores responsáveis pelo consumo de água nas refinarias, porém, há uma alta exigência na qualidade das águas de reposição nestes sistemas, sobretudo para geração de vapor em caldeiras, aonde as altas temperaturas podem ocasionar a precipitação de sais indesejáveis que podem entupir tubulações e danificar o sistema (ABNT, 1980).

As águas de reposição devem possuir qualidade que possibilite gerar uma água de alimentação compatível com os limites usualmente adotados e fixados por instituições de notório reconhecimento, como a ASME (American Society of Mechanical Engineers), proporcionando viabilidade técnica e econômica do ponto de vista operacional (VEIGA, 2009)

O emprego de efluentes em águas de resfriamento deve ser analisado com muita cautela, principalmente quando a água residuária provém de tratamento secundário de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Podem ocorrer sérios danos de ordem operacional e ambiental, além da necessidade de maior consumo de produtos de tratamento (VEIGA, 2009)

O emprego do reúso direto bruto em águas de resfriamento deve ser analisado com muito cuidado, principalmente quando a água residuária provém de tratamento secundário de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Podem ocorrer sérios danos de ordem operacional e ambiental, além da necessidade de maior consumo de 22 produtos de tratamento. Para o caso de caldeiras, o reúso direto bruto é praticamente inviável e a utilização de reúso com regeneração (com pré-tratamento) deve ser analisada de forma técnica e econômica bastante criteriosa. (VEIGA, 2009).

A Tabela 2.2 apresenta valores limites de alguns importantes parâmetros estipulados para o uso de água em torres de resfriamento e caldeiras de baixa, média e alta pressão.

**Tabela 2.2: Valores recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento e caldeiras (Adaptado de CROOK, 1996)**

Parâmetro	Unidade	Água de Resfriamento	Caldeiras	
			Baixa Pressão < 10 Bar	Alta pressão > 50 Bar
Cloretos	mg/L	500	-	-
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	500	700	200
Dureza	mg CaCO <sub>3</sub> /L	650	350	0,07
SST	mg/L	100	10	0,5
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	350	350	40
pH	mg/L	6,9 a 9,0	7 a 10	8,2 a 9,0
DQO	mg/L	75	5	-
Turbidez	mg/L	50	-	-
DBO	mg/L	25	-	-
Compostos Orgânicos	mg/L	1	1	0,5
Amônia	mg/L	1	0,1	0,1
Fosfato	mg/L	4	-	-
Sílica	mg/L	50	30	0,7
Ferro Total	mg/L	0,5	<0,1	<0,02
Cálcio	mg/L	50	+	0,01
Cobre	mg/L	-	0,5	0,05
Oxigênio Dissolvido	mg/L	-	2,5	<0,0007

Para que o efluente seja destinado para o processo de dessalinização (processo de eletrodialise reversa), o mesmo deve apresentar padrões físicos químicos adequados para que não haja danificação do sistema e o mesmo possa passar pelo processo de tratamento. Estes valores limites podem ser consultados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3: Qualidade de água exigida para a entrada do processo de EDR  
(Adaptado de CENPES, 2004)**

Entrada EDR	
Parâmetro	Máx permitido
Ferro (mg/L)	0,3
Manganês (mg/L)	0,1
Sulfeto (mg/L)	0,1
Alumínio (mg/L)	0,1
Cloro Livre (mg/L) contínuo	0,5
Cloro Livre (mg/L) pico	30
Óleo (mg/L)	2
DQO (mg/L)	50
TOC (mg/L)	15
Temperatura (°C)	43
Turbidez (NTU) contínuo	0,5
Turbidez (NTU) pico	2

## 2.3 O Carvão Ativado

O carvão ativado é comercializado na forma granular (CAG) e em pó (CAP). A forma granular é levemente mais cara do que a em pó, no entanto é de mais fácil manuseio (BENEFIELD *et al.*, 1982 *apud* COSTA, 2003).

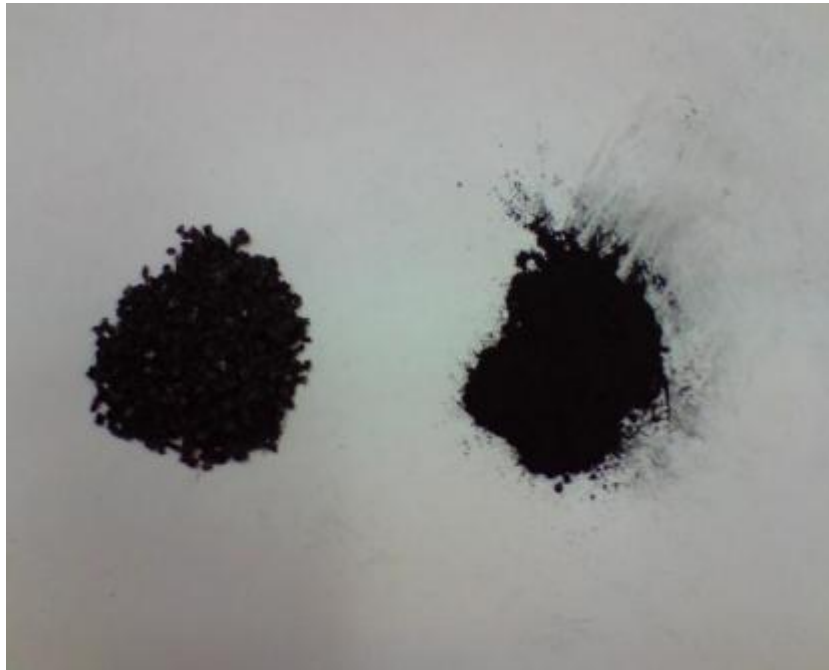
Atualmente, o carvão ativado é um dos adsorventes mais amplamente utilizados para a adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alta massa molar (PERUZZO, 2003; SILVA, 2006).

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

Em geral, o adsorvente é composto por partículas empacotadas em um leito fixo por onde a fase fluida transcorre continuamente até que não haja mais transferência de massa (VALENCIA, 2007). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente,

quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

A Figura 2.5 ilustra as duas morfologias encontradas para a utilização do carvão ativado no sistema de tratamento de efluentes; o primeiro na forma granular e o segundo em pó.



**Figura 2.5: Carvão Ativado Granular e em Pó (Borges e Freitas, 2009)**

Em relação aos efluentes gerados na indústria de refino de petróleo, o carvão ativado apresenta-se como um ótimo sistema de tratamento, principalmente por adsorver uma gama de compostos orgânicos dissolvidos e voláteis, liberados nos processos de tratamento e substâncias recalcitrantes (COLLARES,2004).

### 2.3.1 Processo de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente é transferido da fase líquida ou gasosa para a superfície de um sólido e fica vinculado a interações físicas e/ou químicas.

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, há a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra, a qual é chamada de adsorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente (CIOLA, 1981).

Adsorção é um fenômeno de atração que ocorre entre duas moléculas, isto é, entre um adsorvente sólido (como o carvão ativado) e um adsorvato líquido ou gasoso que são as impurezas a serem adsorvidas de forma seletiva pelo carvão ativado (METCALF & EDDY, 2003).

A capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores: da natureza do adsorvente e seu modo de ativação; da natureza do adsorvato; das condições do processo (temperatura, pH, agitação, adsorvato/adsorvente) (HAGHSERESHTE et al., 2002).

Dentro do fenômeno da adsorção, distinguem-se duas diferentes classes de interação entre as moléculas do fluido e do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: a adsorção física e a adsorção química (METCALF & EDDY, 2003).

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas, tais como: ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de London ou Van Der Waals (CIOLA, 1981)

Segundo Vizcarra (2003), a adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiosorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais

atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (DROGUETT, 1983 apud VIZCARRA, 2003).

Entretanto, a quimiosorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT, 1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física.

Segundo Homem (2001), quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas.

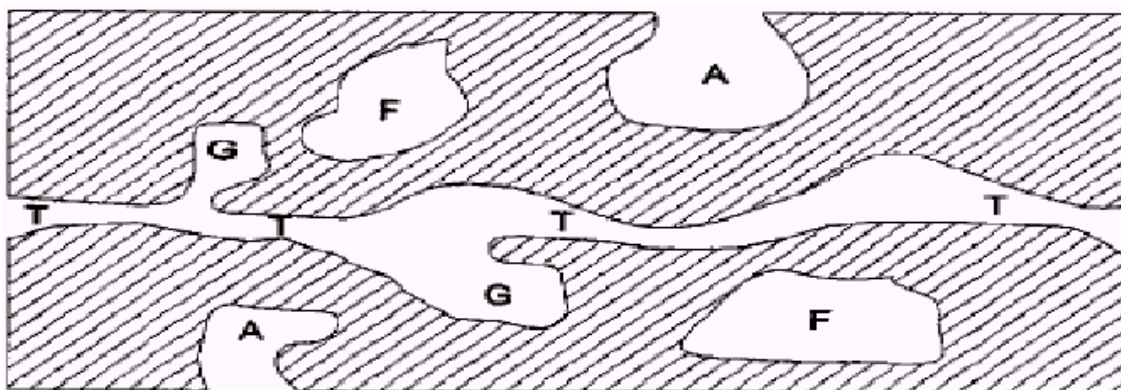
### **2.3.2 Propriedades do Carvão Ativado**

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. Os diferentes resultados possíveis durante o processo de adsorção podem ser explicados pela diferenciação da porosidade dos adsorventes, variando muito seu tamanho de carvão para carvão. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (VIZCARRA, 2003).

Quanto à forma; utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar cavidades em materiais sólidos, onde o primeiro corresponde a cavidades que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a uma cavidade isolada.

Os poros que se comunicam com a cavidade externa podem ser poros cegos em formato de bolha, apenas uma rugosidade na superfície, ou quando um poro aberto é tal que permite o fluxo de fluido, o poro pode ser de transporte quando atravessa a partícula ou interligado quando existe comunicação entre os poros (GREGG & SING, 1982).

Os poros podem ser considerados abertos (se comunicando com o meio externo) ou fechados, como podemos exemplificar do esquema da Figura 2.6.



**Figura 2.6: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola. Fonte: Gregg e Sing (1982).**

Quanto à dimensão e, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro; apresentando macroporos ( $D > 50\text{nm}$ ), mesoporos ( $2 < D < 50\text{nm}$ ) ou microporos ( $D < 2\text{nm}$ ).

Considerados sem importância para a adsorção, os macroporos servem como meio de transporte para as moléculas gasosas. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos, já os micro poros contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas (SOUZA, 2010).

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2007).

### 2.3.3 Isotermas de Adsorção

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

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorvato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorvato no equilíbrio.

A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTEI e TEZEL, 2003).

Conforme descrito, a adsorção é um processo que resulta na remoção de um soluto de uma solução, onde o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, até que a quantidade do soluto remanescente na solução esteja em equilíbrio com a que se encontra na superfície. Este equilíbrio pode ser expresso pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $Q_e$ ) em função da concentração do soluto remanescente na solução ( $C_e$ ).

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

Metcalf & Eddy (2003) apresentam a equação 1 para o cálculo de equilíbrio de adsorção em reatores do tipo batelada.

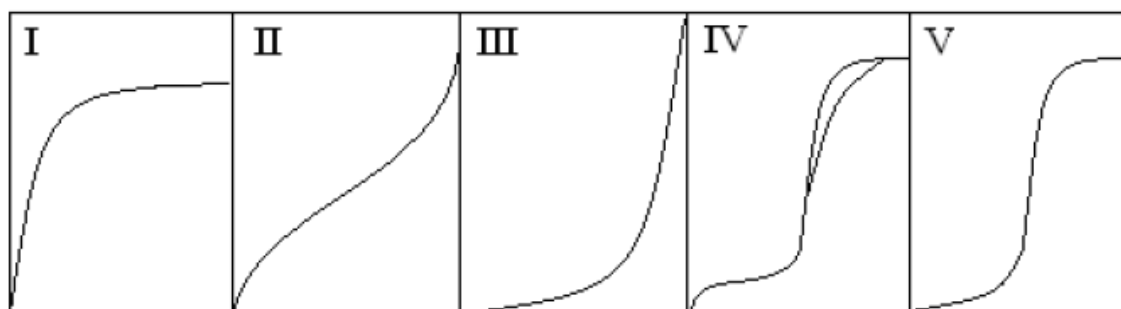
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$



Onde  $Q_e$  (mg/g) e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente,  $C_o$  e  $C_e$  (mg/L) são a concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente,  $V$  (L) representa o volume da solução e  $M$  (g) e a massa do material adsorvente usado (ECKENFELDER, 1999).

Quando a capacidade de adsorção varia com a pressão em temperatura constante, é possível a obtenção de curvas chamadas isotermas. Como a adsorção é uma operação que trabalha com transferência de massa, é importante saber qual será o limite dessa adsorção, fornecida por dados de equilíbrio de transferência de massa. Esses dados normalmente são relacionados nas isotermas de adsorção. Os modelos de isotermas de fisissorção são utilizados para determinar a área superficial total e distribuição do raio dos poros (SOUZA,2010)

Há na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Brunauer et al. (1940) propuseram uma classificação (Figura 2.7) em cinco diferentes tipos de isotermas, que associam a forma da isoterma de adsorção às dimensões dos poros.



**Figura 2.7: Isotermas de adsorção segundo Brunauer, Emmet e Teller (BET)  
(Adaptado de ADAMSON & GAST, 1997)**

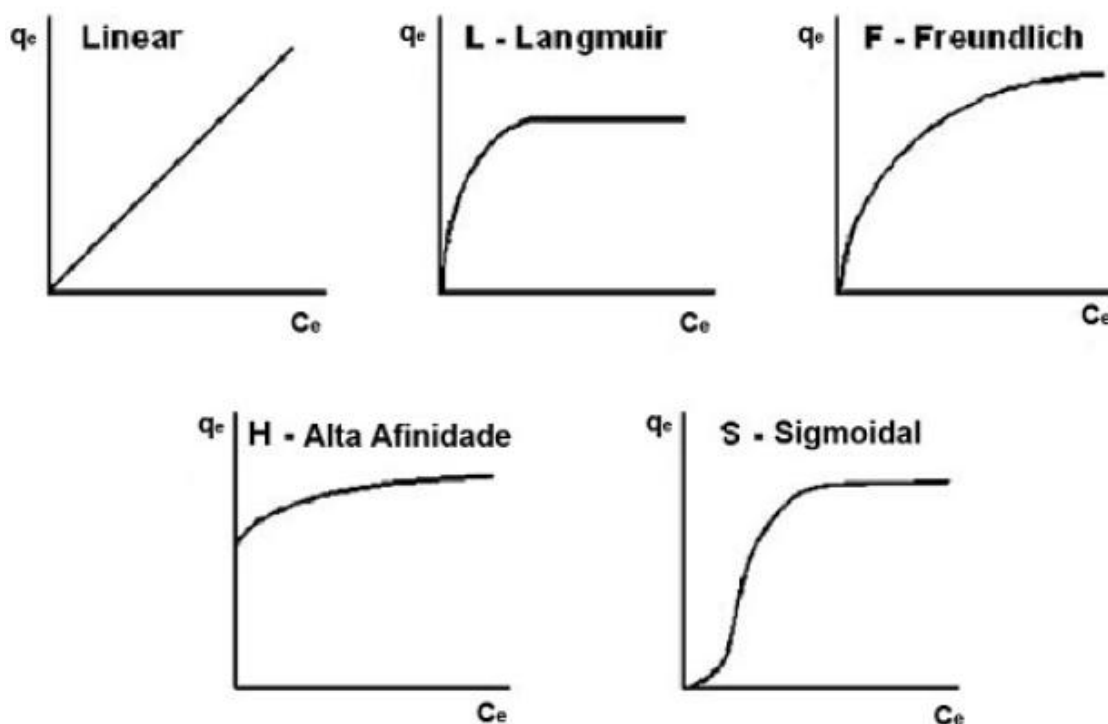
Onde o eixo "x" das abscissas representa a quantidade adsorvida de gás e o eixo "y" das ordenadas representa a pressão relativa (SOUZA,2010)

A seguir, encontram-se as descrições mais detalhadas de cada isoterma apresentada:

- Isoterma do tipo I: caracteriza sólidos com microporosidade, havendo formação de uma única camada de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente.
- Isotermas dos tipos II e IV: ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo entre Mesoporos e Macroporos. Caracterizam a progressão da adsorção de monocamada para multicamada.

- Isotermas dos tipos III e V: ocorrem em sistemas onde as interações entre as moléculas de adsorvato forem intensas, maiores que com o próprio sólido.

Dentre os diversos tipos de isotermas, das quais as mais comumente encontradas a partir das soluções aquosas em materiais carbonosos estão descritos na Figura 2.8.



**Figura 2.8: Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Adaptado de Moreno-Castilla (2004).**

A Isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. Já a isoterma H, de alta afinidade, são utilizadas quando o adsorvato tem grande afinidade com o adsorvente. A quantidade adsorvida inicialmente é alta e logo após o equilíbrio é alcançado (MACHADO, 2010)

A isoterma Sigmoidal apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente – adsorvato são mais fracas que as interações adsorbato – adsorbato e solvente – adsorvente. (MACHADO,2010)

Dentre os diferentes modelos de isotermas apresentados, os principais modelos matemáticos que descrevem as isotermas usadas em sistemas liquido-solido são os

modelos de Langmuir e Freundlich. Estes modelos foram desenvolvidos para representar a quimissorção e são descritos posteriormente (MAIA, 2012).

### Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (1918) assume adsorção em monocamada sobre a superfície do adsorvente. É derivada a partir das seguintes considerações teóricas, assumindo que: (SOUZA,2010)

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

A isoterma de adsorção de Langmuir é definida pelas seguintes expressões (equações 2 e 3) (ECKENFELDER, 1999).

$$Q_e = \frac{Q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (\text{Forma não linear}) \quad (2)$$

Ou

$$C_e / Q_e = \frac{1}{Q_{max} \times b} + \frac{1}{Q_{max}} \times C_e \quad (\text{Forma linear}) \quad (3)$$

Aonde,

$Q_e$ : massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g)

$C_e$ : a concentração, no equilíbrio, do adsorvato em solução depois da adsorção (mg/L)

$Q_{max}$ : constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)

$b$ : constante relacionada à energia livre de adsorção.

Algumas das falhas do modelo de Langmuir estão no fato de este considerar que todos os sítios são igualmente ativos e que a energia de adsorção não depende do grau de cobertura, ou seja, que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção dos sítios vizinhos (FLORIDO,2011)

### **Isoterma de Freundlich**

Apesar da isoterma de Langmuir descrever vários processos de quimissorção, as hipóteses de que todos os sítios são igualmente ativos e que as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção dos sítios vizinhos não ocorre na prática. Em muitas isotermas é notória a variação da força de adsorção e um decréscimo da entalpia de adsorção com a cobertura da superfície.

A isoterma de Freundlich não considera a igual atividade dos sítios e introduz constantes cujos valores dependem da entalpia inicial da adsorção, supondo um decréscimo logarítmico da entalpia de adsorção com a cobertura (METCALF & EDDY, 2003).

O modelo empírico proposto por Freundlich, para avaliar as condições de equilíbrio, apresenta melhor correlação com os resultados experimentais, que o modelo proposto por Langmuir. É usada para diversas combinações de adsorvato-adsorvente, sendo que apresentam bons resultados em superfícies heterogêneas como os carvões ativados.

Além de descrever com muita precisão os dados de ensaios de adsorção, descreve também o equilíbrio em superfícies heterogêneas (DINESH e PITTMAN, 2006), não assumindo a adsorção em monocamada. A expressão proposta por Freundlich, para avaliar as condições de equilíbrio é representada pelas Equações .4 e 5:

$$Q_e = K \times C_e^{1/n} \quad (\text{Forma não linear}) \quad (4)$$

Ou,

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Forma linear}) \quad (5)$$

Sendo:

$Q_e$ : a quantidade do adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g ou mol/g)

$C_e$ : a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L)

K e n: coeficientes a serem determinados empiricamente. K está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção.

Quanto maior for o valor de K, tanto maior será a adsorção. O coeficiente n depende das características da adsorção. Quanto maior for este valor, menor será o termo  $1/n$  e a ligação da adsorção será mais forte (MAIA,2012). Para valores de  $1/n$  muito baixos, a capacidade de adsorção independe de  $C_e$  e a relação entre  $Q_e$  e  $C_e$  levam a isoterma a se aproximar da horizontal, forma que é denominada irreversível. Se o valor de  $1/n$  for muito alto, a ligação na adsorção será fraca e  $Q_e$  irá variar significativamente com pequenas alterações de  $C_e$ . Na saturação,  $Q_e$  se torna constante, independentemente do aumento de  $C_e$ , e a equação de Freundlich não deve mais ser utilizada (MACHADO, 2010).

### **2.3.4 Estudos Desenvolvidos com Carvões Ativados**

Muitos estudos já foram realizados com a utilização conjunta do carvão ativado em pó ou granular com outros processos de tratamento, em sua maioria com processos biológicos associados. Dentre os estudos já previamente realizados podemos citar:

- Florido (2011) utilizou a combinação do processo de adsorção em carvão ativado com os biorreatores com membranas para efluentes de refinaria de petróleo. Foi mostrado que; A concentração de CAP de 2 g/L no interior do biorreator apresentou um aumento no fluxo crítico de 24 para 32 L.m-2.h-1, que representa 33 % de acréscimo e a concentração de 4 g/L levou um aumento do fluxo crítico que atingiu o valor de 36 (L.m-2.h-1), que representa 50% de acréscimo. As partículas de CAP conferem menor compressibilidade e maior porosidade da torta de filtração. As concentrações de 2 e 4 g/L de CAP no interior do biorreator representam uma reposição de CAP de apenas 13 mg/Le 26 mg/L respectivamente.

- Machado (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT®) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando a remoção de substancias resistentes ao tratamento biológico. Foi notificado que no monitoramento dos sistemas, foi possível verificar que a DQO para os efluentes tratados com carvão alcançou a meta requerida de descarte de DQO (150 mg/L). Além disso, em algumas etapas, foi observado que a DQO atingiu valores em torno de 25mg/L.

- Maia (2012) avaliou a introdução de carvão ativado em pó no processo de lodos ativados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário Metropolitano de Gramacho e Aterro de Gericino (RJ). Como resultado, foi identificado que com tempo de retenção hidráulica de 24 horas, idade do lodo de 30 dias, reposição de carvão de 167,5mg/L de efluente tratado e concentração de CAP de 5,0 g/L, que removeu 67% do COT, 66% da DQO, 71% da Absorvância e 99% do nitrogênio amoniacal.

- Margot et al (2013) analisaram um efluente com concentrações de micro poluentes orgânicos de produtos farmacêuticos e pesticidas de uma estação de tratamento de esgoto municipal localizado na cidade de Lausanne, Suíça. Neste projeto o efluente foi tratado em escala piloto utilizando oxidação por ozônio e carvão ativado em pó Norit. O carvão apresentou-se com eficiência equiparável ao processo de oxidação por ozônio.

- Couto (2014) avaliou o tratamento de efluente de refinaria de petróleo utilizando carvão ativado em pó (CAP) para adequação do efluente que posteriormente seria tratado pelo processo de eletrodialise reversa para gerar água de reúso. Foi concluído que o carvão Norit foi mais eficiente na remoção dos poluentes alcançando valores de 67% de remoção de DQO no tempo de 15 minutos e 70 % em 120 minutos na concentração de 150 mgCAP/L. E ainda, nesta condição, foram obtidos valores de COD<10 mg/L, que é uma recomendação da refinaria para que o efluente seja dessalinizado por meio de EDR.

Certos estudos sobre isotermas de adsorção em carvão ativado são apresentados nas Tabelas 2.4.1 e 2.4.2 que por sua vez, serviriam de embasamento teórico para este trabalho.

**Tabela 2.4.1: Estudos sobre adsorção com carvão ativado. (Adaptado de Souza, 2010)**

Referência	Abordagem	Observações/Resultados
ANDERSSON, LAURENT, (2001)	Utilizaram CAG de madeira e betuminoso para avaliar o impacto da temperatura sobre a nitrificação no tratamento de água potável. O estudo foi realizado em escala piloto e em grande escala.	Os resultados mostraram forte impacto na atividade de nitrificação. A capacidade de remoção de amônia variou de 40 a 90% em filtros-piloto, em temperaturas acima de 10°C, enquanto mais de 90% de amônia foi removida em filtros de grande escala para a mesma faixa de temperatura. Devido a esta informação, todos os experimentos do presente trabalho foram realizados a temperatura ambiente entre 25 e 30°C.
LI, L, ZHU, (2006)	O processo de carvão ativado (CA) combinado com O3-CAB foi aplicado para o tratamento de efluente secundário e comparado com o processo O3-CAB. Investigaram as dosagens de ozônio e o tempo de contato no leito de CAB na remoção de COD. Avaliaram as concentrações de 3, 6, 9 e 12 mg/L de ozônio.	Os resultados mostraram que a presença do CA melhorou a utilização do ozônio e a biodegradabilidade do efluente. A remoção de COD aumentou com a dosagem de ozônio e tempo de contato no leito de CAB. A dosagem de 3 mg/L de ozônio com 15 minutos de oxidação e tempo de contato no leito de 15 minutos foram mais econômicas e eficientes. Mediu também UV254.
JANUS, MORAWSKI, (2006)	O objetivo do estudo foi preparar filtros de CAB usando carvão betuminoso. Atividade biológica nos filtros de carvão foram iniciadas após 6 meses de operação. O efeito da pré-lavagem do carvão também foi estudado. Testes de ozonização-biofiltração foram realizados.	Usou uma solução modelo de fenol, com concentração de 10mg/L. Durante o processo de ozonização, uma dose de 1,64 mgO3/mgCOT foi aplicada, com tempo de contato de 5 minutos. Quatro tempos de contato, entre 2,4 e 24 minutos, foram usados para o experimento de biofiltração. O fenol foi removido e todos os parâmetros avaliados reduziram.
AKTAS, ÇEÇEN, (2007)	Os autores dão uma visão geral do tratamento biológico com carvão ativado, definem mecanismos de regeneração biológica, a relação entre reversibilidade da adsorção e bioregeneração, os fatores que afetam a bioregeneração, os métodos para determinação e quantificação de bioregeneração e modelos matemáticos de bioregeneração.	O trabalho faz uma revisão sobre as principais características e parâmetros que devem ser avaliados ao se trabalhar com carvão ativado. Modelagem e cinética também são apresentados no estudo.

**Tabela 2.4.2: Estudos sobre adsorção com carvão ativado. (Adaptado de Souza, 2010)**

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



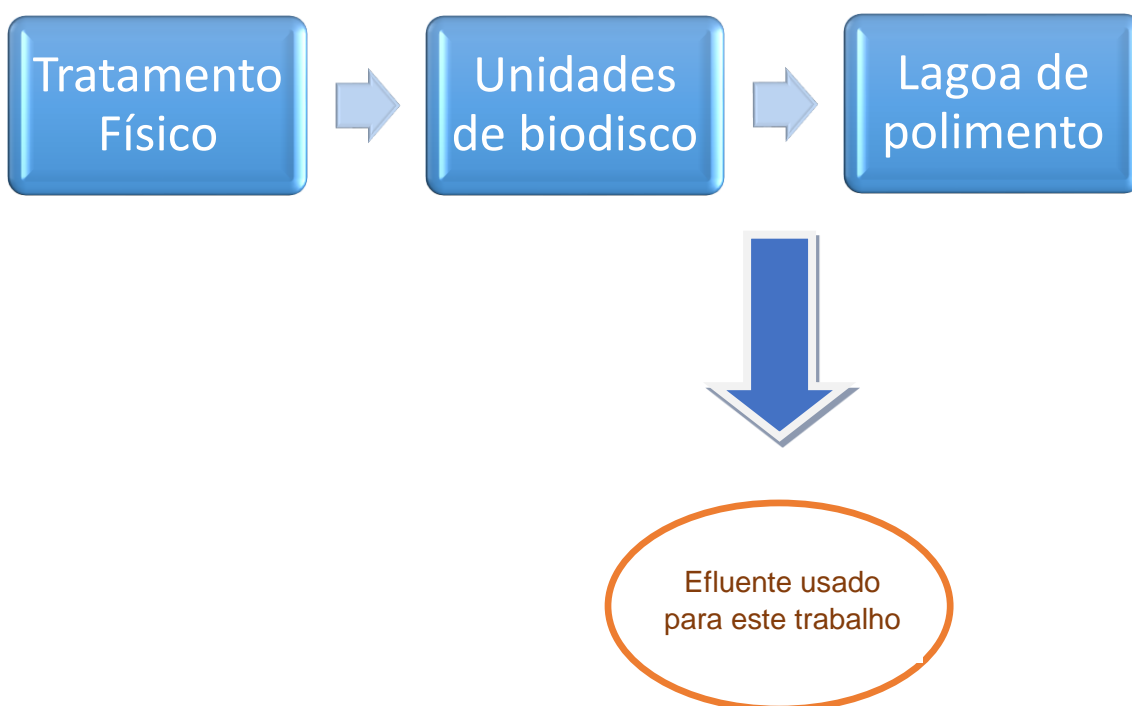
Alguns experimentos já foram realizados em relação à comprovação da eficiência dos carvões ativados para o tratamento de efluentes. Porém, na última década esforços são feitos para que os efluentes tratados possam ser reutilizados em outros processos. O carvão ativado é um material adsorvente que pode ser utilizado tanto no tratamento de águas de abastecimento doméstico e industrial, como no tratamento de efluentes, geralmente em etapas de polimento final.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Efluente Utilizado e a Conservação das Amostras

O efluente estudado e avaliado neste trabalho é proveniente da saída de um decantador secundário (após tratamento biológico com Biodiscos), operado na própria refinaria. Inserido nesta perspectiva, o presente trabalho faz avaliação do tratamento terciário do efluente industrial proveniente de uma refinaria de petróleo, com carvão ativado em pó que teve como objetivo adequar o efluente para ser dessalinizado em sistema de eletrodialise reversa para gerar água de reúso, como por exemplo, geração de vapor em caldeiras.

Para se utilizar a eletrodialise é necessário o pré-tratamento do efluente para não danificar a membrana com a formação de biofilmes, *fouling* (decomposição orgânica) e *scaling* (decomposição inorgânica). A Figura 3.1 localiza o ponto de amostragem do efluente que foi avaliado neste trabalho.



**Figura 3.1: Fluxograma simplificado do sistema de tratamento e recolhimento do efluente gerado**

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

Para caracterização do efluente foram utilizados os parâmetros de DQO (demanda química de oxigênio), COD (carbono orgânico dissolvido), absorvância 254 nm, nitrogênio amoniacal, alcalinidade e pH, todos os métodos utilizados conforme APHA, (2005). A caracterização foi realizada conforme as coletas de novas amostras de efluente da refinaria, como indicado na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Metodologia dos parâmetros utilizados para a caracterização do efluente de refinaria e efluente após adsorção.

<b>Parâmetros Utilizados</b>	<b>Método (APHA, 2005) Equipamento Utilizado</b>
<b>DQO</b>	5220-D (Espectrofotômetro Hach DR2800 e reactro Hach)
<b>COT</b>	5310-C (TOC Analyzer – Hipertoc 1000)
<b>N-NH3</b>	4500-E
<b>Absorvância 254nm</b>	5910-B (Shimadzu UV mini 1240)
<b>Alcalinidade</b>	2320-B
<b>pH</b>	4500-B (pHmetro microprocessador Quimis)

Todos os experimentos e ensaios foram realizados no LABTARE/EQ/UFRJ.

### **3.1.1 Preservação do Efluente Biotratado**

Durante uma semana foram feitos acompanhamentos segundo alguns parâmetros em relação ao efluente biotratado, os parâmetros escolhidos para este fim foram DQO e Absorvância em 254nm.

Tal acompanhamento foi essencial para a validação dos ensaios e resultados, pois o efluente, mesmo em sistema de refrigeração, altera suas propriedades físico-químicas. Outra ação utilizada para evitar a decomposição do efluente enquanto armazenado, foi a retirada dos sólidos em suspensão (via passagem no papel filtro), até para viabilização dos ensaios de parâmetros de qualidades. Já é sabido que a presença de sólidos

suspensos interfere nos resultados e também na eficiência de adsorção do carvão ativado.

Após este tratamento inicial do efluente biotratado, o mesmo foi armazenado em sistema de refrigeração por volta de 4 °C, sem que haja o congelamento para monitoramento nos dias posteriores.

## 3.2 Etapas do Estudo

### 3.2.1 Avaliação dos CAP's

A primeira etapa do estudo foi o tratamento terciário com carvão ativado em pó onde ocorreu a seleção de dois carvões que já são utilizados na refinaria. Estes carvões foram utilizados para a determinação do tempo ótimo de adsorção e a escolha da concentração do carvão que apresentou maior eficiência de remoção dos poluentes. Foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98, utilizando o Carvão Ativado em Pó (CAP) das marcas Carbomafra e Norit, a origem e dados da fabricação encontram-se na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2: Origem e fabricação dos Carvões utilizados (Adaptado de Couto,2014)**

CARVÃO	ORIGEM	FABRICAÇÃO
Carbomafra (Tipo: 118CB AS nº 170)	Vegetal (madeira)	Nacional
Norit (Tipo: SAE Super E114)	Betuminoso	Importado

### 3.2.2 Avaliação do tempo de equilíbrio

Apesar da ASTM 1998 preconizar o uso de 2h como tempo de equilíbrio, o objetivo deste ensaio foi avaliar se a adsorção poderia atingir o equilíbrio em um menor tempo.

Este ensaio foi realizado em bateladas com concentração fixa de 50 mg/L de carvão ativado em pó, nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos em triplicatas com efluentes biotratados filtrados em papel filtro por gravidade (Figura 3.2).



**Figura 3.2 Papel filtro utilizado para retirada de sólidos suspensos do efluente biotratado trazido na bombona (fonte própria)**

Neste ensaio, os efluentes biotratados só puderam ser analisados em dias diferentes, devido à demora do processo para realizar todas as bateladas em um dia só. Foi observado nesta etapa que o efluente após a filtragem, no processo de congelamento e descongelamento, permitiu que surgissem novas formas de particulado, devido a este fato, se optou pelo não congelamento.

Os parâmetros foram avaliados em termos de eficiência do tratamento em relação ao biotratado que acompanhou todo o processo em que o CAP foi submetido, este biotratado receberá o nome de “BRANCO”.

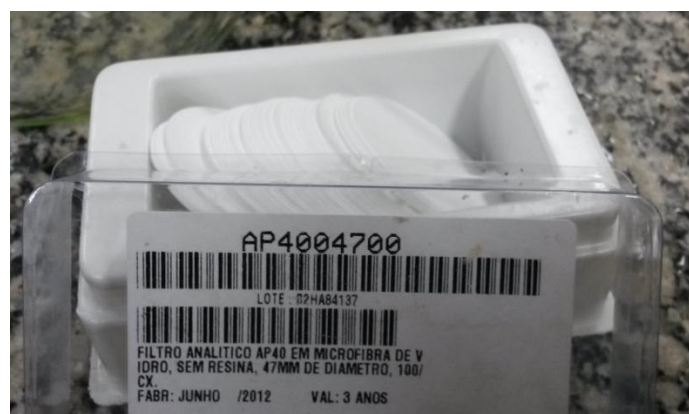
Foi utilizado o volume de 100 mL de efluente biotratado filtrado que foi transferido para o erlenmeyers com capacidade de 250 mL, o equipamento utilizado neste ensaio foi a mesa agitadora (Shaker), mostrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3: Mesa agitadora com controle de temperatura, a 25 °C e agitação de 200rpm. (Fonte própria)**

A eficiência de remoção dos compostos avaliados foi calculada em relação ao efluente biotratado que passou pela mesma agitação, porém sem utilizar CAP. Daqui para a frente, essa amostra irá ser nomeada de “BRANCO”.

O efluente após adsorção e o branco, foram filtrados com membrana de porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  (Figura 3.4). Foi necessária a filtração com a membrana 0,45  $\mu\text{m}$  devido a partículas de carvão em suspensão que poderiam interferir nos parâmetros que foram analisados.



**Figura 3.4: Membranas de microfiltração para retirada do carvão após processo de adsorção (fonte própria)**

O ensaio avaliou a melhor adsorção dos dois carvões utilizados no trabalho (Carbomafra e Norit) e seu melhor tempo. Foram utilizados os parâmetros de DQO, COT e absorvância 254 nm para verificar o equilíbrio da adsorção.

Durante todo o processo, o Branco acompanhou o CAP para identificação de possíveis perdas de poluentes por processo de volatilização. Os cálculos para obter resultados de eficiência de adsorção foram realizados com os valores dos parâmetros de DQO, COT e absorvância 254 nm.

### **3.2.3 Avaliação da concentração ótima de CAP**

Após o ensaio para determinação do tempo de equilíbrio dos CAPs para ser utilizado como adsorvente no polimento final do efluente, foram realizados ensaios de adsorção desses carvões para avaliar a remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico.

Foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98 e o menor tempo em minutos com maior adsorção (tempo X eficiência) que foi verificada no ensaio de tempo equilíbrio determinada no tópico anterior.

Neste ensaio foram utilizadas as concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L de carvão ativado em pó Norit e para o carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações de 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L. As concentrações foram selecionadas conforme avaliação da eficiência dos CAPs no ensaio de tempo de equilíbrio, seguindo os mesmos parâmetros do ensaio anterior.

### **3.2.4 Avaliação da adsorção por meio de isotermas**

As isotermas foram feitas a partir dos resultados medidos em termos de COD (carbono orgânico dissolvido), com os efluentes que passaram por agitação sem carvão ativado (branco) e o efluente agitado com Norit e Carbomafra.

Foram avaliados os dois modelos mais comuns de isoterma: O modelo Freundlich e o modelo de Langmuir.

### 3.2.5 Ensaio de Adsorção nas condições Ótimas

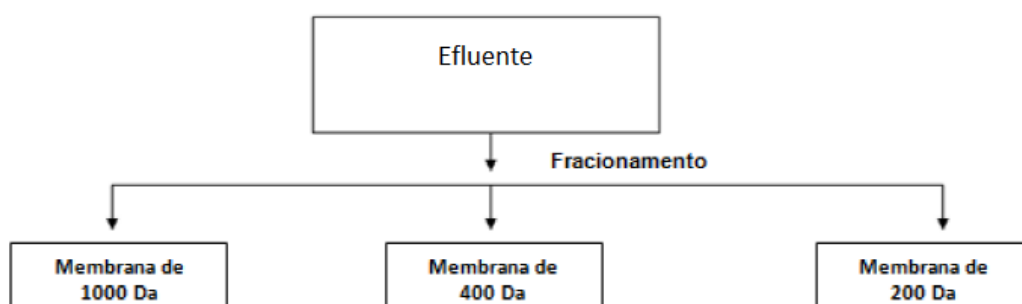
Com as variáveis otimizadas, foi realizado um ensaio de adsorção com um volume maior (4 litros) para avaliação de outros parâmetros, tais como DQO, COT e absorvância 254 nm, redução da toxicidade aguda, cloreto, turbidez, ferro total, pH, dureza e cloro livre. Além disso, foi realizado um fracionamento do efluente biotratado antes e após adsorção para avaliar as frações de matéria orgânica preferencialmente removida, pois segundo Couto (2014), a fração 200-400 Da causa danos às membranas de eletrodialise.

#### 3.2.5.1 Fracionamento do efluente por processo de separação por membranas

Segundo Couto(2014), o objetivo do fracionamento é avaliar as faixas de massa molar nos efluentes (brutos e tratados) a fim de verificar se há remoção de substância com massa molar de 200-400 Da, que é prejudicial à operação da Eletrodialise.

Para esta avaliação foram avaliados os parâmetros de COD e absorvância a 254nm, onde, os resultados poderão indicar o percentual de remoção em função destes dados são preveríveis para o carvão em avaliação.

Foi utilizada a metodologia de fracionamento proposta por Wang et al. (2006). A Figura 3.7 apresenta a metodologia utilizada para este ensaio.



**Figura 3.7: Fluxograma de metodologia de fracionamento com membranas.**

**Adaptado de Wang et al. (2006).**



Para o fracionamento foi utilizado um módulo de membrana, ilustrado na Figura 3.8. O equipamento operou durante todo o fracionamento com pressão de 10 bar, onde foi utilizado o gás N<sub>2</sub> (nitrogênio) para regular a pressão no módulo de filtração. Uma placa agitadora era utilizada para a movimentação do efluente dentro da câmara de filtração para diminuir as incrustações.



**Figura 3.8: Foto do equipamento de filtração por membranas utilizadas no Fracionamento. (Fonte própria)**

Foram avaliados os efluentes do Biotratado (Branco) e das condições ótimas de tratamento dos carvões Norit e Carbomafra.

Sendo levado em consideração os parâmetros de DQO e absorvância 254 nm nos efluente Branco (biotratado que passou pelo mesmo processo do efluente com carvão, porém sem a dição de CAP), e após adsorção na entrada e saída de cada filtração com as membranas 1000, 400 e 200 Da no sistema de fracionamento.

A permeação é realizada em paralelo para os diversos cortes de membrana, e os valores de cada faixa de massa molar são obtidos por balanço de massa. (COUTO, 2014).

Segundo Machado (2008) e Couto (2014), parâmetros que influenciam no *fouling* orgânico são; cargas, hidrofilicidade, tamanho da molécula e cadeia e solubilidade. A precipitação é governada pela solubilidade do soluto e a adsorção é feita pelas interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o soluto e a superfície da membrana. São importantes também a concentração do composto e a densidade de corrente.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterizações do Efluente

A Tabela 4.1 apresenta os principais parâmetros medidos para a caracterização (3 medições) do efluente trazido da refinaria após o tratamento biológico com biodisco.

**Tabela 4.1: Parâmetros medidos para a caracterização do efluente do tratamento biológico (n=3)**

<b>PARÂMETRO</b>	<b>FAIXA</b>	<b>MÉDIA</b>
<i>DQO (mg/L)</i>	<i>120 - 170</i>	<i>135</i>
<i>ABS (254nm)</i>	<i>0,4086 – 0,5323</i>	<i>0,4672</i>
<i>COT (mg/L)</i>	<i>28,9 - 37,8</i>	<i>32,5</i>
<i>pH</i>	<i>6,0 – 7,7</i>	<i>6,8</i>
<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>2 – 4</i>	<i>3</i>
<i>Cloretos (mg/L)</i>	<i>320 - 363</i>	<i>342</i>
<i>Sólidos Suspensos totais (mg/L)</i>	<i>7,0 – 68</i>	<i>36</i>
<i>Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)</i>	<i>8,0 – 39</i>	<i>18</i>

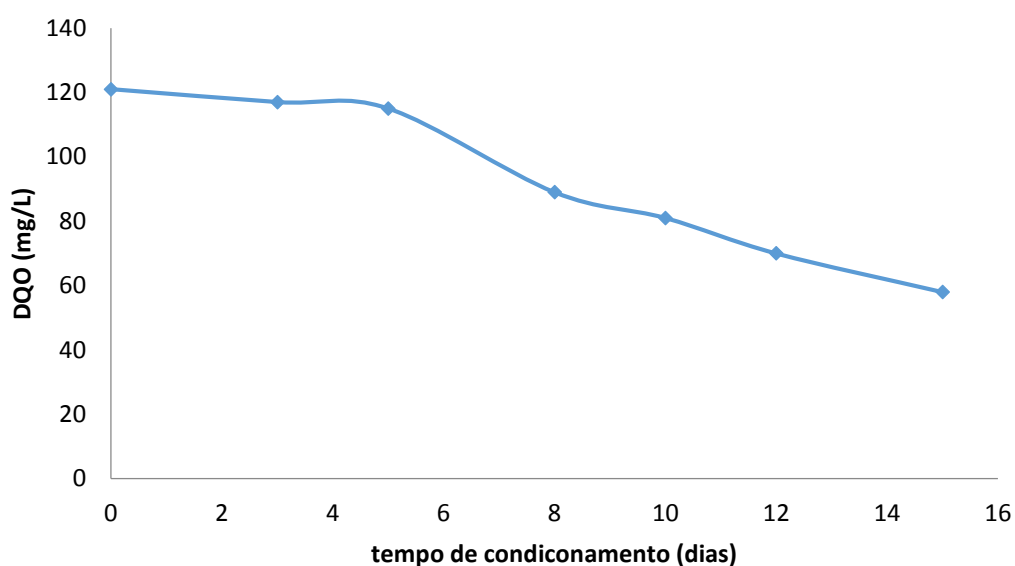
Alguns dos parâmetros apresentaram uma grande faixa de variação, em especial os SST e os SSV.

Vale ressaltar que os efluentes gerados em todo o processo de refino apresentaram uma grande variação nos padrões de qualidade (físico-químicos) gerados durante todo o tempo de avaliação.

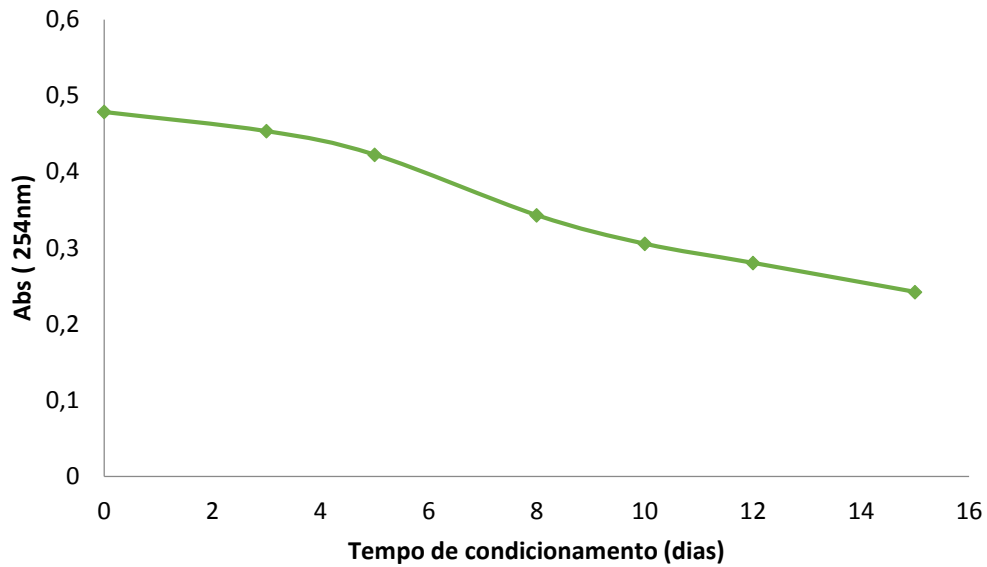
Efluentes líquidos são gerados na maioria dos processos químicos em uma refinaria, a variação da composição do efluente depende de cada processo de refino do petróleo. Deste modo, fica claro que tais despejos possuem características qualitativas e quantitativas variáveis, no que diz respeito à sua composição. (ECKENFELDER, 2000).

## 4.2 Avaliação da Preservação do Biotratado

O acompanhamento foi realizado por um período de duas semanas, com amostras sendo recolhidas diariamente (exceto, nos sábados e domingos) com base nos parâmetros de DQO (mg/L) e ABS (254nm), como já identificados no capítulo anterior. Nas Figuras 4.1 e 4.2, podemos identificar os resultados de DQO e absorbância da amostra avaliada dentro de um período de 15 dias.



**Figura 4.1: Acompanhamento do efluente biotratado em termos de DQO durante um período de 15 dias**



**Figura 4.2: Acompanhamento do efluente biotradado em termos de Abs 254 durante um período de 15 dias**

Conforme apresentado nos resultados, os ensaios deveriam ser reproduzidos em um período não maior do que 5 dias (tempo em que os parâmetros começam a se modificar significativamente). Dessa maneira, todas as análises dos ensaios realizados foram efetuadas em um período menor que 5 dias. Além disso, não sendo possível realizar todos os ensaios de adsorção dentro deste período, os resultados dos diferentes experimentos foram reportados como porcentagem de remoção em relação a um ensaio Branco, sempre processado juntamente com os experimentos.

O processo de congelamento poderia ser uma opção, porém as amostras em questão após descongelamento, apresentavam sólidos suspensos apesar de serem filtradas antes de serem congeladas.

### 4.3 Avaliação do Tempo de Equilíbrio

As Figura 4.3, 4.4 e 4.5 indicam o acompanhamento em relação a remoção em termos de DQO, Abs e COD nos dois tipos de carvão utilizados na faixa de tempo de agitação de 5 a 120 min.

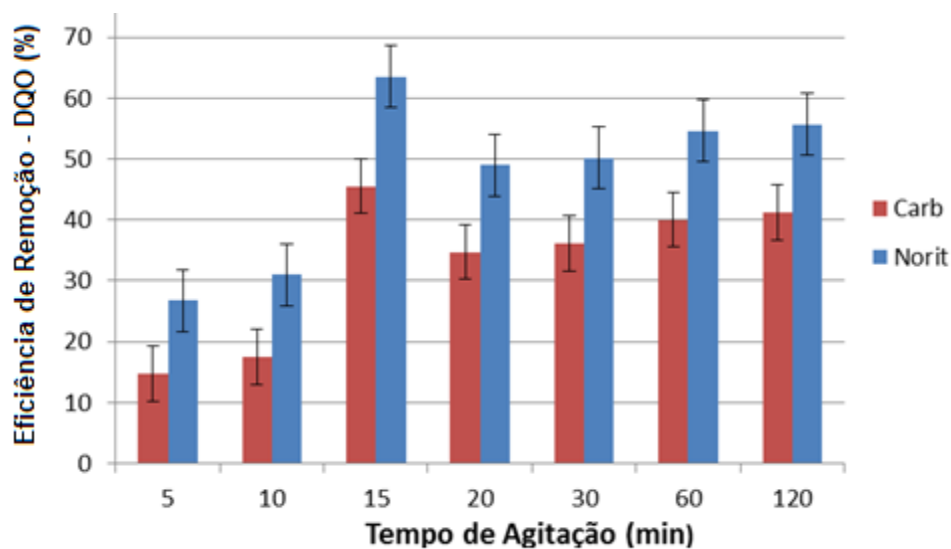


Figura 4.3: Resultados de eficiência de remoção de DQO no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção para CAP (Norit e Carbomafra) na dosagem de 50 mg/L.

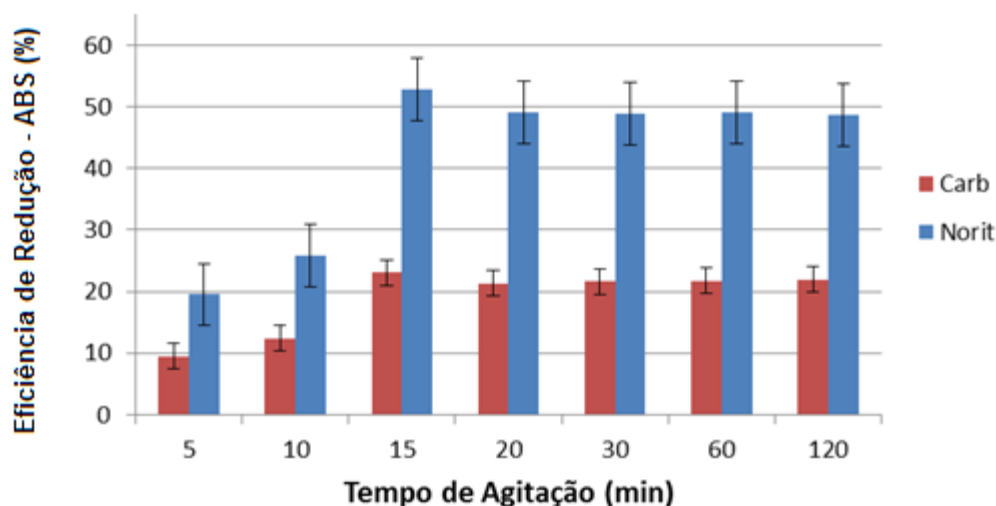
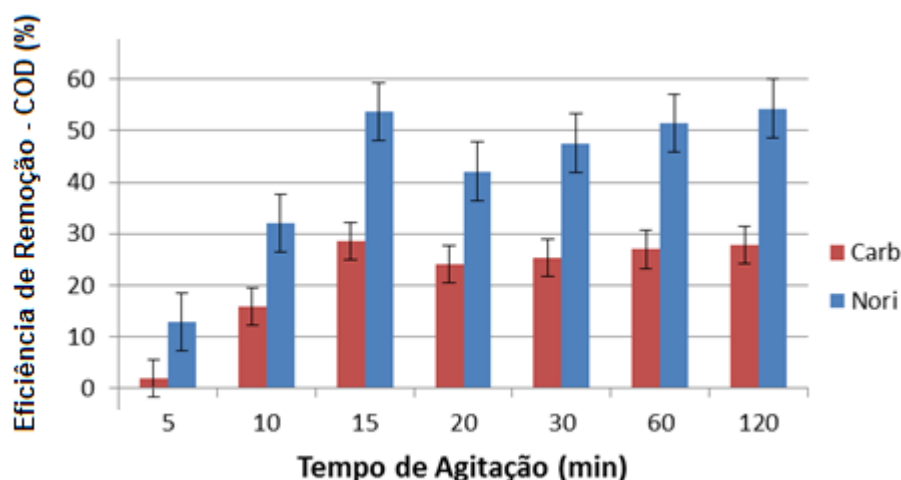


Figura 4.4: Resultados de eficiência de remoção de absorbância 254 nm no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L.



**Figura 4.5: Resultados de eficiência de remoção de COD no equilíbrio para diferentes tempos de adsorção e CAP utilizados Norit e Carbomafra na dosagem de 50 mg/L.**

Devido as suas propriedades de adsorção os carvões mantiveram durante o período de ensaio momentos onde ocorria a adsorção e dessorção dos poluentes até manter o equilíbrio. O equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície é igual à taxa de dessorção das moléculas a partir da superfície (METCALF e EDDY, 2003).

Em todos os resultados podemos identificar que o equilíbrio foi atingido a partir dos 15 minutos. Sendo assim, os próximos ensaios serão realizados em 15 minutos e também em 120 minutos, que é o tempo sugerido pela norma ASTM 3860-98.

Os resultados de absorvância 254 nm reproduziram os obtidos para DQO, foram alcançadas remoções de absorvância a 254 nm de 52% em 15 minutos e 49% em 120 minutos para o carvão Norit e 23% e 22% nos respectivos tempos de 15 e 120 minutos para o carvão Carbomafra. Esses resultados estão de acordo com os obtidos no parâmetro de DQO, o qual o carvão Norit obteve mais eficiência de redução de DQO e Abs.

Couto (2014) avaliou o tempo ótimo de equilíbrio com o efluente de refinaria em experimento com a adsorção em carvão ativado em pó similarmente aos processos realizados neste presente estudo. Em seu trabalho, foi verificado que a adsorção é mais rápida a partir de 15 min, porém, o seu valor de máxima eficiência também é identificado no tempo de 120 minutos.

#### 4.4 Avaliação da Concentração de CAP

Os ensaios de concentração se basearam nos tempos estipulados por norma (120 min) e no tempo de grande eficiência encontrado no ensaio cinético (15 min). Neste caso, como os experimentos foram realizados juntamente a variação da qualidade da amostra, conforme mostrado no item 4.2, sendo, portanto, os resultados, neste caso, reportados em termos de concentração.

Os ensaios de concentração foram realizados com massas diferentes de carvão para o mesmo tempo de agitação. As concentrações variaram de 40 a 150mg/L para o carvão de origem betuminosa e de 40 a 300 mg/L para o de origem vegetal.

As medições foram realizadas em relação aos parâmetros de qualidade: DQO, Abs (254nm) nos tempos de 15 e 120 minutos e COD para o tempo de 15 minutos, conforme ilustrado nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

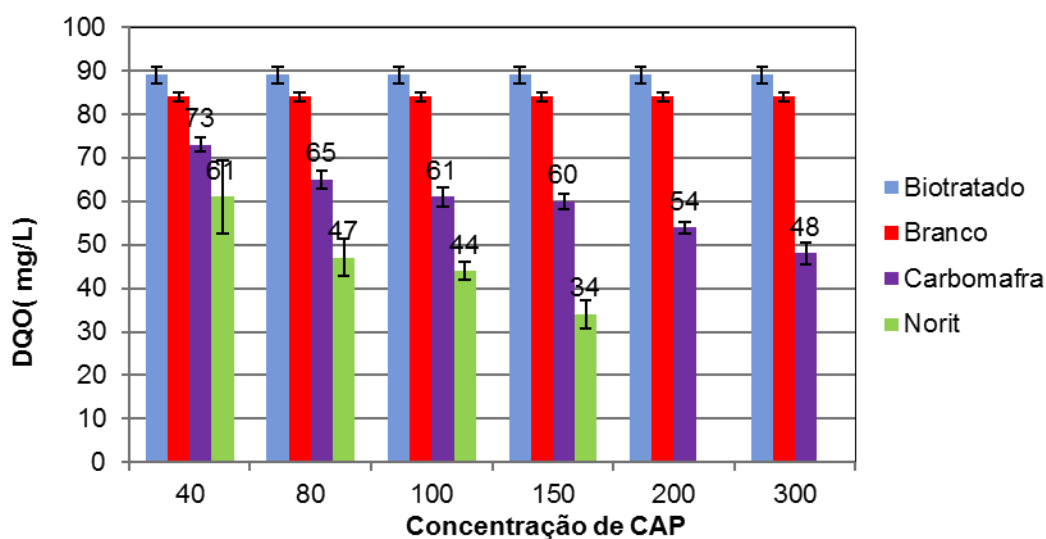
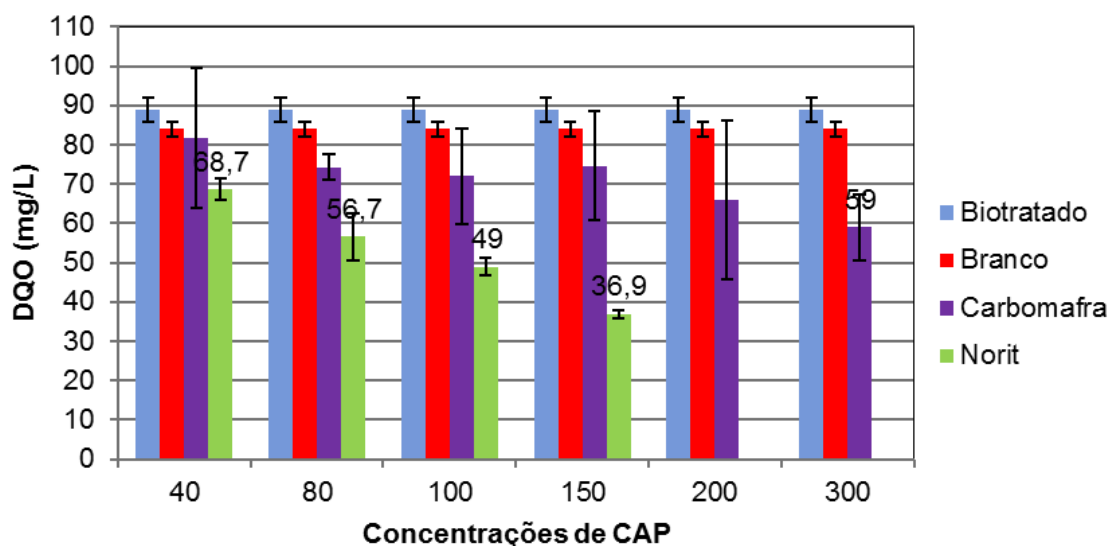


Figura 4.6: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra e Norit para o tempo de 15 minutos.



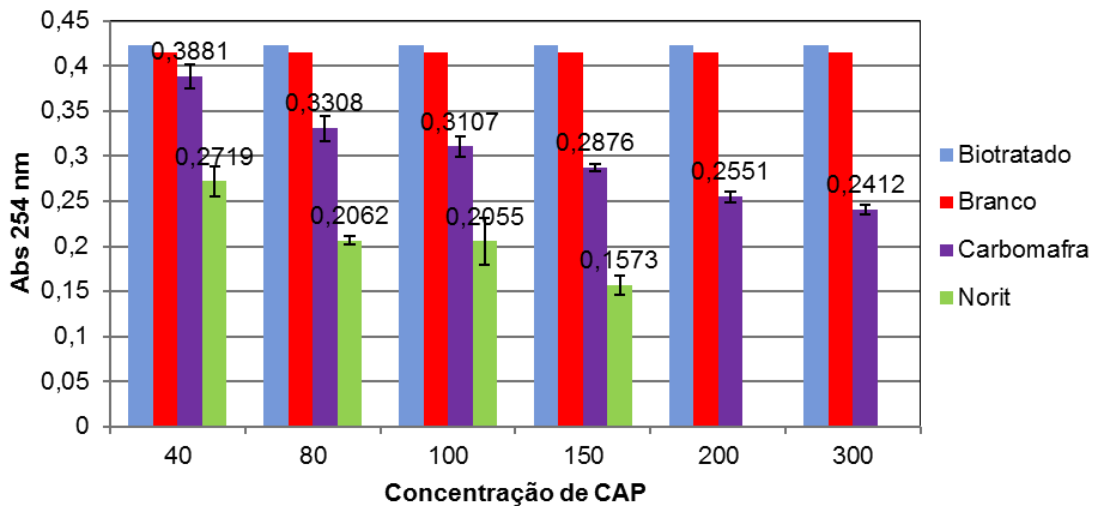


**Figura 4.7: Resultados de DQO para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra e Norit para o tempo de 120 minutos.**

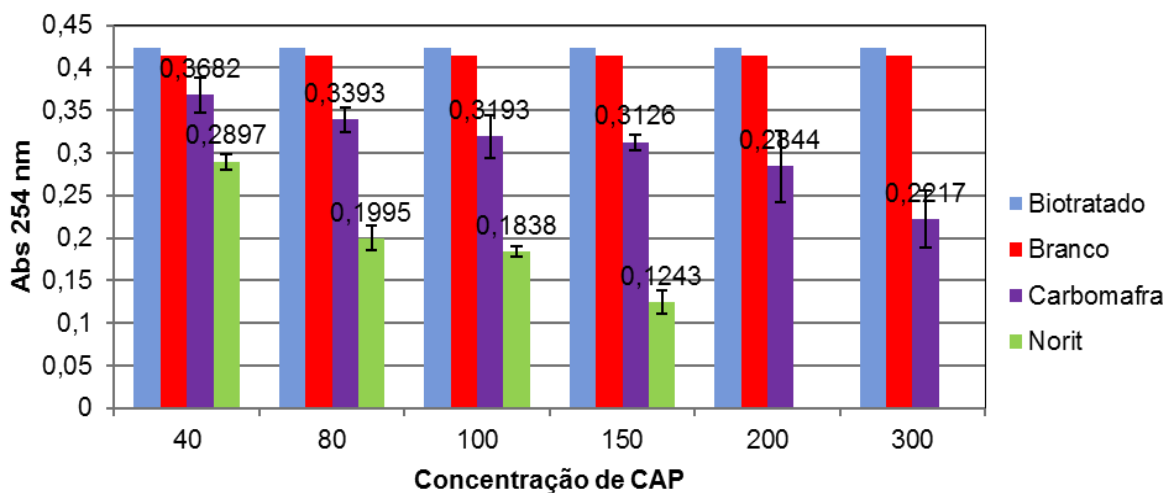
Os resultados pautados no parâmetro de DQO apresentou resultado como esperado, ocorrendo a diminuição do valor de DQO conforme o aumento da concentração dos respectivos carvões.

O efluente tratado pelo carvão da marca Norit apresentou uma menor quantidade de matéria orgânica mesmo que comparado com o efluente com o uso de Carbomafra com o dobro de concentração de CAP. Em todos os ensaios, o carvão da marca Norit se apresentou mais eficiente em remover matéria orgânica.

Os Resultados, em termos de Absorbância a 254nm apresentaram o mesmo comportamento evidenciado para o parâmetro de DQO, conforme pode ser observado nas Figuras 4.8 e 4.9.

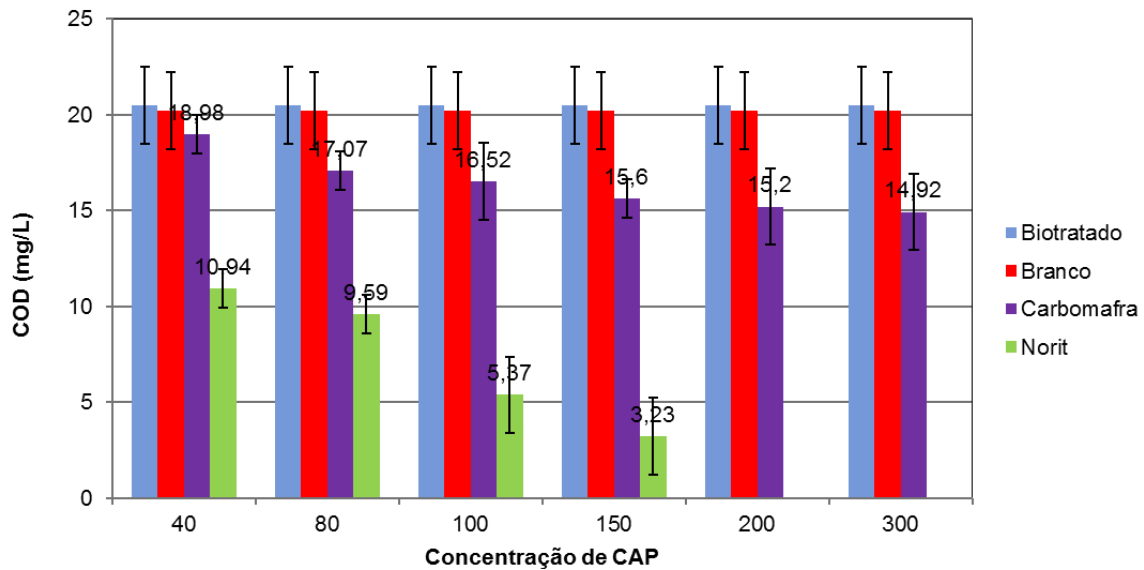


**Figura 4.8: Resultados de Absorbância para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra e Norit para o tempo de 15 minutos.**



**Figura 4.9: Resultados de absorbância a 254 nm para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra e Norit para o tempo de 120 minutos.**

Os resultados de COD estão apresentados na Figura 4.10 e só foram realizados para os ensaios de 15 min.



**Figura 4.10: Resultados de COD para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra e Norit para o tempo de 15 minutos.**

Em todos os ensaios em que foram avaliadas as concentrações do carvão, é visível a maior eficiência do carvão tipo Norit em detrimento do Carbomafra, que mesmo em concentrações duas vezes maior ainda foi superado pelo de origem betuminosa.

Os resultados obtidos no parâmetro de COD demonstram que o carvão Norit obteve maiores valores de remoção de poluente, alcançando valores de 3,23 mg/L de COD e eficiência de remoção de 84 %. As concentrações obtidas nos ensaios de 15 e 120 minutos foram bem similares, ao contrário do que ocorreu com a DQO.

Diante dos resultados obtidos, considerando o limite dado pela refinaria (COT < 10 mg/L) para o efluente ser utilizado na etapa de dessalinização e tendo uma margem de segurança devido a variações que ocorrem no efluente biotratado, foi escolhido o carvão Norit na concentração de 150 mg/L e 15 minutos de adsorção para realização de fracionamento por membranas e avaliação da toxicidade.

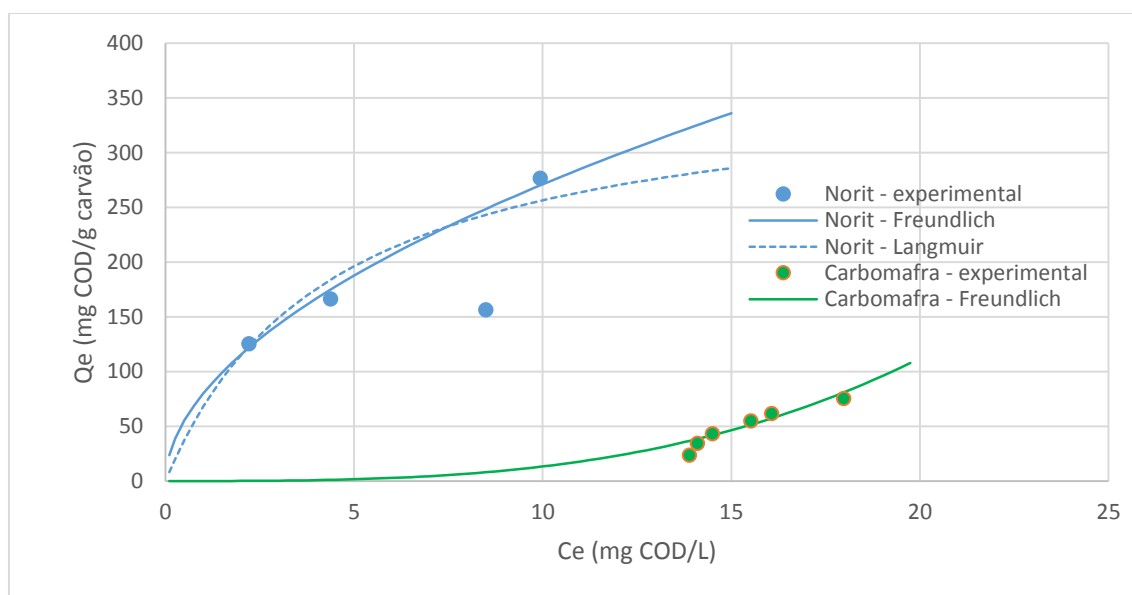
Machado (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT®) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico nos ensaios em batelada avaliados por remoção de DQO solúvel e absorvância em 254 nm. Obteve-se para as concentrações 1, 2 e 5 g/L de CAP (Carbono 118 CB) altas remoções de DQO em torno de 80 % para a concentração de CAP de 1 g/L e de aproximadamente 90% para 2 e 5 g/L de CAP. Foi observada redução da Absorvância em 254 nm de 57% para a

concentração de 1,0 g/L do carvão carbono 118 CB, 67 % para 2.0 g/L e 78% para 5,0 g/L, respectivamente.

No presente trabalho, as concentrações de carvão ativado foram menores e os resultados apresentaram resultados equiparáveis o experimento citados anteriormente, realizado por Machado (2010).

## 4.5 Isoterma de Adsorção

A isoterma apresentada na Figura 4.11 foi desenvolvida a partir dos dados relativos ao Carbono Orgânico Dissolvido (COD) com amostras que ficaram em agitação com os carvões ativados (Norit e Carbomafra), no tempo de agitação estabelecido por norma, de 120 min, no **APÊNDICE I** está a tabela com os respectivos resultados e os coeficientes da regressão linear. As concentrações de carvão variaram conforme apresentado no Capítulo 3.



**Figura 4.11: Gráfico comparativo dos ensaios realizados com os modelos de isotermas de adsorção dos carvões ativados**

O carvão da marca Norit conseguiu ser representado por ambos os modelos de adsorção, porém o carvão da marca Carbomafra não apresentou uma linearização compatível com o modelo de Langmuir.

## 4.6 Fracionamento do Efluente Tratado com CAP

Esta etapa teve como objetivo avaliar a faixa de massa molecular contida no efluente branco e efluente tratados pela adsorção por carvão ativado em pó. Os fracionamentos de moléculas foram realizados entre membranas de 200 a 1000 Daltons.

O aumento do número de átomos de carbono em uma molécula são responsáveis pelo decréscimo da condutividade elétrica e a permeabilidade da membrana no sistema de EDR (COUTO,2014).

As Figuras 4.12 e 4.13 ilustram o processo de fracionamento para as três diferentes condições já citadas do efluente de refinaria para os parâmetros de Absorbância a 254nm (por extrapolação) e COD (mg/L).

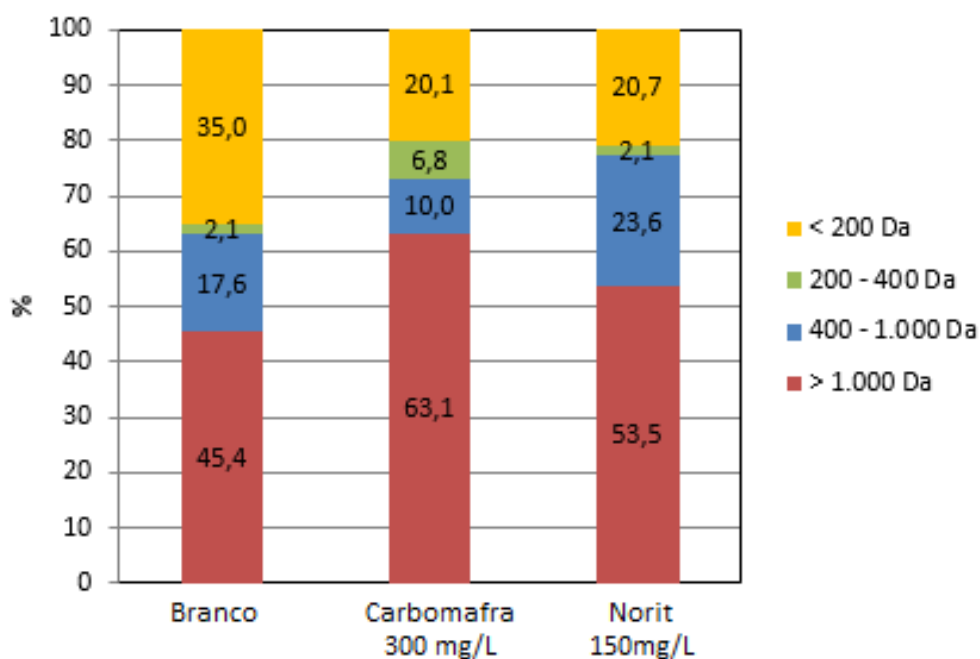
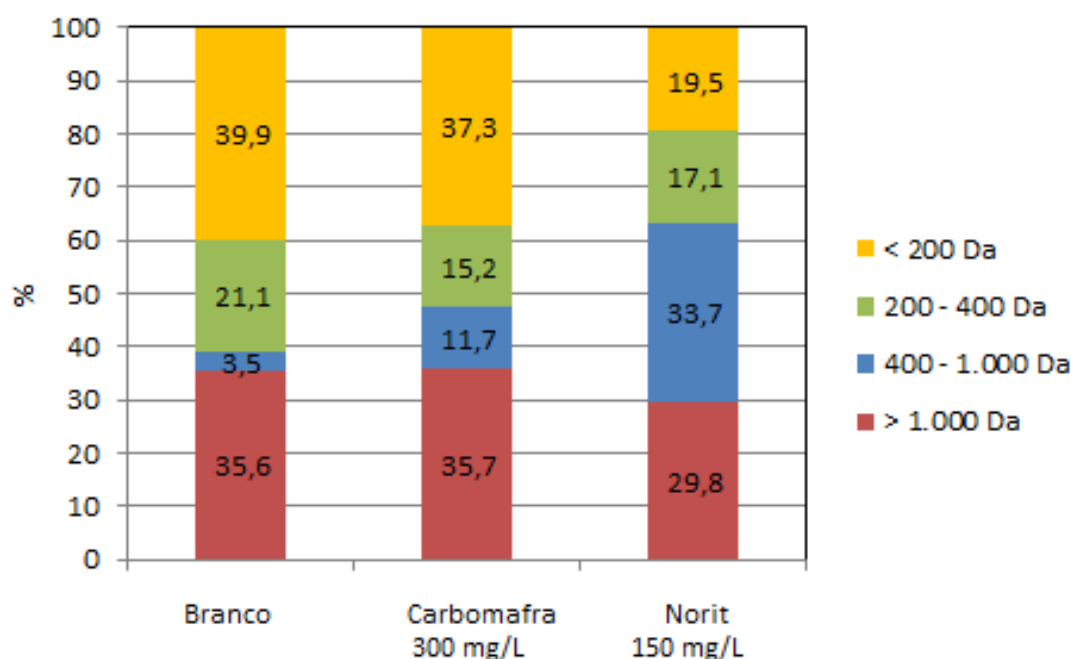


Figura 4.12: Resultado do fracionamento em relação a medição de absorbância a 254nm



**Figura 4.13: Resultado do fracionamento em relação a medição de COD**

Os resultados mostram que os percentuais de partículas de menores dimensões foram adsorvidos pelos carvões, sobretudo o da marca Norit, tanto em relação a absorvância 254 como em relação ao COD.

No parâmetro de abs 254 nm avaliou-se que o tratamento com carvão ativado em pó adsorve com mais eficiência as moléculas na fração menor que 200 Da comparado ao efluente branco (biotratado que passou pelo processo de filtração e agitação).

O efluente para ser tratado por eletrodialise reversa necessita da diminuição do tamanho das moléculas na faixa de 200 – 400 Da. Machado (2008), cita que solutos em um efluente com massa molar de até 100 Da podem ser tratados por EDR. Através dos resultados de fracionamento com membranas, foram demonstrados que a remoção de faixas de tamanho de moléculas variou em cada parâmetro no tratamento com carvão ativado em pó, o mesmo foi reportado por Santiago.

A Equação 7 relaciona o tamanho da molécula em Daltons com o tamanho do poro da membrana (ERICKSON, 2009). Sendo assim 400 Da equivalem a 4,86 nm e 200Da equivalem a 3,86 nm.

$$R = 0,66 \times MW^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

Onde:

- R = tamanho do poro em nanômetro e;
- MW, massa molar em Daltons.

O carvão Norit possui característica mesoporoso/microporoso, já que o diâmetro médio de seus poros é de 2,81 nm (Machado, 2010).

Diante dessa característica, acredita-se que as moléculas menores que 400 Da sejam preferencialmente adsorvidas pelo carvão.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de absorvância 254nm e COD do Efluente biotratado (branco) e efluente após adsorção nas diferentes frações.

**Tabela 4.4: Resultados em termos de Abs e COD para as diferentes frações**

	Membranas	COD (mg/L)	ABS (245nm)
Biotratado (Branco)	Sem fracionamento	18,88	0,4107
	< 1000	15,21	0,2803
	< 400	14,38	0,1901
	< 200	9,41	0,1895
Norit (150mg/L)	Sem fracionamento	8,2	0,1431
	< 1000	7,2	0,0831
	< 400	3,75	0,0408
	< 200	2	0,0371
Carbomafra (300mg/L)	Sem fracionamento	9,85	0,2673
	< 1000	8,44	0,1232
	< 400	6,9	0,0897
	< 200	4,9	0,0671

Os resultados obtidos não apresentam valores de concentrações similares as outras etapas experimentais, esta variação pode ser justificada pelo fato de que o efluente utilizado para análise de fracionamento não é o mesmo (coletas diferentes) utilizado nos ensaios anteriores ( bombonas diferentes).

## 4.7 Caracterização do Efluente Tratado

Como uma avaliação final, verificou-se que o efluente tratado em nível terciário com o carvão ativado na marca Norit (eleito o mais eficiente), nas condições de tempo e concentrações vantajosas, atende às especificações para os reúsos propostos no presente trabalho.

Como a entrada para eletrodialise apresenta concentrações de poluentes mais restritivas, a análise comparativa foi feita a partir da entrada de EDR, pois se a mesma for atendida, conseqüentemente o uso direto para refrigeração será viável.

Conforme indicado na Tabela 4.5, os parâmetros físico químicos avaliados evidenciaram qualidade do efluente tratado pelo CAP para servir de entrada para o processo de eletrodialise.

**Tabela 4.5: Parâmetros comparativos do tratamento com CAP (Norit) para processo de EDR**

Entrada EDR		
Parâmetro	Máx permitido	Após adsorção Norit (150mg/L)
Ferro (mg/L)	0,3	0,10
Manganês (mg/L)	0,1	< 0,01
Sulfeto (mg/L)	0,1	< 0,045
Alumínio (mg/L)	0,1	< 0,05
Cloro Livre (mg/L) contínuo	0,5	0,40
Cloro Livre (mg/L) pico	30	2,00
Óleos e graxas (mg/L)	2	< 5,00
DQO (mg/L)	50	12,00
COT (mg/L)	15	6,20
Temperatura (°C)	43	< 40
Turbidez (NTU) contínuo	0,5	< 0,50
Turbidez (NTU) pico	2	< 0,50



Os parâmetros de dureza, SDT, cloretos, pH e alcalinidade não são utilizados como parâmetro para entrada da EDR, porém, são usados para o uso direto em torres de refrigeração.

A Tabela 4.6 mostra o resultado dos parâmetros mencionados para o uso do efluente no sistema de refrigeração.

**Tabela 4.6: Relação de parâmetros para reúso do efluente em sistemas de refrigeração**

Água de Resfriamento		
Parâmetro	Max. Permitido	Após adsorção Norit (150mg/L)
Cloretos (mg/L)	500	90
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	500	70
Dureza (mg de CaCO <sub>3</sub> /L)	650	100
SST (mg/L)	100	< 10
Alcalinidade (mg de CaCO <sub>3</sub> /L)	350	120
pH	6,9 a 9,0	7,9

Os resultados apontam que efluente tratado pode ser reutilizado diretamente para refrigeração em torres de resfriamento, com base nestes parâmetros avaliados.

Vale ressaltar que nem todos os parâmetros, que são usados para referência visando o reúso, foram medidos neste presente trabalho. Algumas análises exigiam o uso de equipamento faltantes em laboratório ou que necessitavam de um tempo maior para análise.

## 5. Conclusões e Sugestões

A seguir são listadas as principais conclusões do trabalho:

- ✓ Os ensaios de adsorção realizados, permitiram a avaliação de um tempo de equilíbrio, 15min.
- ✓ Com a aumento das concentrações de carvão, percebemos o aumento proporcional em sua eficiência na remoção de poluentes e contaminantes.
- ✓ O fracionamento permitiu verificar a eficiência do carvão na remoção de moléculas orgânicas menores (< 400 Da), tais moléculas que em solução inviabilizam a entrada no sistema de eletrodialise reversa.
- ✓ O carvão Norit se mostrou mais eficiente em todas os experimentos realizados, inclusive em concentrações 50% menores que a do carvão Carbomafra.
- ✓ Nas condições ideais de concentração e tempo de agitação, o carvão Norit permitiu a obtenção de um efluente próprio para o uso de refrigeração e entrada do processo de EDR, segundo os parâmetros de Absorbância (254nm), DQO e COD.

### Sugestões para pesquisas futuras

Para os próximos trabalhos que sejam voltados a esta área de estudo, sugiro o uso direto do Carvão Ativado da marca Norit com concentrações mais altas das que as testadas neste projeto, para que se possa alcançar padrões ainda melhores e mais satisfatórios. Assim como, o uso de outros tipos de adsorventes.

Outro fator de grande importância que poderia ser avaliado, seria a questão dos resíduos gerados no processo de tratamento desenvolvido por este trabalho. O carvão ativado com contaminantes adsorvidos no mesmo se comporta como um resíduo gerado no processo. Seu tratamento (regeneração) ou disposição final adequada pode ser avaliada em trabalhos futuros.

## 6. Referências

ABNT NBR 6111 – Torres de Resfriamento de água, 1980.

ANA (Agência Nacional de Águas), *Demandas do Uso Consuntivo*, Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/>. Acesso em: Julho, 2014.

AKTAS, O. ÇEÇEN, F. *Activated carbon addition to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 793–802 (2001).

ASTM, 1998, *Standard Practice for Estimating the Operating Performance of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique*, American Society for Testing and Materials, Designation D 3922 – 89, Reapproved 1993.

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

BARBOSA, Fernanda. - *Regulamentação do reuso de água em refinarias – análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional*. 2007. 268 dissertação de Mestrado, COPPE/ Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

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

CLAUDINO, Andréia. *Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes*. 2003. 101 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina, PR, 2003.

CLAUDINO, 2007. Andréia Claudino. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Programa de pós em engenharia química. Univ. Federal de Santa Catarina. Dissertação Mestrado. Florianópolis, 2003.

CAMMAROTA, M.C. Notas de aula: Biotecnologia Ambiental. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. (2013).

CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras), 2005, "Tratamentos avançados de Efluentes hídricos – PROAMB 5 - Reúso de Efluentes de Refinarias", *efluentes Hidricos: Resultados em P&D*, n. 2, dezembro

CIOLA, R.; Fundamentos da Catálise. Editora da USP: Moderna 1, p. 377, 1981.

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

CONAMA, *Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n° 357, de 17 de março de 2005* (on-line). Disponível em: [www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf](http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf). Acesso em 12/09/2014.

CONAMA, *Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011* (on-line). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acesso em 30/01/2015.

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

COSTA, F.C, *et al.*, M. *Aplicação de Carvão Ativado em Pó (CAP) ao Processo Biológico de Tratamento de um Efluente da Indústria Química. Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 2, p. 170-176. (2003).

COUTO, J. M. S, - *Estudos de tratabilidade de efluente de refinaria de petróleo com vistas ao reúso*. Dissertação de M. Sc., EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2014.

Droguett, Sergio E. – Livro: *Elementos de catálisis heterogenea. Organización de los Estados Americanos*, OEA. Washington. US. 1983. 116 p.

ECKENFELDER, W. W. J. *Industrial Water Pollution Control, Third Edition, The McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering*, 2000.

FLORIDO, Priscilla - *Tratamento do Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas*. 2011. 173 f. Tese (Doutorado Programa de Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

HESPANHOL, I., “Potencial de reúso de água no Brasil: Agricultura, indústria, municípios e recarga de aquíferos”. *In: Mancuso, P., Santos, H. dos (orgs)*, Barueri, SP, Manole (USP), 2003.

Homem, 2001. E. M., *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólitas utilizando sistemas de leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, São Paulo.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em <[www.iupac.org](http://www.iupac.org)>. Acesso em 6 de março de 2015.

MASSCHELEIN, W.J. (1992). “Adsorption.” *In: Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA.321-363.

MACHADO, Mara. Avaliação do Processo de Eletrodialise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2008. 198 f. Dissertação (Mestrado – Escola de Engenharia Programa de pós-graduação Engenharia de Minas) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2008.

MACHADO, Carla. Avaliação do Processo de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2010. 128 f. Dissertação de (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

METCALF & EDDY, Inc. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 2003.

MAIA, Leticia. Uso de Carvão Ativado em Pó no Tratamento Biológico de Lixiviados de Aterro de Resíduos. 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MARIANO, Jacqueline Barboza. *IMPACTOS AMBIENTAIS DO REFINO DE PETROLEO* - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE 2001.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acessado em: 04 de junho de 2013.

PETROBRAS. Relatório de Impacto Ambiental do COMPERJ. Rio de Janeiro, Petrobras e Concremat, 2007.

PETROBRAS. Relatório de Impacto Ambiental da REPLAN. São Paulo, Petrobras e Lazzarini Consultoria Ambiental, 2006.

POMBO, Felipe Ramalho - *Gestão da demanda de água na indústria de refino de petróleo: desafios e oportunidades de racionalização*/ Felipe Ramalho Pombo. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Planejamento Energético. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

SANTIAGO V.M.J - Consultor Sênior Petrobras. Comunicação pessoal. Rio de Janeiro – 2013

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

SOUZA, T. F., 2012, *AValiação DA OZONIZAÇÃO E O<sub>3</sub>/UV SEGUIDO DE MEMBRANAS PARA O REÚSO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO*, *Dissertação de Mestrado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VEIGA, A. A., 2009, *Tratamento de Águas de Caldeira e Resfriamento*, Curso NIRAE, 2 de Outubro de 2009. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/nirae/cursos.html>. Acesso em: Dezembro, 2009.

VALENCIA, C. A. V., 2007, *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola*. 2007. 116 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica)*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

VIZCARRA, 2003. Claudia Alexandra Vizcarra. *Avaliação do carvão Ativado na remoção de Pesticidas*. *Dissertação de Mestrado*. PUC-RJ, 2003.

VON SPERLING, Marcos. *Introducao a qualidade e ao tratamento de esgotos*. 3 ed. - Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitaria e Ambiental; Universidade Federal Minas Gerais, 2005.



## 7. Apêndice

### Resultados de COD para Isoterma & Linearização da Isoterma de COD.

Tabela 1 Anexo I – Resultados de COD para as diversas concentrações e tipos de carvão

COD (mg/L)		
120 min		
Branco	21 mg/L	
Conc. De Carvão	Norit	Carbomafra
40	9,94	17,98
80	8,49	16,07
100	4,38	15,52
150	2,21	14,5
200		14,1
300		13,89

Conforme as fórmulas apresentadas no capítulo 2.5.2, chegamos ao seguinte levantamento de valores:

Tabela 2 Anexo I – Valores obtidos para linearização da isoterma do carvão Norit

X/M	Ceq	log x/m	log ce	1/x/m	1/ce
276,5	9,94	2,441695	0,997386	0,003617	0,100604
156,375	8,49	2,194167	0,928908	0,006395	0,117786
166,2	4,38	2,220631	0,641474	0,006017	0,228311
12,52667	2,21	1,097836	0,344392	0,07983	0,452489

Aonde,

X = quanto foi adsorvido (mg)

Co = Concentração inicial (mg/L)

Ceq = Concentração após tratamento

V = Volume (L)

M = Massa de carvão (g)

Após as tentativas de plotagem dos gráficos, chegamos ao seguinte resultado, como mostrado nas Figuras 1, 2, 3 e 4, que representam os gráficos dos ensaios para os dois tipos de carvão. Os valores de  $1/n$  podem ser identificados como o coeficiente angular na reta e os valores de  $\ln(k_f)$  são interpretados como os coeficientes lineares.

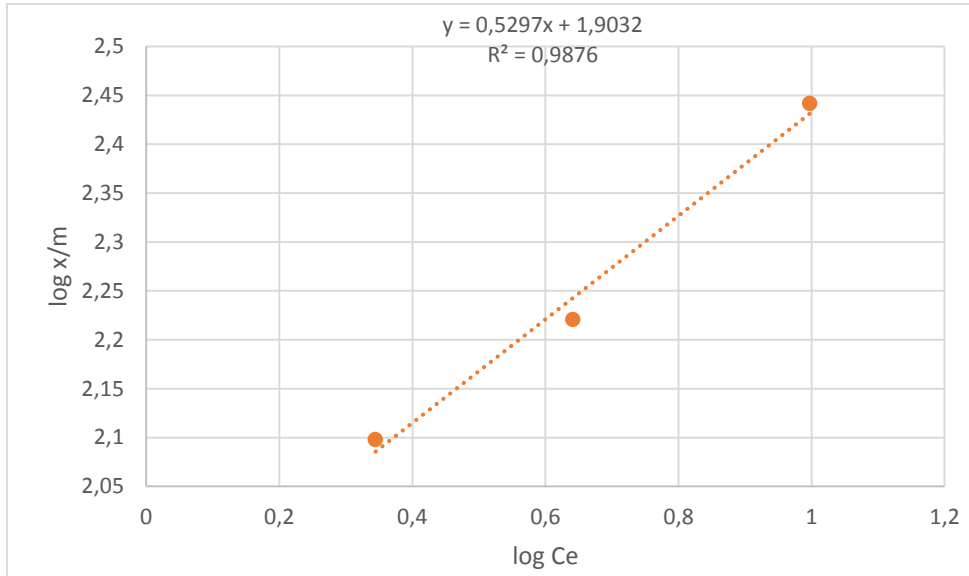


Figura 1 Anexo I - Reta encontrada pela análise da isoterma seguindo o modelo de Freundlich com carvão Norit

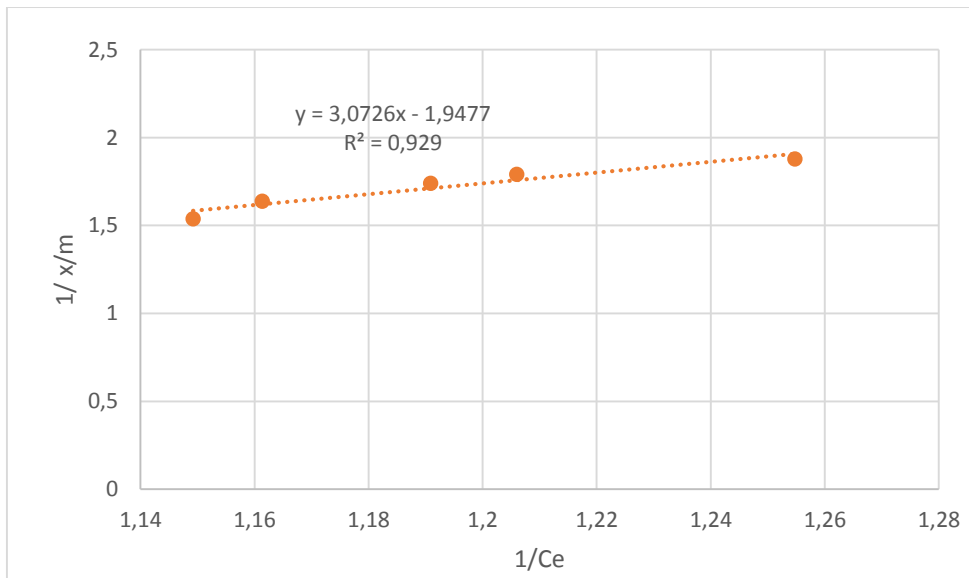


Figura 2 Anexo I - Reta encontrada pela análise da isoterma seguindo o modelo de Langmuir com carvão Norit

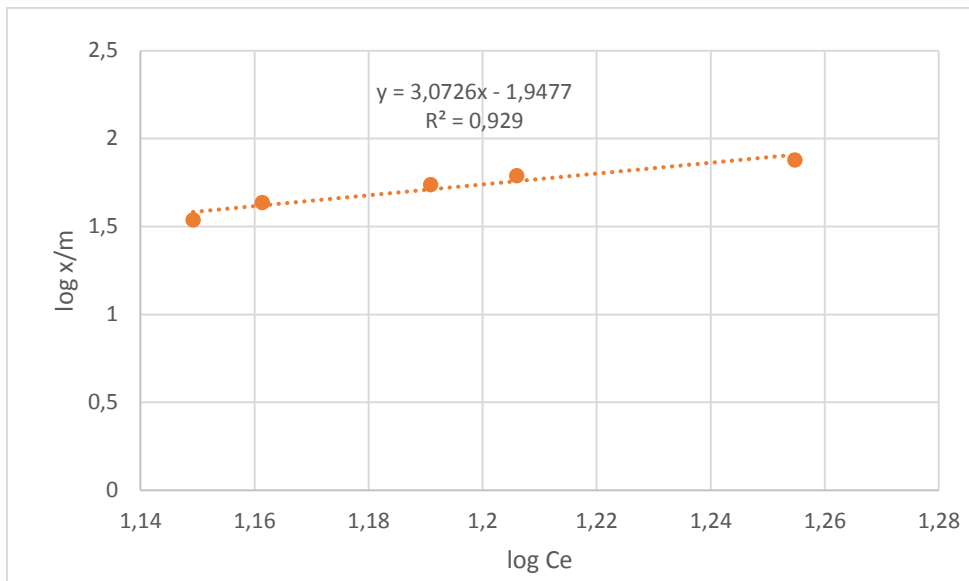


Figura 3 Anexo I - Reta encontrada pela análise da isoterma seguindo o modelo de Freundlich com carvão Carbomafra

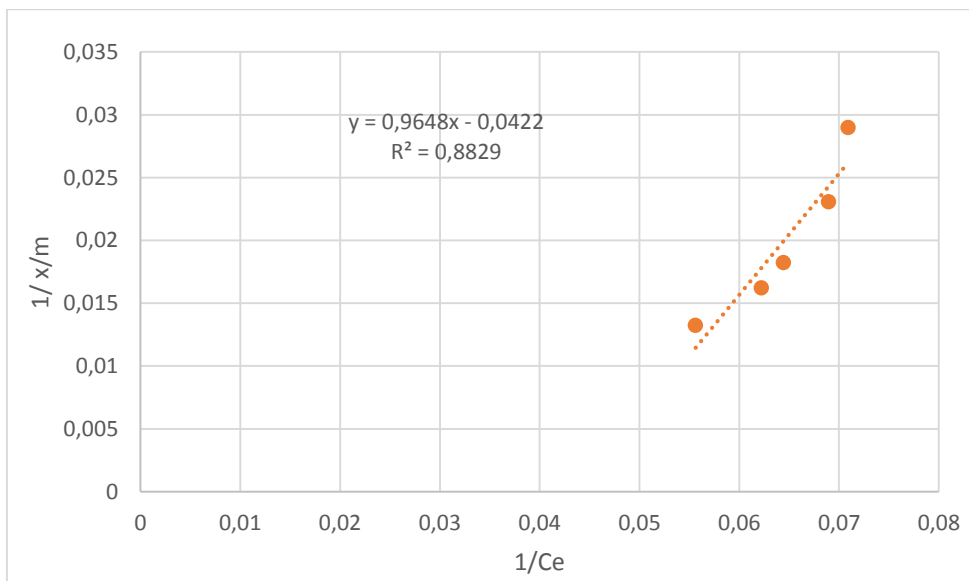


Figura 4 Anexo I - Reta encontrada pela análise da isoterma seguindo o modelo de Langmuir com carvão Carbomafra

Na figura 4, podemos identificar que o parâmetro apresentou um resultado negativo, logo, o modelo neste caso, não representa o fenômeno.

**Tabela 3: Resultados das isotermas Freundlich e Langmuir para descrever o processo de adsorção pelo carvão Norit**

carvão	Norit			(mg/g)		
g/L	ce	log ce	1/ce	x/m	log x/m	1/x/m
0,04	9,94	0,997386	0,100604	276,5	2,441695	0,003616637
0,1	4,38	0,641474	0,228311	166,2	2,220631	0,006016847
0,15	2,21	0,344392	0,452489	125,2666667	2,097836	0,00798297

carvão	Norit			(mg/g)		
g/L	ce	log ce	1/ce	x/m	log x/m	1/x/m
0,04	9,94	0,997386	0,100604	276,5	2,441695	0,003616637
0,1	4,38	0,641474	0,228311	166,2	2,220631	0,006016847
0,15	2,21	0,344392	0,452489	125,2666667	2,097836	0,00798297

**Tabela 4: Resultado da isoterma de Freundlich para descrever a adsorção no carvão Carbomafra**

Carvão	carbomafra			mg/g		
g/L	ce	log ce	1/ce	x/m	log x/m	1/x/m
0,04	17,98	1,25479	0,055617	75,5	1,877947	0,013245033
0,08	16,07	1,206016	0,062228	61,625	1,789757	0,016227181
0,1	15,52	1,190892	0,064433	54,8	1,738781	0,018248175
0,15	14,5	1,161368	0,068966	43,33333333	1,636822	0,023076923
0,2	14,1	1,149219	0,070922	34,5	1,537819	0,028985507