



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA E PREVISÃO DE IMPACTOS DO PROCESSO

Thaynara Paula da Silva

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca

Rio de Janeiro

Abril de 2016

Silva, Thaynara Paula da

Tratamento de Efluente de Refinaria Utilizando Carvão Ativado : Avaliação da Eficiência e Previsão de Impactos do Processo / Thaynara Paula da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental, 2016.

xii, 66 p. : il. ; 29,7 cm

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 62 - 66.

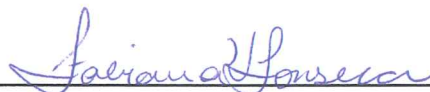
1.Isotermas de Adsorção 2.Tratamento de Efluentes  
3.Coluna Rápida em Pequena Escala 4. Previsão de Impacto I. Paula da Silva, Thaynara. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Ambiental. III. Título.

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA  
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO: AVALIAÇÃO DA  
EFICIÊNCIA E PREVISÃO DE IMPACTOS DO PROCESSO

Thaynara Paula da Silva

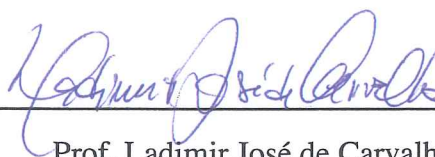
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO AMBIENTAL.

Examinada por:



---

Profª Fabiana Fonseca, D. Sc. (orientadora)



---

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.



---

Larissa Loureiro Salgueiro da Silva, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
ABRIL DE 2016

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho aos meus pais, Marcia e Hamilton, à minha irmã Thaissa, à minha família e a todos que me apoiaram no caminho até aqui.



### **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 proporcionou uma formação complementar em Engenharia Ambiental com foco na Indústria do Petróleo, Gás, e Biocombustíveis na área de Ecologia Industrial, e em especial a professora Cláudia Morgado e ao professor Newton Richa, pela oportunidade, apoio e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre presente em minha vida, ter colocado pessoas inspiradoras no meu caminho e me dado forças pra continuar sempre.

À minha mãe Marcia, meu pai Hamilton e minha irmã Thaissa, por se fazerem presentes e me apoiarem incondicionalmente em todas as minhas decisões. O apoio e amor de vocês é fundamental para todas as minhas realizações. Amo vocês.

À minha família pelo apoio, em especial minha Tia Lene, por estar sempre presente desde os primeiros momentos.

Ao Quentin, por acreditar, me motivar e me inspirar confiança. Je t'aime.

À professora Cláudia Morgado e professor Newton Richa pelo apoio e incentivo. Aos colegas do PRH 41 e Gestore por compartilharem ensinamentos.

À minha orientadora, professora Fabiana, pelo tempo e atenção dedicados a mim e pelos ensinamentos passados, fundamentais para a concretização do trabalho.

Aos professores da Ambiental que me inspiraram, pelo conhecimento compartilhado e atenção.

À CAPES e ao Ciência Sem Fronteiras, pela oportunidade de realizar meu intercâmbio acadêmico na Suécia. Foi uma experiência única e muito proveitosa.

Aos amigos de longa data, por se fazerem sempre presentes nos momentos difíceis, compartilharem alegrias e entenderem minha ausência. À Aline, por estar sempre presente, compartilhando momentos desde os tempos de SAAC.

Aos amigos da graduação, com quem compartilhei as alegrias, sofrimentos e tristezas. Às meninas (Thati, Mari, Paula, Bia, Thaysa e Erica), com quem dividi muitos desses momentos.

À Emelay, por se fazer sempre presente em todos os momentos. Seu apoio e amizade são essenciais para essa e outras conquistas.

À Bel e Vilma, pelo encontro maravilhoso nas jornadas de ida e volta. Por tornarem a minha vida acadêmica mais leve e divertida e por estarem presentes fora dela também. Muito Obrigada!

À Pat, por ser refúgio e inspiração, muito obrigada por todas as conversas. À Nat, excelente encontro da Suécia e da Ambiental, muito obrigada por todos os momentos compartilhados.

Aos colegas do Labtare, por estarem sempre dispostos a compartilhar conhecimento e me ajudar.

A todos os amigos e colegas que ao longo dessa jornada contribuíram de uma forma ou de outra para a concretização dessa etapa. Muito obrigada!

“Porque cada um, independente das habilitações que tenha, ao menos uma vez na vida fez ou disse coisas muito acima da sua natureza e condição, e se a essas pessoas pudéssemos retirar do quotidiano pardo em que vão perdendo os contornos, ou elas a si próprias se retirassem de malhas e prisões, quantas mais maravilhas seriam capazes de obrar, que pedaços de conhecimento profundo poderiam comunicar, porque cada um de nós sabe infinitamente mais do que julga e cada um dos outros infinitamente mais do que neles aceitamos reconhecer.”

(JOSÉ SARAMAGO – A Jangada de Pedra)

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

## **Tratamento de Efluente de Refinaria Utilizando Carvão Ativado: Avaliação da Eficiência e Previsão de Impactos do Processo**

Thaynara Paula da Silva

Abril de 2016

Orientador: Fabiana Fonseca

Curso: Engenharia Ambiental

O setor industrial é responsável pela utilização de cerca de 22% do total de água retirado anualmente. As refinarias de petróleo apresentam elevado consumo: de 250 a 350 litros de água bruta por volume de petróleo processado. Devido a isso, faz-se importante o tratamento de efluentes gerados e também o uso de técnicas visando o reuso de efluentes nas unidades. Em uma refinaria de petróleo, uma Unidade Protótipo para tratamento de efluentes, após tratamento biológico, foi implantada. Uma das etapas do processo de tratamento consiste na remoção de Carbono Orgânico Total (COT) através de colunas de adsorção em carvão ativado granular (CAG). O efluente estudado no presente trabalho é proveniente da saída de um filtro de areia operado nesta Unidade Protótipo. Esse efluente é previamente tratado e após o tratamento em colunas de adsorção estudado no trabalho passará ainda por um processo de separação por membranas para atingir a qualidade necessária para o reuso. Para avaliar a adsorção em carvão ativado foram utilizados ensaios com isotermas de adsorção e também ensaios de Coluna Rápida em pequena escala, analisando os parâmetros de Carbono Orgânico Total (COT) e Absorbância em 254 nm. Das amostras de carvão estudadas a que apresentou melhor resultado, tanto nos ensaios de isoterma como nos ensaios de coluna de ruptura, foi o Carvão Filtrador 400, de origem betuminosa e com capacidade de remoção de 15mg de COT/g de carvão utilizado.

*Palavras-chave:* Carvão ativado granular (CAG), Tratamento de Efluentes, Isotermas de Adsorção, Curva de Ruptura, Estimativa de Impactos.



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

**Refinery Wastewater Treatment Using Activated Carbon: Efficiency Evaluation and Forecast of Processes' Impacts**

Thaynara Paula da Silva

April/2016

Advisor: Fabiana Fonseca

Course: Environmental Engineering

The industry is responsible for the use of about 22% of the total water removed annually. Oil refineries have a high consumption : 250-350 liters of raw water per volume of oil processed. Because of this important treatment of wastewater and also the use of techniques that aim the reuse of this wastewater in the units. In an oil refinery one Prototype Unit for wastewater treatment, after biological treatment was implanted. One of the stages of the treatment process consists of the removal of Total Organic Carbon (TOC) by adsorption columns of Granular Activated Carbon (GAC). The effluent studied in this work comes from the output of a sand filter operated in this prototype unit. This effluent is pretreated and after the adsorption in activated carbon studied in this work it still go through a membrane technology, aiming to achieve the quality required for reuse. To evaluate the adsorption capacity of the carbons some tests were used, such as tests with adsorption isotherms and also Quick Column tests in small scale, analyzing Total Organic Carbon parameters (COT) and absorbance at 254 nm. Among the carbon samples studied the one that had the best results in both isotherm tests and column tests, was the sample of Filtrasorb 400 from bituminous origin and removal capacity of 15mg TOC/g carbon used.

*Keywords:* Granular Activated Carbon (GAC), Wastewater Treatment, Adsorption Isotherms, Break Curve, Estimating Impacts

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1. Usos da água em Refinarias.....	4
3.2. Legislações Pertinentes.....	5
3.3. Gestão Ambiental e a ISO 14001 .....	7
3.4. Indicador do Consumo de Água (ICA) .....	8
3.5. O Efluente de Refinaria.....	9
3.6. Polimento de Efluentes para Reuso – Técnicas de Tratamento.....	10
3.7. Possibilidades de Reuso .....	11
3.8. O Carvão Ativado e a Adsorção .....	13
3.9. Isotermas de Adsorção .....	15
3.9.1 Isoterma de Freundlich .....	17
3.9.2 Isoterma de Langmuir.....	18
3.10 Colunas de Adsorção.....	19
3.11 Coluna Rápida em Pequena Escala .....	21
3.12 Impactos Ambientais Referentes ao Uso do Carvão Ativado .....	23
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>25</b>
4.1 Caracterização do Efluente de Refinaria.....	25
4.2 Isotermas de adsorção.....	27
4.3 Coluna Rápida em Pequena Escala .....	28
4.4 Estimativa de Impactos do processo.....	29
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1 Eficiências de Remoção</b> .....	<b>34</b>
5.1.1 CARVÃO A : .....	34
5.1.2 CARVÃO B : .....	37
5.1.3 CARVÃO C : .....	39
<b>5.2 Isotermas de Adsorção</b> .....	<b>42</b>
5.2.1. CARVÃO A .....	43
5.2.2 CARVÃO B : .....	44
5.2.3 CARVÃO C : .....	47

<b>5.3 Curvas de Ruptura .....</b>	<b>50</b>
5.3.1 CARVÃO A .....	50
5.3.2 CARVÃO B : .....	53
5.3.3 CARVÃO C : .....	54
<b>5.4 Estimativa Preliminar de Impactos Relacionados ao Uso do Carvão Ativado .....</b>	<b>58</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>62</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação dos usos de água em refinarias. Fonte : Elaboração própria ...	5
<b>Figura 2:</b> Representação de curvas de isotermas de acordo com a classificação. Fonte: Çeçen e Aktaş (2012). .....	17
<b>Figura 3:</b> Exemplo de curva típica para coluna de adsorção. Fonte: MACHADO (2013). .....	21
<b>Figura 5:</b> Representação do esquema utilizado em laboratório para colunas de adsorção. De acordo com o esquema: 1) Bombona de alimentação, 2) Bomba de diafragma, 3) Corrente de efluente destinado à coluna, 4) Corrente de efluente que retorna à bombona de alimentação, 5) Monômetro, 6) Coluna de Carvão Ativado, 7) Coletor automático, 8) Erlenmeyers para coleta da amostra, 9) Becker de descarte e 10) Computador com programação de coleta das amostras. Fonte: MACHADO (2013). .....	29
<b>Figura 6:</b> Limites do sistema a ser considerado pelo software OpenLCA. ....	31
<b>Figura 8:</b> COT do efluente em função da concentração de carvão utilizada (g/L)– Carvão A. Volume de amostra : 250mL. ....	36
<b>Figura 12:</b> COT final em função da concentração de carvão utilizada (g/L)– Carvão C. Volume de amostra : 250mL. ....	41
<b>Figura 14:</b> Isoterma de Freundlich para o Carvão A. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT. ....	43
<b>Figura 15:</b> Isoterma de Langmuir para o Carvão A. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT. ....	44
<b>Figura 16:</b> Isoterma de Freundlich para o Carvão B. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT. ....	45
<b>Figura 17:</b> Isoterma de Langmuir para o Carvão B. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT. ....	46
<b>Figura 18:</b> Isoterma de Freundlich para o Carvão C. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao TOC. ....	47
<b>Figura 19:</b> Isoterma de Langmuir para o Carvão C. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao TOC. ....	48
<b>Figura 20:</b> Relação ABS versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão A. ....	51
<b>Figura 21:</b> Relação COT versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão A. ....	51
<b>Figura 22:</b> Relação ABS versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão B. ....	53

<b>Figura 23:</b> Relação COT versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão A. ....	54
<b>Figura 24:</b> Relação ABS versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão C.....	55
<b>Figura 25:</b> Relação COT versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão C. ....	56
<b>Figura 26:</b> Emissões do processo por etapas, em kg de CO <sub>2</sub> equivalente.....	59
<b>Figura 27:</b> Energia consumida por etapas, em MJ. ....	60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros de qualidade exigidos para água de reúso em sistemas de refrigeração de refinarias. Fonte : EPA (1992) , em: MACHADO (2008).....	12
<b>Tabela 2:</b> Principais impactos socioambientais de diferentes origens de carvão. Fonte: Quintiere, 2015.....	24
<b>Tabela 3:</b> Carvões ativados: caracterização. Fonte: Ficha de dados referentes aos carvões.....	27
<b>Tabela 4:</b> Valores de Entrada utilizados no Software - OpenLCA .....	33
<b>Tabela 5:</b> Caracterização do efluente bruto de refinaria.....	34
<b>Tabela 6:</b> Valores de absorvância, COT e eficiências de remoção de COT de acordo com as concentrações do carvão A.....	35
<b>Tabela 7:</b> Valores de absorvância, COT e eficiências de remoção de COT de acordo com as concentrações do carvão B.....	37
<b>Tabela 8:</b> Valores de absorvância, COT e eficiências de remoção de COT de acordo com as concentrações do carvão C.....	40
<b>Tabela 9:</b> Comparação entre os modelos de Isoterma de Adsorção para os carvões ....	49
<b>Tabela 10:</b> Capacidades de adsorção para os carvões em Coluna Rápida de Pequena Escala.....	57

## **LISTA DE SÍMBOLO E SIGLAS**

**ABS:** Absorbância

**BET :** Brunauer, Emmett, Teller

**CAG:** Carvão Ativado Granular

**COT:** Carbono Orgânico Total

**CNRH:** Conselho Nacional de Recursos Hídricos

**CO<sub>2</sub>:** Dióxido de Carbono

**CONAMA :** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**EDR :** Eletrodialise Reversa

**EPA :** Environmental Protection Agency

**ETA:** Estação de Tratamento de Água

**GEE:** Gases de Efeito Estufa

**ICA:** Indicador do Consumo de Água

**PETROBRAS:** Petróleo Brasileiro S.A.

**PNRH:** Política Nacional de Recursos Hídricos

**SGA:** Sistema de Gestão Ambiental

# 1. INTRODUÇÃO

Uma das principais questões ambientais discutidas na atualidade, tanto a nível nacional como global é a utilização e gestão dos recursos hídricos. O Brasil possui uma situação favorável no que diz respeito ao volume de água doce disponível no mundo, uma vez que 13,7% de toda a água doce superficial se encontram em território brasileiro (ANA, 2010). Porém esse volume de água não se encontra proporcionalmente distribuído: cerca de 73% do total se encontra na região amazônica, que por sua vez é tem apenas 5% da população do país, deixando apenas 27% dos recursos hídricos nacionais sendo utilizados por 95% da população (Lima, 2001).

O setor industrial consome grande parte da água disponível, sendo responsável pela utilização de cerca de 22% do total de água retirado anualmente e estima-se que até 2025 essa demanda industrial cresça em cerca de 50% (ONU, 2015). Nesse sentido, as refinarias de petróleo apresentam uma elevada relação de volume de água bruta por volume de petróleo processado, sendo consumidos aproximadamente de 250 a 350 litros de água para a produção de um barril de petróleo. Isso significa que para cada litro de óleo processado são utilizados 2 litros de água, gastos em diversas atividades da cadeia produtiva.

Dentre as atividades presentes em uma refinaria, empregadas diretamente ou não em operações, destacam-se como maiores consumidoras da demanda de água para o sistema de resfriamento e a água utilizada para geração de vapor, nessa ordem respectivamente (Monteiro et al., 2007).

Como consequência, um elevado volume de águas residuais é gerado e atualmente sabe-se que estas possuem um potencial grande para reuso, o que os elevados custos com aquisição de água de qualidade para os processos.



A escolha de um sistema de tratamento adequado que permita a reciclagem não é uma tarefa simples. Cada caso exige uma solução específica, sendo a seleção adequada dos equipamentos e técnicas devendo sempre conter como objetivo providenciar uma água com a qualidade sob um menor custo. Além disso, os efluentes de petróleo contém compostos orgânicos de difícil degradação, que mesmo após o tratamento secundário, ainda apresentam uma significativa quantidade de COT residual, especialmente os hidrocarbonetos solúveis de difícil degradação biológica.

A Refinaria Gabriel Passos (REGAP) situada em Betim, Minas Gerais, foi a primeira refinaria da companhia a fazer uso de efluente tratado em suas torres de resfriamento, empregando novos processos de tratamento. Essas medidas possibilitaram que no ano de 2012 fossem poupados 420 milhões de litros de água (PETROBRAS, 2013).

O efluente estudado no presente trabalho é proveniente da saída de um filtro de areia operado nesta refinaria. Esse efluente é previamente tratado e após a primeira etapa passará por um tratamento físico-químico de adsorção em carvão ativado e seguirá para o tratamento terciário com membranas. A pesquisa aqui apresentada visou avaliar a eficiência de diferentes tipos de carvão ativado, em busca da opção mais adequada ao caso.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos gerais :

- Avaliar qualitativamente métodos de pré-tratamento de efluente de refinaria utilizando carvãoF ativado, em termos de eficiência de remoção de impurezas e impacto ambiental global na cadeia, bem como sugerir em termos de eficiência o carvão ativado que mais se adequa ao processo considerado;

Tem-se ainda por objetivos específicos :

- Avaliar a capacidade adsortiva de cada carvão, utilizando para isso ensaios de isotermas de adsorção para modelos de Langmuir e Freundlinch ;

- Reproduzir em pequena escala o processo que ocorre em planta de refinaria, seguindo o modelo de uma coluna de adsorção ;

- Verificar a vida útil do carvão no processo usando para isso os resultados da coluna de adsorção considerada.

- Realizar uma análise preliminar dos impactos ambientais gerados pelo uso do carvão ativado na adsorção, no que diz respeito ao uso de energia e emissões atmosféricas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Usos da água em Refinarias

Independente dos parâmetros de caracterização de uma refinaria (configuração, capacidade e localização) a atividade do refino de petróleo requer grandes volumes de água para seu processamento. Segundo Collares (2004), as refinarias no cenário nacional utilizam, em sua maioria, água oriunda de reservatórios superficiais que, para atingir condições adequadas de uso, passam por diversos tratamentos específicos.

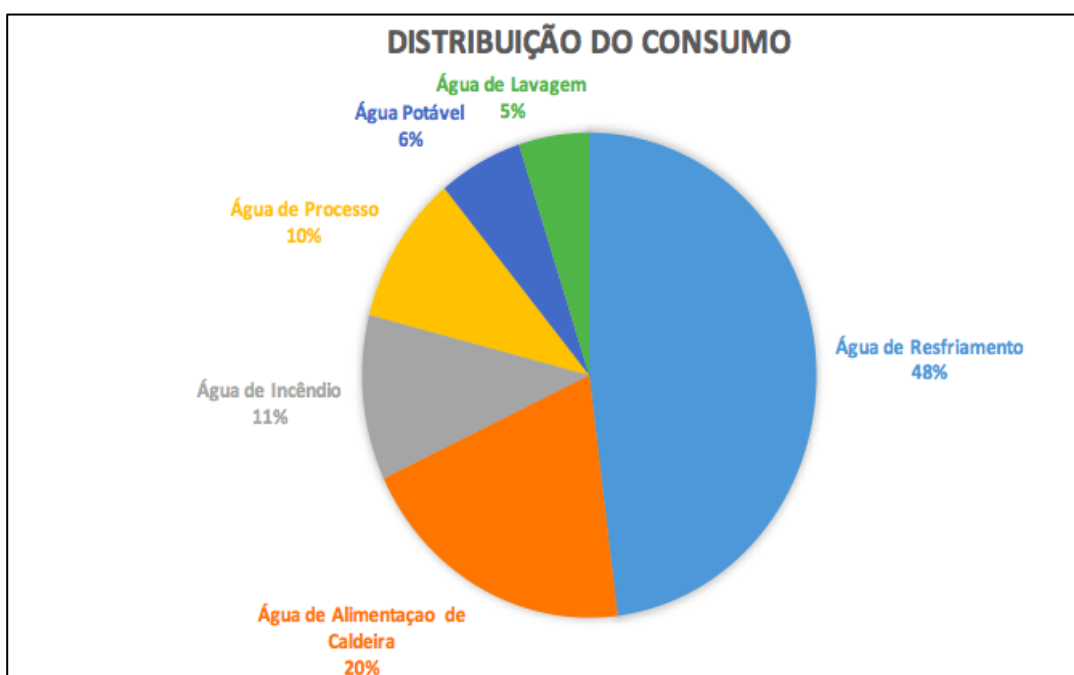
O setor de Refino de Petróleo é considerado atualmente um dos maiores consumidores de água no país, necessitando de cerca de 2 litros de água por litro de óleo processado (Barbosa, 2007).

O emprego de água em refinarias são concentrados nas seguintes atividades :

- Água de resfriamento : concentra cerca de 50% do total de água fresca consumida e é utilizada para a remoção de calor de produtos, correntes internas de processo e resfriamento (Anze, 2013). ;
- Água para geração de vapor : usada para alimentação de caldeiras de vapor, em processos de retificação de vapor por exemplo (Anze, 2013). É o segundo maior consumidor e demanda uma água de alta qualidade;
- Água para processos: utilizada de maneira direta nos processos do refino, ou seja, qualquer água que entre em contato direto com o óleo. Nesse caso, sua qualidade depende do seu uso específico (Anze, 2013);
- Água de combate a incêndio: Não passa por tratamento prévio e é usada apenas para prevenção e combate a incêndios, em situações de emergência. Porém, de acordo com Anze (2013) esse tipo de água é por muitas vezes utilizado em outros meios, como lavagem de equipamentos e deslocamento de óleo, devido ao fato de que a rede de distribuição está conectada com todos os pontos de uma refinaria;

- Água potável para uso humano: É a água utilizada pelos funcionários no dia-a-dia da atividade de trabalho, em banheiros, cozinhas, copas e outros lugares. Geralmente é fornecida por terceiros (Anze, 2013);
- Água de serviço: Caracteriza-se assim a água usada em demandas diversas às previstas no projeto inicial, como lavagem de pisos, diluição, deslocamentos de líquidos contaminados, entre outras (Anze, 2013).

Na Figura 1 mostrada a seguir, tem-se um gráfico representativo das principais demandas numa refinaria de petróleo, conforme explicitado anteriormente.



**Figura 1:** Representação dos usos de água em refinarias. Fonte : Elaboração própria

### 3.2. Legislações Pertinentes

Embora no Brasil não exista uma legislação específica para a prática e normas de reúso de água tanto em indústrias como em ambientes urbanos e rurais, pode-se destacar algumas leis e avanços que abordam a questão da água de forma mais ampla, comumente utilizadas em se tratando de água de reúso.

A Lei nº 9.433 do ano de 1997 estabelece os objetivos da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). Dentre os mesmos, destaca-se a necessidade de "assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos".

De acordo com Alves (2012), destacam-se ainda o artigo 3º da Resolução CONAMA nº 430, de 2011 no que se refere ao lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. Nesse artigo é destacado que o efluente de qualquer fonte poluidora somente poderá ser lançado diretamente nos corpos receptores após devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos na Resolução, resguardadas outras exigências cabíveis.

Há ainda a Resolução nº 54 (2005), do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), que estabelece critérios para a prática de reuso e regulamenta e institui sua aplicação para fins não potáveis em todo o território nacional. Na mesma resolução são definidas cinco modalidades de reuso de água. A saber: urbano, agrícola e florestal, ambiental, industrial e aquicultura. Estabelece-se ainda que "deverão ser incentivados e promovidos programas de capacitação, mobilização social e informação quanto à sustentabilidade do reuso"

No que diz respeito à legislação estadual sobre o reuso de água, não existem documentadas normas e parâmetros para os processos. No entanto, pode-se destacar o Projeto de Lei nº 321/2015, ainda em processo de aprovação pela Câmara Estadual, cujo artigo 3º prevê:

*"O reuso de água não potável será feito de forma planejada, e atender necessariamente aos seguintes critérios:*

*I - proteção da saúde pública;*

*II - manutenção da integridade dos ecossistemas;*

*III - uso sustentado da água."*

A grande maioria das indústrias utiliza as leis citadas acima para os processos de reuso, complementadas com legislações internacionais acerca dos parâmetros de

qualidade da água para o mesmo e ainda, de normas e certificações criados por organizações internacionais.

### 3.3. Gestão Ambiental e a ISO 14001

A norma ISO 14001 faz parte do conjunto de normas ISO14000 e estabelece a definição de Sistemas de Gestão Ambiental (SGA). Desse modo, a ISO14001 atua indicando os principais requisitos para as empresas realizarem a identificação, o monitoramento e o controle dos principais aspectos ambientais.

A ISO14001 tem sua origem e desenvolvimento tendo como base a norma BS 7750 e de setembro de 1996 e prevê um modelo de SGA básico, que é composto por um conjunto de técnicas de e gerenciamento, exigindo das empresas a avaliação e mensuração de impactos ambientais que ocorram em diversos meios físicos, a saber : ar, água, solo, flora, fauna e seres humanos. A ISO 14001 também é a única norma da família das ISO 14000 que possui certificação ambiental, dando as empresas mais credibilidade nessa área.

Segundo Marcovitch (2012) existem seis etapas que as empresas devem cumprir para obtenção do certificado ambiental. São elas :

- I. Desenvolvimento de uma Política Ambiental ;
- II. Identificação das atividades, produtos e serviços da empresa que possuam alguma interação com o meio ambiente ;
- III. Identificação dos requisitos legais e regulatórios ;
- IV. Identificação das prioridades da empresa e também definição de objetivos e metas de redução de impacto ambiental ;
- V. Ajuste da estrutura organizacional da empresa visando atingir os objetivos definidos previamente e, para isso, atribuindo responsabilidades, realizando treinamentos, comunicando e documentando ;
- VI. Revisão e correção do SGA.

Nesse sentido o consumo de água das indústrias é um parâmetro a ser analisado e medido, de forma a minimizar seu valor e influenciar na aquisição do certificado ambiental (Marcovitch, 2012). Para isso, diversas medidas podem ser adotadas tais como o mapeamento do consumo de água, a troca de equipamentos evitando perdas contínuas, a promoção da recirculação de água no processo, o reúso de água em operações, o investimento em fontes alternativas, como a água de chuva, o tratamento adequado de efluentes e investimento em mão de obra qualificada para atividades de monitoramento da qualidade da água e projetos visando a ecoeficiência (Marcovitch, 2012).

As refinarias da PETROBRAS possuem em sua grande maioria a certificação ISO 14001 referente à gestão ambiental, sendo destacada nesse sentido a Refinaria de Capuava, em São Paulo por ser a primeira unidade do grupo com descarte zero de efluentes (PETROBRAS, 2015).

### 3.4. Indicador do Consumo de Água (ICA)

Segundo Gasparini (2011) o ICA é um parâmetro essencial para comparação entre a eficiência produtiva das refinarias de petróleo e o volume de água consumido para adquirir tal nível de produtividade. Desse modo, quanto menor o valor do ICA, mais sustentável é considerada a atividade.

O ICA é calculado a partir da razão entre o volume de água consumida e o volume de petróleo processado Na Eq. (1) é mostrada a fórmula para o cálculo do ICA em refinarias. O ICA padrão para refinarias de petróleo do grupo PETROBRAS varia de 0,7 a 1,2, sendo o número mais frequente 0,9 (Gasparini, 2011).

$$ICA = \frac{\text{volume de água consumida}}{\text{volume de petróleo processado}} \quad (1)$$

De acordo com dados obtidos por Guimarães (2012), a Refinaria Gabriel Passos (REGAP) possui um ICA no valor de 1,06, processando 21156 m<sup>3</sup> de petróleo por dia e consumindo para isso 22425 m<sup>3</sup> de água.

Como esse valor está acima da média adotada pela PETROBRAS, verifica-se a necessidade da REGAP de adoção de medidas que possam contribuir na redução do consumo de água sem afetar sua produtividade.

### 3.5.O Efluente de Refinaria

Os efluentes líquidos gerados nas refinarias são comumente agrupados em quatro classificações. A saber : águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários (Guimarães, 2012).

As águas contaminadas coletadas a céu aberto provém de derramamentos ocasionais, vazamentos em equipamentos e efluentes oriundos de drenos e tubulações do sistema de drenagem (Guimarães, 2012).

No grupo das águas de refrigeração encontram-se as que não entram em contato direto com óleo, sendo portanto, menos contaminadas que as águas de processo, cujo contato com óleo é direto (Guimarães, 2012).

Há ainda águas que não entram em contato direto com óleo porém apresentam algum tipo de contaminação, como por exemplo a purga das torres de resfriamento. Essas águas são denominadas águas contaminadas (Guimarães, 2012).

Os efluentes de refinarias podem causar um grande impacto ambiental se não tratados e despejados corretamente no ambiente, sendo portanto potenciais fontes poluidoras de corpos d'água. Dentre os impactos observados, além da perda de qualidade da água dos rios e lagos onde são despejados, podemos visualizar também outros efeitos diretos, como a mortandade de fauna e flora local devido à mudança nos níveis de certas substâncias presente na água. Há ainda sob essa perspectiva, efeitos



indiretos como o prejuízo ao abastecimento humano e os gastos com o tratamento de água, causando impactos econômicos e sociais nas regiões consideradas (Guimarães, 2012).

Esse potencial poluidor se deve a elevada quantidade de contaminantes com que os efluentes saem do processo de refino. Os principais poluentes presentes nos efluentes oriundos de indústrias petroquímicas são sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos. Há ainda concentrações em baixa intensidade de metais pesados, gases dissolvidos e materiais radioativos (Guimarães, 2012).

Em relação aos contaminantes, Guimarães destaca ainda a presença de compostos aromáticos, óleos e graxas, compostos fenólicos, compostos nitrogenados, sulfetos, cianetos, mercaptanas e sólidos em suspensão. Esses componentes são perigosos por possuírem um elevado nível de toxicidade e persistência no meio ambiente.

### 3.6. Polimento de Efluentes para Reuso – Técnicas de Tratamento

Em geral, os efluentes oriundos do processo de refino, apesar de apresentarem quantidades significativas de contaminantes passam por sistemas de tratamento afim de evitar a contaminação dos locais onde são despejados e não alterarem os padrões de qualidade da água propostos pela CONAMA 430 (2011). Esse tratamento ocorre muitas vezes na própria unidade e varia de acordo com a necessidade do efluente. As etapas mais comuns de tratamento são porém os tratamentos primário, secundário e terciário (MACHADO, 2008).

No tratamento primário faz-se a separação água, óleo e sólidos. Para isso são utilizados geralmente um separador API, seguido de um sistema de flotação, que é usado para promover a separação de óleos em emulsão (MACHADO, 2008).

Durante o tratamento secundário utilizam-se tratamentos biológicos para remover o óleo dissolvido e outros tipos de poluentes orgânicos (MACHADO, 2008).

Após as etapas acima mencionadas, podem ser realizados tratamentos terciário e quaternário visando reúso de águas. Esses tratamentos são classificados como tratamentos de polimento do efluente e removem contaminantes específicos não removidos nas etapas anteriores. São utilizadas nessa etapa técnicas avançadas como processos oxidativos avançados, processos de separação por membranas e adsorção, onde o principal adsorvente utilizado é o carvão ativado (MACHADO, 2008).

Ressalta-se ainda que a escolha de um sistema adequado depende das características de entrada do efluente, os usos para o mesmo, atribuindo padrões de saída que estejam de acordo com critérios específicos e ainda o custo geral de implantação e manutenção do sistema.

A Petrobras, maior estatal de petróleo do país, atualmente encontra-se com vários projetos que visam o reúso de efluentes em fase de implantação. O grupo conta ainda inúmeros projetos em fase de experimentação e estudos sobre reúso e melhor gerenciamento da água utilizada durante os processos (PETROBRAS, 2013).

Existem ainda projetos em fase experimental e incentivos à pesquisa viabilizando novas técnicas e rotas adequadas ao reaproveitamento de efluentes dentro das refinarias (PETROBRAS, 2013).

Segundo a empresa, as medidas tomadas até agora possibilitaram uma redução de 12,5% na relação entre a quantidade de água consumida e o volume de petróleo produzido (PETROBRAS, 2015).

### 3.7. Possibilidades de Reuso

O efluente de refinaria após os diversos usos explicitados no item 3.1, sai, com uma quantidade de compostos que é função do uso inicial do mesmo. No geral, o efluente passa por tratamentos preliminar, primário e secundário. Para reúso se faz necessário um tratamento terciário, geralmente caracterizado por uma combinação entre tratamento por membranas e biológico (MACHADO, 2008).

Nesse caso, existem alguns parâmetros de qualidade de água a serem atendidos, principalmente para água usada em sistemas de refrigeração, que é a maior demanda para as águas residuárias dos processos de refinaria após devido tratamento, uma vez que é o maior consumidor de água no processo.

Segundo Machado (2008), a *Environmental Protection Agency – EPA* atribui padrões a serem seguidos considerando os índices de qualidade das águas para reúso em sistemas de refrigeração com circuito semi-aberto. Alguns desses padrões são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros de qualidade exigidos para água de reúso em sistemas de refrigeração de refinarias.  
**Fonte :** EPA (1992) , em: MACHADO (2008)

<b>PARÂMETRO</b>	<b>LIMITE RECOMENDADO</b>
<b>Cloretos</b>	500 mg/L
<b>Sólidos Totais Dissolvidos</b>	500 mg/L
<b>Dureza</b>	650 mg/L
<b>Alcalinidade</b>	350 mg/L
<b>pH</b>	6,9 -9,0
<b>DQO</b>	75 mg/L
<b>Sólidos em suspensão totais</b>	100 mg/L
<b>Turbidez</b>	50 mg/L
<b>DBO</b>	25 mg/L
<b>Material Orgânico</b>	1,0 mg/L
<b>NH4-N</b>	1,0 mg/L
<b>PO4</b>	4,0 mg/L
<b>SiO2</b>	50 mg/L
<b>Al</b>	0,1 mg/L
<b>Fe</b>	0,5 mg/L
<b>Mn</b>	0,5 mg/L
<b>Ca</b>	50 mg/L
<b>Mg</b>	0,5 mg/L
<b>HCO3</b>	24 mg/L
<b>SO4</b>	200 mg/L

### 3.8 O Carvão Ativado e a Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual é explorada a habilidade de certos sólidos em concentrar sob sua superfície substâncias existentes em soluções (Schneider, 2008). Desse modo, ocorre a separação das substâncias indesejáveis dos demais componentes das soluções através de mecanismos chamados de adsorção química e adsorção física (Schneider, 2008).

De acordo com Schneider (2008) a adsorção física também é chamada de adsorção de Van der Waals e é um processo rápido e reversível, que decorre da atração de forças intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Nesse tipo de adsorção não há quebra de ligações existentes ou formação de novas, e, portanto, a natureza química do adsorvato não é alterada (Schneider, 2008).

Na adsorção química, ainda segundo Schneider (2008) são formadas ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo portanto o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido, sendo um processo instantâneo, irreversível e que ocorre mesmo sob altas temperaturas.

De acordo com Golin (2008) o carvão ativado é o material mais utilizado em processos de adsorção, tanto para tratamento de efluentes como nos tratamentos de água em Estações de Tratamento de Água (ETA).

Sabe-se que inicialmente o carvão ativado teve seu uso empregado em processos de tratamento de água para obtenção de água potável, principalmente devido a necessidade de parâmetros específicos da água para tal uso, como a remoção de compostos orgânicos. Além de sua função inicial, após a década de 60 o carvão ativado passou a ser objeto de estudo também para o tratamento de águas residuárias MACHADO (2013).

O grande número de pesquisas científicas ao longo dos anos fez com que a adsorção em carvão ativado pudesse ser largamente conhecida e considerada uma das melhores técnicas de tratamento de águas residuárias, apresentando resultados satisfatórios em termos da eficiência de remoção de sabor, odor, cor e compostos orgânicos recalcitrantes MACHADO (2013).

O carvão ativado é obtido através de matérias primas tais como : coque de petróleo, carvão betuminoso, antracito, turfa, madeira e casca de nozes e côco mas o alto custo desses materiais faz crescer o número de investigações por outras matérias primas alternativas (MACHADO, 2013).

No que diz respeito ao preparo do carvão ativado, Golin (2008) destaca que este é subdividido em duas etapas principais : a carbonização que é realizada a temperaturas abaixo de 800 ° C e onde são eliminados muitos elementos presentes no material por pirólise. Em seguida, a ativação, etapa onde as temperaturas compreendem uma faixa entre 800 e 900 ° C, em atmosfera de ar, CO<sub>2</sub> ou vapor, onde são oxidadas algumas áreas do carvão em relação a outras e são desenvolvidos poros de variados tamanhos e formas, aumentando a área superficial do material (Golin, 2008 ; Bansal e Goyal, 2005). Os carvões ativados comerciais possuem uma área superficial dentro de uma faixa de 450 a 1500 m<sup>2</sup>/g e seus poros são divididos em três grupos, principalmente (Golin,2008) :

- Macroporo: poro com diâmetro maior que 5000 Angstrons;
- Mesoporo: poro com diâmetro entre 40 e 5000 Angstrons;
- Microporo: poro com diâmetro menor que 40 Angstrons.<sup>1</sup>

Os microporos são responsáveis por cerca de 95% da área superficial do carvão ativado e sua capacidade de adsorção e são preenchidos à pressões de vapor baixas (Golin, 2008). Os mesoporos contribuem para 5% do total da área superficial do carvão e são preenchidos com pressões maiores, já os macroporos não apresentam contribuição

---

<sup>1</sup> O ångström (Å) é uma unidade de medida de comprimento que se relaciona com o metro através da relação: 1 Å = 10<sup>-10</sup> m (Hebra, 2003).

significativa para a área superficial mas são de fundamental importância para a condução do adsorvato na direção dos meso e microporos (Bansal e Goyal, 2005).

Em termos de propriedades físico-químicas do carvão ativado, a sua porosidade é um parâmetro importante para o estudo considerado, uma vez que essa influi diretamente na capacidade de adsorção dos carvões, permitindo uma maior superfície interna (Bansal e Goyal, 2005). Outras características importantes nesse sentido são a área superficial e os grupos químicos que se encontram na superfície desse carvão, pois influenciarão nas interações com adsorvatos (MACHADO, 2013).

Outros critérios que podem influenciar o desempenho do carvão ativado no processo de adsorção são a presença de minerais como íons de cálcio, sulfato e fosfato (MACHADO,2013)

### 3.9 Isotermas de Adsorção

De acordo com MACHADO (2013), a Isoterma de adsorção representa a quantidade de material adsorvido por unidade de adsorvente e é determinada como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na solução a uma temperatura constante.

Nesse caso, quando uma superfície sólida com poros entra em contato com o líquido, as moléculas desse líquidos serão adsorvidas pela superfície do carvão. Deduz-se portanto que : a taxa de adsorção é elevada no início do processo, devido a quantidade maior de sítios vazios e que a mesma diminui à medida que os sítios vão sendo ocupados, fazendo com que o processo inverso – dessorção aumente em proporção inversa (Schneider, 2008).

Quando utiliza-se o carvão ativado para tratamento de efluentes, as isotermas são necessárias no sentido da aquisição de dados experimentais sobre o adsorvente, o adsorvato e o processo de adsorção.

No fim do ensaio de isoterma, a quantidade de adsorvato que permanece em solução é calculada utilizando a Eq. (2) :

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (2)$$

Onde : V é o volume da solução inicial, Co é a concentração inicial da solução (em mg/L), Ce é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L) e M é a massa de carvão utilizada (g) em cada recipiente.

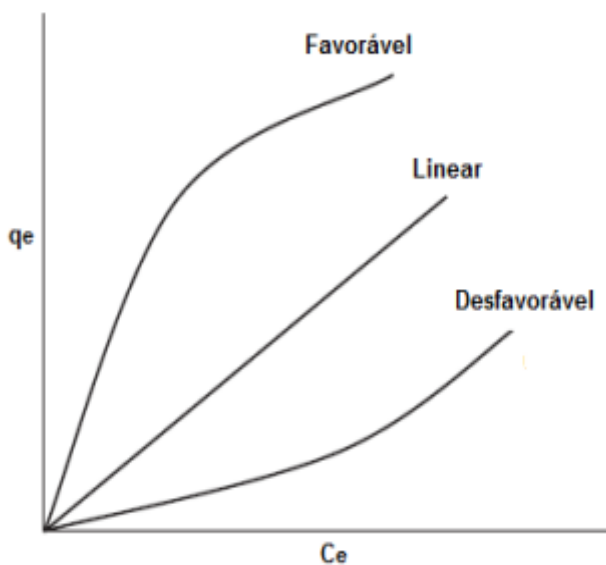
Uma forma de classificar as isotermas em relação a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio (Ce) e a concentração de adsorvato por massa de carvão (qe) é proposta por Çeçen e Aktaş (2012) e divide as isotermas em favoráveis, lineares e desfavoráveis.

Numa isoterma linear a proporcionalidade entre qe e Ce é direta, logo, quanto maior a concentração de adsorvato, maior será a massa de adsorvato retida no adsorvente MACHADO (2013). Essas isotermas são encontradas na parte inicial de todas as isotermas em superfície homogênea MACHADO (2013).

As isotermas são classificadas como favoráveis quando possuem uma curvatura convexa, significando que em baixas concentrações de adsorvato se obtém uma quantidade grande de massa adsorvida (Çeçen e Aktaş, 2012).

Para isotermas côncavas ocorre o processo inverso, e as mesmas são então classificadas como desfavoráveis (Çeçen e Aktaş, 2012).

Em qualquer ponto da curva da isoterma podemos obter a quantidade de contaminantes adsorvidos por massa de carvão, representando a capacidade de adsorção em cada concentração (MACHADO, 2013). Na Figura 2 são apresentadas as curvas típicas de isotermas de acordo com a sua classificação:



**Figura 2:** Representação de curvas de isoterma de acordo com a classificação. Fonte: Çeçen e Aktaş (2012).

As isoterma são utilizadas largamente em pesquisas com carvão ativado afim de selecionar o tipo mais adequado de carvão a ser utilizado em determinado tratamento, assim como para estimar o tempo de vida útil do carvão e sua capacidade de adsorção (Schneider, 2008). Existem portanto diversos modelos matemáticos que visam introduzir esse conceito nos estudos. Os modelos de isoterma mais utilizados em estudos de adsorção são Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmet e Teller) (MACHADO, 2013).

No presente trabalho abordar-se-á os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir.

### 3.9.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich é originalmente proposta como uma equação empírica e descreve dados de adsorventes heterogêneos, como o carvão ativado, sendo possível nesse modelo o preenchimento de multi camadas e não somente uma adsorção em monocamadas. (MACHADO, 2013). Esse modelo assume uma distribuição logarítmica dos sítios ativos, sendo válido quando não há interações apreciáveis entre as moléculas de adsorbato (Schneider, 2008).

A equação característica da isoterma de Freundlich é a representada pela Eq. (3):

$$(3)$$



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

Os parâmetros do modelo de Freundlich são (Schneider, 2008) :

x : massa de adsorbato adsorvida (mg)

m : massa do adsorvente (g)

C<sub>e</sub> : concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg/L)

K<sub>f</sub> e 1/n: constantes de Freundlich

A constante K<sub>f</sub> é relacionada a capacidade de adsorção e n à intensidade da adsorção entre o adsorbato e o adsorvente. Esse valor de 1/n representa o quão favorável é a isoterma. De acordo com Machado (2013), valores de 1 a 10 significam condições favoráveis de adsorção, sendo valores mais próximos de 1 representando os mais favoráveis possíveis.

Cabe ressaltar ainda que, as constantes acima mencionadas são função da temperatura do adsorvente e da substância a ser adsorvida (Schneider, 2008).

Na Isoterma de Freundlich a massa de adsorbato é diretamente proporcional à sua concentração. Assim, quanto maior é a concentração, maior será a massa adsorvida (Schneider, 2008). Esse modelo de isoterma também é considerado o mais adequado aos casos em que a presença de microporos é maior que a de poros de outros tamanhos no material considerado (Schneider, 2008).

### 3.9.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir assume os mesmos parâmetros que a isoterma de Freundlich, se diferenciando apenas no tratamento de dados para os mesmos (Schneider, 2008).

A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (Schneider, 2008). Segundo esse modelo, a adsorção ocorre em monocamadas e o processo está completo com a ocupação de todos os sítios – uma monocamada de adsorbato (Schneider, 2008).

Tem-se como equação para o modelo a representada segundo os parâmetros mostrados na Eq. (4):

$$\frac{C}{X/M} = \frac{1}{AB} + \frac{C}{A} \quad (4)$$

Os parâmetros do modelo de Langmuir são (Schneider, 2008) :

X : massa de material adsorvido ;

M : massa do material adsorvente ;

A : constante relacionada à área do sólido, sendo uma medida de capacidade de adsorção do adsorvente para um dado adsorvato;

B: constante relacionada à entalpia de adsorção;

C: concentração da solução em equilíbrio com o material adsorvido.

Destaca-se ainda que, devido às considerações do modelo de Langmuir, o mesmo se mostra mais adequado em casos onde a quantidade de mesoporos presente no material adsorvente é predominante (Schneider, 2008).

### 3.10 Colunas de Adsorção

Com os resultados obtidos através das isotermas de adsorção para carvão ativado podemos obter dados sobre a eficiência de adsorção de cada carvão para um dado contaminante. Os estudos em colunas de leito fixo apresentam o comportamento cinético dessa adsorção em função do tempo (TOUMA, 2013).

Nesse processo, uma corrente afluyente passa através de um leito contendo CAG e os materiais orgânicos na corrente de água residual previamente tratada são adsorvidos pelo carvão (TOUMA, 2013). A concepção de um projeto com sistema de adsorção através de utilização do CAG irá depender das características da corrente de alimentação, do carvão utilizado, da qualidade exigida para o efluente e dos parâmetros de operação selecionados para a unidade de tratamento (TOUMA, 2013).

Dois parâmetros importantes para a escolha de tal sistema são a taxa de exaustão do carvão, que determina diretamente o tamanho do sistema de reativação e a vazão a ser tratada, que determina o tamanho do leito do carvão e o volume do vaso adsorvedor (TOUMA, 2013). Esses parâmetros podem ser obtidos através do monitoramento da quantidade de contaminantes existentes na saída do efluente após a passagem pelo leito fixo (MACHADO, 2013).

Os resultados obtidos através desse monitoramento são reportados numa curva chamada curva de ruptura, que fornece o ponto de saturação do carvão, ou seja, o ponto no qual os poros estão preenchidos e não há mais espaços livres para que os contaminantes se prendam e sejam adsorvidos (MACHADO, 2013).

A remoção dos contaminantes é realizada por meio de três mecanismos, sendo eles: a adsorção, a fixação de partículas grandes e a deposição parcial da matéria coloidal (TOUMA, 2013).

A partir do início da operação, onde o leito de carvão ativado é mantido em contato contínuo com a água residuária, ocorre a adsorção dos contaminantes solúveis no fluido em questão (MACHADO, 2013). Acontece que com o passar do tempo de operação da coluna, a capacidade adsorptiva do carvão diminui e através do monitoramento da concentração de saída do leito podemos traçar a curva de ruptura ou *breakthrough* para o adsorvente. Essa curva se dá em função do tempo ou do volume e geralmente apresenta o perfil de "S", indicando o exato momento de saturação do carvão e a decrescente capacidade adsorptiva do mesmo após esse ponto (MACHADO, 2013). O fenômeno de saturação do carvão ocorre quando sua capacidade de adsorção começa a diminuir, em consequência do preenchimento dos poros do material, o que aumenta os processos de dessorção<sup>2</sup> (TOUMA, 2013).

A Figura 3 apresenta o perfil da curva de ruptura em função do tempo, relacionando a mesma com as concentrações de saída do efluente e a faixa de adsorção nas colunas em leito fixo.

---

<sup>2</sup> Fenômeno oposto ao da adsorção, é o processo onde uma substância é liberada através de uma superfície (Somorjai e Li, 2010).

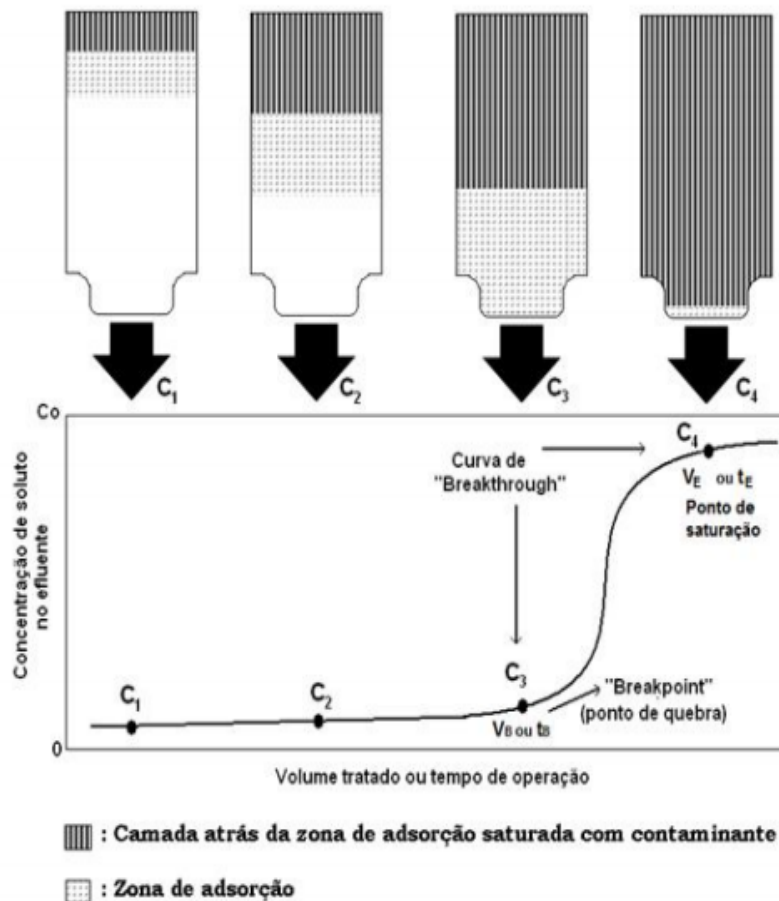


Figura 3: Exemplo de curva típica para coluna de adsorção. Fonte: MACHADO (2013).

### 3.11 Coluna Rápida em Pequena Escala

De acordo com MACHADO (2013), os ensaios em colunas rápidas em pequena escala foram desenvolvidos ao longo dos anos com o objetivo de realizar simulações do desempenho de colunas de carvão em escala real, com curtos períodos de tempo e reprodução fiel ao que aconteceria numa planta real.

Esse teste tem como objetivo avaliar a adsorção de contaminantes pelo Carvão Ativado Granular (CAG) e estimar as capacidades operacionais dos mesmos, além de servir como fonte de dados para projeto de coluna de carvão ativado em larga escala MACHADO (2013).

Do ensaio são obtidos valores para a construção de curvas de ruptura para contaminantes específicos, bem como as taxas do uso do CAG.

O teste é baseado no modelo de difusão dos poros de superfície em fluxo disperso e considera muitos dos mecanismos de transporte e cinéticos que ocorrem em leito fixo. A saber: a resistência de transferência de massa externa ou de transferência de filme, a mistura axial devido à dispersão, a resistência de transferência de massa interna dos poros e a difusão de superfície (MACHADO, 2013). Esses parâmetros considerados para a realização do ensaio em pequena escala se relacionam com a capacidade adsorptiva do carvão, sendo importante considera-los para as análises das eficiências dos carvões em pequena escala (MACHADO, 2013).

Para que seja possível a reprodução em pequena escala de um processo de adsorção em grande escala, são utilizados modelos matemáticos que mantêm a similaridade entre os processos (MACHADO, 2013).

A difusividade por exemplo, em pequena escala pode ser considerada constante ou proporcional (MACHADO, 2013). Quando considera-se o modelo de difusividade proporcional, a difusão de superfície é o mecanismo de controle linearmente proporcional ao raio da própria partícula (MACHADO, 2013).

Ao considerar a difusividade constante, a superfície de difusividade efetiva independe do raio da partícula, sendo, portanto igual para colunas de pequena ou grande escala (TOUMA, 2013).

A seguir apresenta-se a Eq. (5) que descreve as condições anteriormente apresentadas :

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{R_{SC}}{R_{LC}}\right)^2 = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (5)$$

$EBCT_{SC}$  e  $EBCT_{LC}$  : tempos de contato do leito vazio, para coluna de pequena e grande escala, respectivamente.

$R_{SC}$  e  $R_{LC}$  : raios das partículas de carbono utilizadas em colunas de pequena e grande escala, respectivamente.

$t_{SC}$  e  $t_{LC}$  : tempos decorridos exigidos para os testes de coluna de pequena e grande escala, respectivamente.

No caso da condição de difusividade constante, o número de Reynolds das colunas em pequena e grande escala precisam ser iguais. Desse modo a Eq.6 precisa ser respeitada :

$$\frac{V_{SC}}{V_{LC}} = \frac{R_{LC}}{R_{SC}} \quad (6)$$

$V_{SC}$  e  $V_{LC}$  : cargas hidráulicas nas colunas de pequena e grande escala, respectivamente.

A realização de testes respeitando as condições acima mencionadas é fundamental para definir com precisão os padrões de futuros projetos em escala real de colunas e também para comparar a eficiência de remoção de contaminantes em diferentes tipos de carvões ativados (MACHADO, 2013).

### 3.12 Impactos Ambientais Referentes ao Uso do Carvão Ativado

Mesmo sendo uma alternativa largamente utilizada atualmente com objetivo de tratamento de efluentes para reúso ou descarte adequado e tratamento de água nas suas mais diversas etapas, o carvão ativado é um produto que também gera impactos.

Em relação a produção de carvão ativado no Brasil, o país possui a singularidade de explorar, comercializar e utilizar o carvão tanto de origem vegetal quanto de origem mineral, com seus principais impactos socioambientais definidos e listados na Tabela 2 (Quintiere, 2015).

**Tabela 2:** Principais impactos socioambientais de diferentes origens de carvão. **Fonte:** Quintiere, 2015.

<b>CARVÃO VEGETAL</b>	<b>CARVÃO MINERAL</b>
Desmatamento	Drenagem ácida
Redução da biodiversidade	Problemas à saúde humana
Poluição atmosférica	Variação nas propriedades de aquíferos
Emissão de Gases de Efeito Estufa	Contaminação química
Problemas relacionados à más condições de trabalho	Variação na morfologia de terrenos
	Emissão de Gases de Efeito Estufa
	Chuva Ácida

Os principais impactos relacionados ao uso do carvão mineral são oriundos dos processos de mineração e beneficiamento do carvão, que dão origem à poluição hídrica e, por conseguinte, a drenagem ácida, que ocorre quando as áreas em que o mineral a ser lavrado encontra-se sob forma de sulfetos, ou quando os sulfetos estão associados às rochas encaixantes (Quintiere, 2015). É um impacto que tem efeito sobre toda a bacia hidrográfica. Quanto às emissões de CO<sub>2</sub>, as mesmas são oriundas do processo de combustão presente na preparação do carvão e ainda, como o carvão mineral pode conter altos teores de enxofre, a queima provoca o lançamento de dióxido de enxofre para a atmosfera, gerando um impacto secundário que é a chuva ácida (Quintiere, 2015).

Os principais problemas ambientais associados à produção e beneficiamento do carvão vegetal são as emissões de CO<sub>2</sub>, devido a madeira utilizada, o desmatamento acentuado, que pode prejudicar áreas com florestas nativas quando não realizado corretamente e ainda comprometer ecossistemas e a biodiversidade local (Quintiere, 2015).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Caracterização do Efluente de Refinaria

A indústria de refino de petróleo gera quantidades elevadas de efluentes contendo presença de sólidos, íons e compostos orgânicos recalcitrantes (MACHADO, 2013). Uma unidade de tratamento de efluentes foi instalada na Refinaria Gabriel Passos (REGAP), em Betim – MG, uma das refinarias do grupo PETROBRAS.

O objetivo da unidade de tratamento é tratar essa quantidade de efluente gerado para reuso com um uso menos nobre da água, nas torres de resfriamento. A unidade em questão recebe 90 m<sup>3</sup> de efluente por hora. O efluente chega à unidade previamente biotratado e passa pelas unidades de Clarificação Avançada de Alta Taxa, Filtro de Areia, Filtro de Carvão Ativado Granular e Eletrodialise Reversa (EDR) (TOUMA, 2013). A figura 4 representa o esquema da unidade de tratamento considerada, mostrando as unidades mencionadas anteriormente. Salienta-se que o tratamento com colunas de adsorção em carvão ativado granular tem como objetivo a remoção de COT.

Os ensaios do presente trabalho foram realizados com o efluente oriundo da saída do filtro de areia da mesma unidade. Para verificar a eficiência de remoção de cada carvão ativado, os seguintes parâmetros foram analisados : os valores de absorvância em comprimento de onda 254nm e os valores de COT final (mg/L) após os ensaios de isoterma e também os de coluna rápida em pequena escala.

A análise de absorvância é referente à capacidade dos materiais em absorver radiações numa determinada frequência e, portanto, pode ser usada para determinar as concentrações de partículas ainda presentes no efluente após o tratamento, verificando sua eficiência de remoção de certos materiais, especificamente compostos aromáticos. O COT deve ser analisado objetivando-se sua remoção para atender ao padrão exigido em águas de reuso em refinaria (5 mg/L) (PETROBRAS, 2013).





**Figura 4:** Em a) A) Actiflo, B) Filtro de areia, C) Filtros de CAG, D) e E) Tanque de alimentação para EDR e F) EDR. Em b) Detalhe do filtro de carvão ativado. **Fonte:** Florido e Santiago (2009), em: MACHADO (2013)

Primeiramente visou-se a caracterização do efluente oriundo da saída do filtro de areia da refinaria. Foram realizados ensaios que pudessem medir os parâmetros desejados : turbidez, ABS 254, pH e COT.

Para isso, foram utilizados o pHmetro Bel EngineeringW3B na medição do pH, turbidímetro AP2000 Policontrol para turbidez e para as análises de ABS 254, foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu UV mini 1240, e para as análises de COT utilizou-se o aparelho TOC Analyzer Hipertoc 1000. Este equipamento utiliza o método de análise de COT por diferença, que consiste em medir separadamente o carbono total (CT) usando o reator UV. Sequencialmente o carbono inorgânico total (CIT) é determinado pela utilização de oxidação a alta temperatura ou por UV-persulfato de cada amostra. Para calcular o COT basta subtrair o CIT do CT obtendo-se o COT ( $COT = CT - CIT$ ).

Em seguida, a escolha e a caracterização das três amostras de carvão ativado que foram utilizadas, cujo detalhamento é apresentado na Tabela 2. As informações contidas foram obtidas através da ficha de dados referente aos carvões disponível nos sites de cada empresa responsável.

**Tabela 3:** Carvões ativados: caracterização. **Fonte:** Ficha de dados referentes aos carvões

	<b>Carvão A</b>	<b>Carvão B</b>	<b>Carvão C</b>
<b>Nome</b>	NORIT SAE SUPER	Carboactiv	Filtrisorb 400
<b>Origem</b>	vegetal	vegetal	betuminosa
<b>Produtor</b>	NORIT Americas	Brascarbo Agroindustrial	Calgon Carbon
<b>Área Superficial, BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	1363	725	1075

## 4.2 Isotermas de adsorção

Para os ensaios de adsorção foram preparados carvões seguindo a norma ASTM 3860- 5698 (2003). Para isso, o CAG de cada ensaio foi previamente seco a 60°C , moído com o moinho IKA A 11 basic e peneirado em 325 a 400 Mesh

Foram então avaliadas diferentes massas de carvão ativado moído (0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; e 0,4 gramas) em erlenmeyers contendo 250 mL de efluente industrial e, mantidos sob agitação a 180 rpm, durante 2 horas, sob temperatura de 25 °C. Após esse procedimento, foram retiradas amostras de 50ml de cada erlenmeyer, que foram filtradas a vácuo e em seguida realizadas análises de COT e ABS 254.

A partir dos dados referentes a absorbância e COT obtidos, foram construídas isotermas de adsorção, para avaliação da capacidade adsortiva dos carvões testados.

Nesse estudo, foram abordados os modelos de Langmuir e de Freundlinch, a fim de representar e comparar posteriormente o modelo mais adequado ao caso.

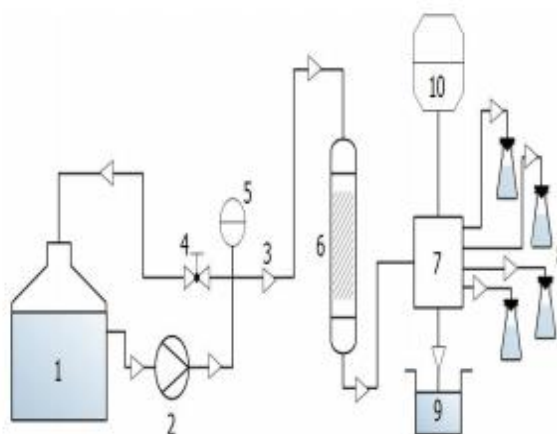
Nesses modelos o parâmetro X, significa o valor medido da ABS 254 ou de COT, sendo os mesmos parâmetros no equilíbrio e X/M, que é o valor medido dividido pela massa de carvão utilizada. Desse modo, pôde-se achar as constantes que regem as equações (3) e (4) apresentadas no trabalho.

Conforme explicitado no item 3.9 do presente trabalho, os parâmetros utilizados foram os mesmos para ambas as isotermas, a diferença se encontra no formato da curva, que para a isoterma de Freundlich se dá na forma de potência e não linearizada, como a de Langmuir. Então, utilizando as equações apresentadas, pôde-se construir as tabelas com os valores utilizados nas curvas e as respectivas curvas para cada carvão, além dos gráficos comparativos com o efluente bruto.

### 4.3 Coluna Rápida em Pequena Escala

Foram realizados ensaios de coluna, que visam reproduzir em pequena escala o comportamento do carvão ativado ao longo do tempo, com o efluente oriundo da saída do filtro de areia percolando sobre uma coluna e, a partir disso, realizar as curvas de ruptura dos carvões para saber qual deles melhor se encaixa as condições propostas, levando em consideração o tempo de ruptura, a capacidade de adsorção e as características do próprio efluente.

Para esse tipo de ensaio, cada CAG estudado foi moído utilizando o moinho IKA A 11 basic e em seguida peneirado com peneiras de aço inox de 60 a 80Mesh. Para colocar o carvão na coluna, este foi previamente hidratado com água deionizada e em seguida, utilizou-se um aparelho vibrador e, após verificação do sistema circulando em água deionizada durante 5 minutos, o efluente pôde passar pela coluna, conforme o esquema mostrado na Figura 5, utilizando uma uma coluna de inox de 5cm de altura e 0,5cm de diâmetro preenchida com o CAG, percolando a uma vazão de 2ml/min. Foram realizados portanto três ensaios de Coluna Rápida em pequena escala, correspondendo aos três tipos de CAG estudados no trabalho.



**Figura 5:** Representação do esquema utilizado em laboratório para colunas de adsorção. De acordo com o esquema: 1) Bombona de alimentação, 2) Bomba de diafragma, 3) Corrente de efluente destinado à coluna, 4) Corrente de efluente que retorna à bombona de alimentação, 5) Monômetro, 6) Coluna de Carvão Ativado, 7) Coletor automático, 8) Erlenmeyers para coleta da amostra, 9) Becker de descarte e 10) Computador com programação de coleta das amostras. **Fonte:** MACHADO (2013).

Conforme mostrado pelo esquema na Figura 5, após a passagem pela coluna contendo CAG (indicada pelo número 6 no esquema), o efluente tratado seguia para um dispositivo de coleta (indicada pelo número 7). O efluente descartado entre uma coleta e outra foi direcionado para um receptor e medido o seu volume (indicado no número 8 do esquema). O volume de efluente que não era coletado, seguia para um becker de descarte (indicado no número 10 do esquema). As amostras de efluente tratado foram coletadas em intervalos de 60 minutos tanto para ABS 254 quanto para COT. Foram coletadas amostras suficientes até que a coluna fosse rompida, o que era indicado quando a absorvância do efluente tratado atingisse um valor de 70% ou superior a ABS 254 do efluente bruto. Os tempos de duração das colunas foram, portanto, diferentes entre os carvões utilizados, uma vez que as capacidades adsorptivas dos mesmos também são diferentes.

#### 4.4 Estimativa de Impactos do processo

Neste capítulo, objetivou-se a análise de maneira compacta os principais impactos do uso de carvão ativado escolhido como a opção mais adequada ao processo,

considerando sua origem e composição e as etapas de produção e uso no processo de adsorção de efluente de refinaria considerado nos capítulos anteriores.

Visando estimar os impactos gerados quanto ao uso do carvão ativado nos processos de tratamento de efluentes, foi utilizado um software cuja função é de realizar a análise de impactos ambientais do processo considerado : OpenLCA.

O OpenLCA é um software livre de Análise de Ciclo de Vida e pegada ambiental criado pela GreenDelta em 2006. Por se tratar de um software livre, tanto o software quanto o seu código fonte são disponíveis aos usuários, que possuem liberdade para realizar modificações. O funcionamento do software segue um método próprio e disponível através dos arquivos de inicialização do mesmo, com formato .zolca e que já estão inclusos no programa. O arquivo .zolca trabalha com a caracterização de fatores para diferentes categorias de impactos e normalizações e pesos para cada fatores, divididos em categorias de impacto. Dentre os métodos utilizados pelo programa e contidos no arquivo de inicialização .zolca, destacam-se os utilizados no presente trabalho para o cálculo das emissões atmosféricas e uso de energia : CML e Cumulative Energy Demand (Manual OpenLCA, 2015).

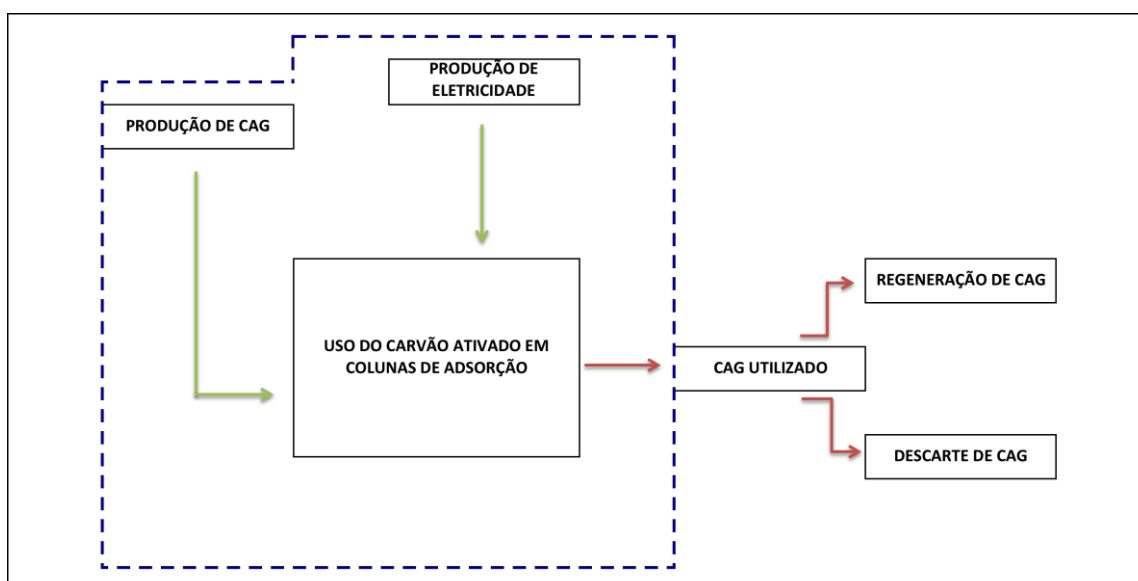
O Método CML foi criado pela Universidade de Leiden em 2001 e contém mais de 1700 fluxos diferentes, divididos em impactos mais comuns como mudança da temperatura, acidificação e ecotoxicidade e impactos menos comuns, como depleção de fontes abióticas. Esses impactos são calculados em conjunto com a base de dados fornecida, através dos valores de entrada e o software retorna os valores dos impactos em quantidade de kg de CO<sub>2</sub> equivalente (Manual OpenLCA, 2015).

O método Cumulative Energy Demand (Demanda de Energia Cumulativa) foi criado tendo como fonte a Base de dados Swiss Ecoinvent e adaptado para o software em questão. O objetivo do método é quantificar a energia utilizada através do ciclo de vida de um bem ou processo. Isso inclui os usos diretos e indiretos de energia, porém não os resíduos gerados para esse processo. O método é dividido através de oito impactos que diferem entre si pela fonte de energia utilizada, a saber : fósil, nuclear, florestas primárias, biomassa, geotérmica, solar, eólica, através de hidrelétricas (Manual OpenLCA, 2015).

Além disso, a base de dados utilizada para a análise foi a Swiss Ecoinvent 3.2, disponibilizada pelo programa de Análise de Ciclo de Vida – OpenLCA.

Para a avaliação através dos mecanismos propostos pelo software, estabeleceu-se dentro do ciclo de vida do carvão ativado – produção, transporte, uso, descarte e possível regeneração – limites aos quais essa análise se aplicaria. Os limites dos sistemas a serem considerados são os processos de produção do carvão ativado, seu transporte e seu uso em refinarias. Não tratar-se-á portanto, de processos de descarte ou de reativação do carvão ativado e suas consequências, bem como impactos ao meio ambiente. O limite foi definido dessa forma uma vez que não foi possível obter dados relacionados ao descarte ou a regeneração do CAG utilizado em refinaria apenas com os ensaios utilizados no presente trabalho. Tratar-se-á portanto, de uma estimativa preliminar dos impactos do uso do carvão ativado considerando uma origem específica (a saber: a do CAG considerado mais adequado ao processo).

A figura 6 mostra os limites do sistema e os processos a serem considerados, em verde: entradas ao processo principal, consideradas para o cálculo da previsão de impactos, e, em vermelho : as saídas do processo:



**Figura 6:** Limites do sistema a ser considerado pelo software OpenLCA. **Fonte :** Elaboração própria

Todos os dados foram baseados em uma planta de larga escala, sendo, portanto os valores inseridos proporcionais aos valores utilizados em testes anteriores de Coluna Rápida de Pequena Escala. Além disso, visando estabelecer uma unidade funcional de 1m<sup>3</sup> de efluente e realizar as proporções adequadas ao processo em larga escala, foi utilizado também a vazão recebida pela unidade protótipo e valores retirados da literatura apresentada em MUÑOZ (2007), que trata também da avaliação de impactos, mas de uma maneira mais ampla, de diversos processos de tratamento de efluentes, dentre eles a adsorção em leito fixo.

Foi realizada, portanto, uma comparação cujo objetivo era o de encontrar os parâmetros necessários a serem analisados, bem como os valores de entrada no software para os mesmos, respeitando uma determinada proporção.

O carvão utilizado em MUÑOZ (2007) é de origem betuminosa e apresenta uma remoção de Carbono Orgânico de cerca de 95%, utilizando para isso uma quantidade de 3,6 kg de carvão por m<sup>3</sup> de efluente, se considerarmos apenas o carvão virgem, sem processos de regeneração. A vazão considerada no trabalho de MUÑOZ (2007) é de cerca de 2800 m<sup>3</sup>/ano. A partir desses dados, são calculadas as quantidades dos outros materiais utilizados e eletricidade. Para o efluente apresentado no presente trabalho, foi considerada a vazão da unidade protótipo, que é maior que a do trabalho referência (28 m<sup>3</sup>/h), aumentando portanto os fatores encontrados pelo trabalho de MUÑOZ em cerca de 2,88.

Desse modo, na Tabela 4 pôde-se discretizar os valores de entrada, bem como os parâmetros utilizados no programa.:

**Tabela 4:** Valores de Entrada utilizados no Software - OpenLCA

PROCESSOS	VALORES DE ENTRADA	
PRODUÇÃO	<b>Carvão Bruto (kg)</b>	10,638
	<b>Combustão (MJ)</b>	633,6
	<b>Eletricidade (kWh)</b>	16,7
	<b>Gás Natural (MJ)</b>	115,2
	<b>Água Deionizada (kg)</b>	126,8
USO	<b>Uso de Terra (industria)</b>	0,864
	<b>Eletricidade (kWh)</b>	4,03

A partir dos valores de entrada apresentados acima e de acordo com a base de dados Swiss Ecoinvent 3.2 que possui os parâmetros para cálculo e os valores referentes ao uso de energia e de emissões atmosféricas bem como outros impactos relacionados aos processos, pôde-se obter os dados de saída, apresentados na forma de gráfico no Capítulo 6 do presente trabalho.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 4 apresenta os resultados de caracterização do efluente utilizado neste trabalho.

**Tabela 5:** Caracterização do efluente bruto de refinaria

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultado</b>
<b>Turbidez (NTU)</b>	32
<b>pH</b>	7.19
<b>ABS 254</b>	0.2672
<b>COT (mg/L)</b>	14.78

Pode-se observar que o efluente bruto apresenta uma turbidez elevada e uma quantidade de COT também acima dos limites recomendados para reúso de efluente em processos futuros. O valor encontrado para o pH da amostra se encontra dentro da faixa aceitável para reúso. Justifica-se então os estudos apresentados no trabalho, tendo como base a eficiência de remoção dos compostos orgânicos.

### 5.1 Eficiências de Remoção

#### 5.1.1 CARVÃO A :

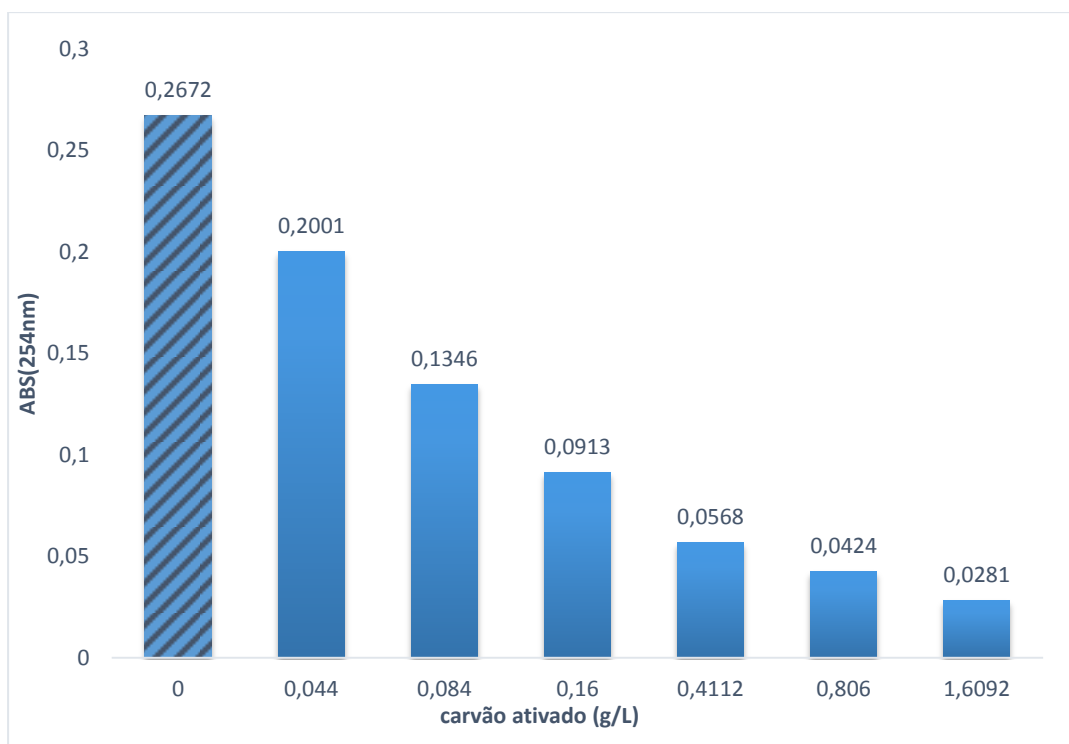
O carvão A apresentou uma faixa de eficiência de remoção de material orgânico que varia de 19 a 76%, sendo o melhor valor apresentado quando utilizamos uma concentração de 0,806 g/L de carvão ativado.

A tabela 5 relaciona a ABS 254 medida após a realização do procedimento de isoterma, bem como o COT final e a taxa de remoção do mesmo, calculada a partir dos valores iniciais e finais de COT em função da concentração de carvão utilizada.

**Tabela 6:** Valores de absorvância, COT e eficiências de remoção de COT de acordo com as concentrações do carvão A

<b>Concentração de carvão ativado (g/L)</b>	<b>ABS 254</b>	<b>COT final (mg/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
<b>0</b>	0.2672	40.37	0.00
<b>0,044</b>	0.2001	32.35	19.9
<b>0,084</b>	0.1346	27.23	32.5
<b>0,16</b>	0.0913	22.45	44.4
<b>0,4112</b>	0.0568	45.53	–
<b>0.806</b>	0.0424	9.6	76.2
<b>1,6092</b>	0.0281	25.48	36.9

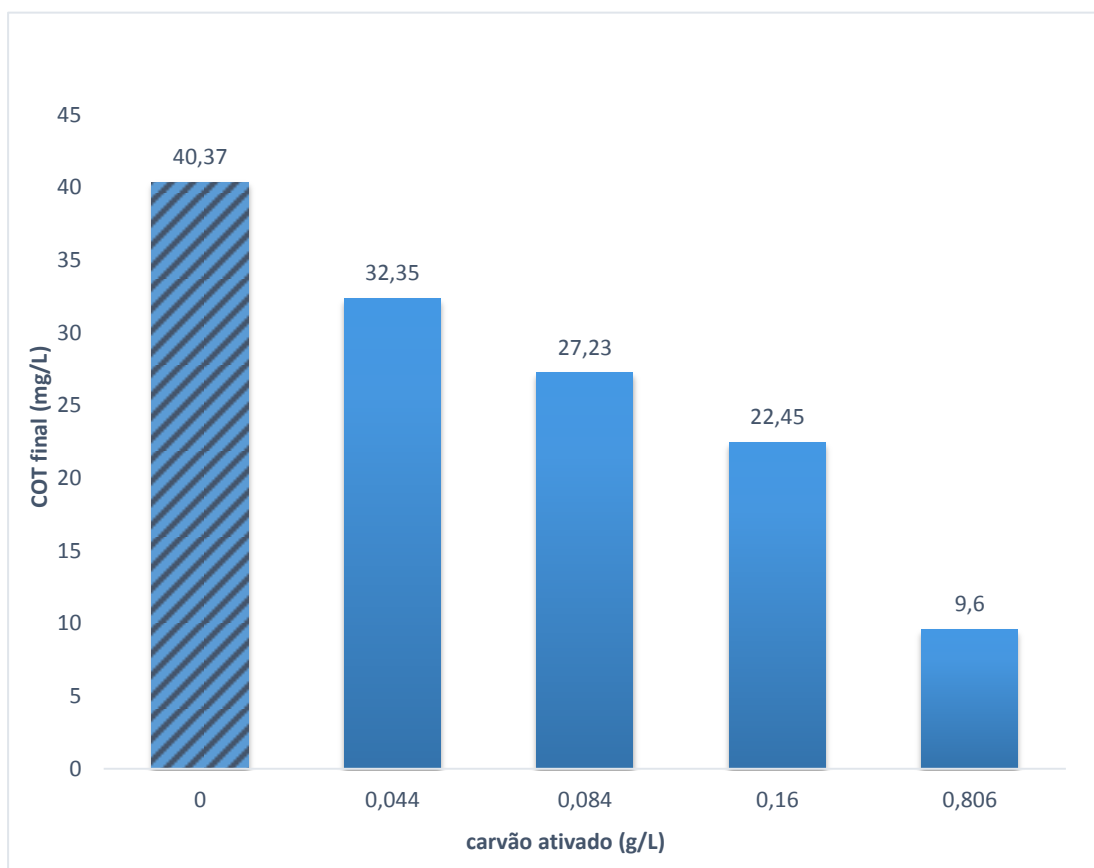
A Figura 7 apresenta a relação entre absorvância e a concentração de carvão utilizada.



**Figura 7:** Absorvâncias em função da concentração de carvão utilizada (g/L) – Carvão A. Volume de amostra : 250mL.

Verifica-se a redução na absorvância da amostra com o aumento da concentração de carvão, indicando que está ocorrendo a remoção de compostos aromaticos, visto que esta medida é um método indireto de aferir a presença desses compostos em efluentes.

A redução do COT em função da concentração utilizada nos processos para o carvão A, está apresentada na Figura 8. Na Figura 8 estão apresentados apenas os valores de COT encontrados que seguiram a tendência de remoção, ou seja, cuja eficiência de remoção foi diretamente proporcional à concentração de carvão utilizada. Resultados que não obedeceram à essa tendência esperada não foram apresentados e por conseguinte, desconsiderados por provavelmente terem sofrido influências externas nas análises.



**Figura 8:** COT do efluente em função da concentração de carvão utilizada (g/L)– Carvão A. Volume de amostra : 250mL.

### 5.1.2 CARVÃO B :

O carvão B apresentou uma faixa de eficiência de remoção de material orgânico que varia de 27 a 84%, sendo o melhor valor apresentado quando utilizamos uma concentração de 1,622 g/L de carvão ativado. Pode-se observar na Tabela 7 que a remoção com concentrações de carvão 0,084 g/L é mais eficiente que para as mesmas condições e concentrações de carvão 0,166 g/L e 0,4 g/L. Isso pode ser explicado devido ao fato de uma maior concentração de carvão não conseguir a remoção

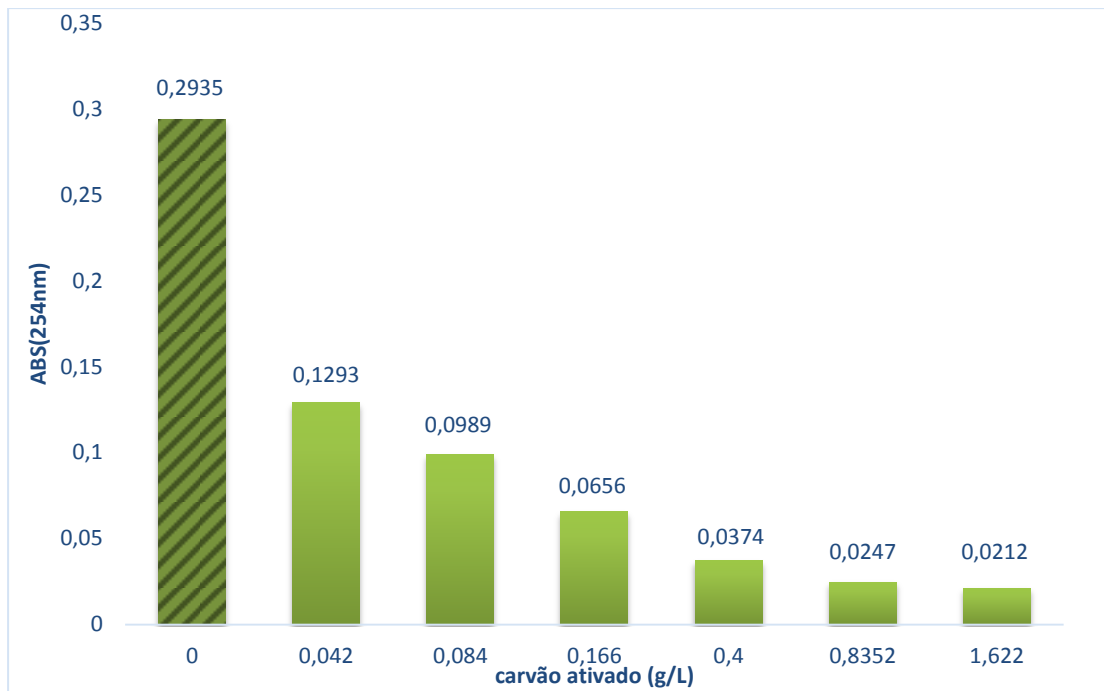
Além disso, salienta-se que a diferença entre as eficiências de remoção para concentrações de 0,166 e 0,4 g/L são bem próximas, mesmo considerando que a diferença entre as concentrações é maior que o dobro.

A tabela 7 relaciona a absorvância medida após a construção das isotermas, bem como o COT final e a taxa de remoção do mesmo, calculada a partir dos valores iniciais e finais de COT em função da concentração de carvão utilizada.

**Tabela 7:** Valores de absorvância, COT e eficiências de remoção de COT de acordo com as concentrações do carvão B.

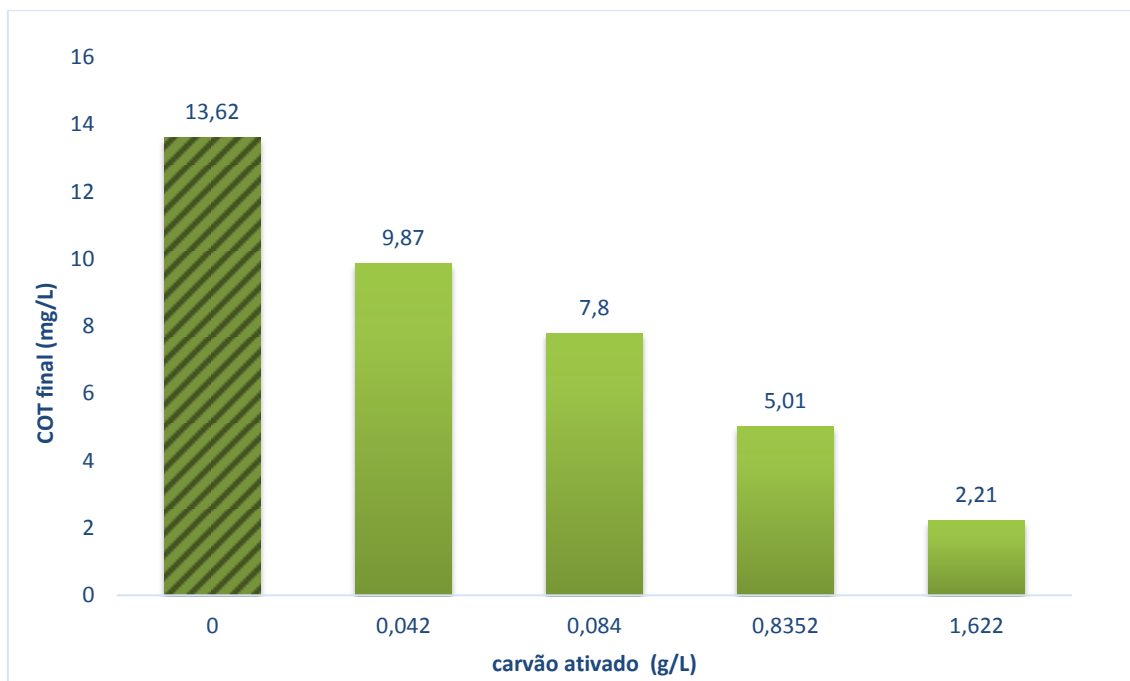
<b>Concentração de carvão ativado (g/L)</b>	<b>ABS 254</b>	<b>COT final (mg/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
<b>0</b>	0.2935	13.62	0.00
<b>0,042</b>	0.1293	9.87	27.5
<b>0,084</b>	0.0989	7.8	42.7
<b>0,166</b>	0.0656	8.98	34.0
<b>0,4</b>	0.0374	8.94	34.4
<b>0,8352</b>	0.0247	5.01	63.2
<b>1,622</b>	0.0212	2.21	83.8

Na Figura 9 é apresentada a relação entre a absorvância medida e a concentração de carvão utilizada, sendo estas variações portanto inversamente proporcionais.



**Figura 9::** Absorbâncias em função da concentração de carvão utilizada (g/L) – Carvão B. Volume de amostra : 250mL.

Na Figura 10, tem-se os valores medidos de COT em função da concentração utilizada nos processos para o carvão B. Como ocorrido nos ensaios com o Carvão A, algumas amostras de COT medidas após o uso do Carvão B não seguiram a tendência esperada para os resultados apresentados e foram desconsideradas. Portanto, na Figura 10 estão apresentados apenas os valores de COT cuja eficiência de remoção foi diretamente proporcional à concentração de carvão utilizada.



**Figura 10:** COT final em função da concentração de carvão utilizada (g/L)– Carvão B. Volume de amostra : 250mL.

### 5.1.3 CARVÃO C :

O carvão C apresentou uma faixa de eficiência de remoção de material orgânico que varia de 46 a 93%, sendo o melhor valor apresentado quando utilizamos uma concentração de 1,6208 g/L de carvão ativado.

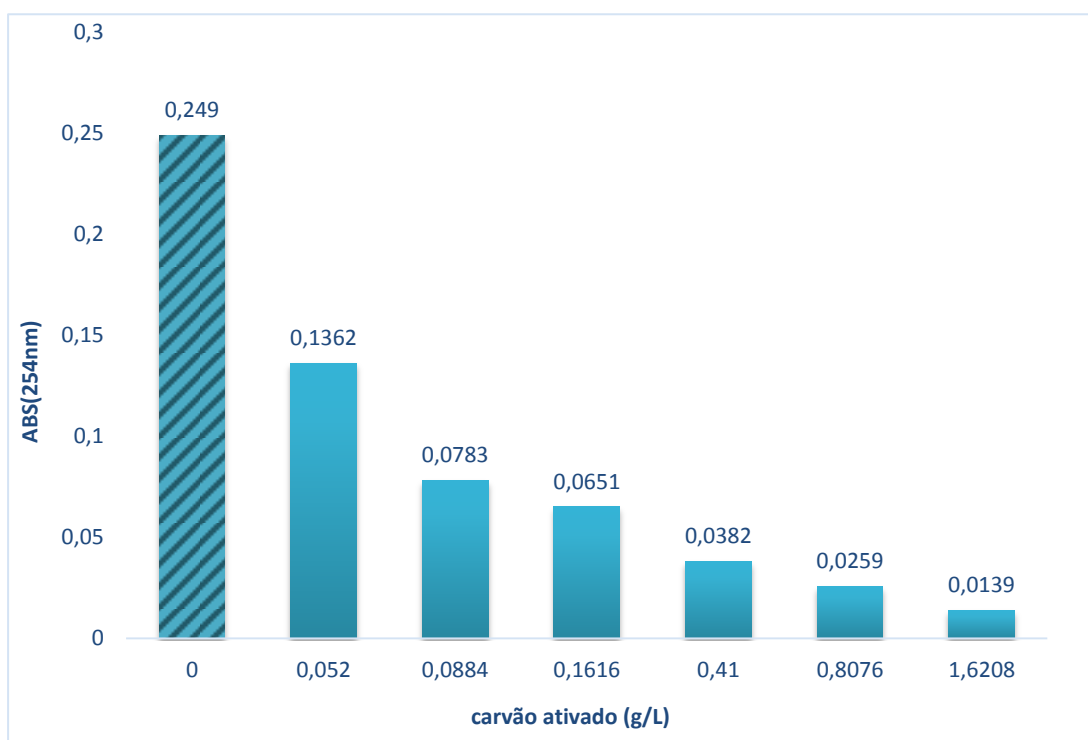
Vale observar que se comparado aos outros carvões para concentrações em torno de 0,05 g/L ou seja, a menores concentrações de carvão ativado utilizada durante os procedimentos, a eficiência de remoção é maior, sendo no mínimo 1,5 vezes maiores que as taxas de remoção dos carvões A e B, em condições similares.

A Tabela 8 relaciona a absorvância medida após a realização do procedimento de isoterma, bem como o COT final e a taxa de remoção do mesmo, calculada a partir dos valores iniciais e finais de COT em função da concentração de carvão utilizada.

**Tabela 8:** Valores de absorvância, COT e eficiências de remoção de COT de acordo com as concentrações do carvão C.

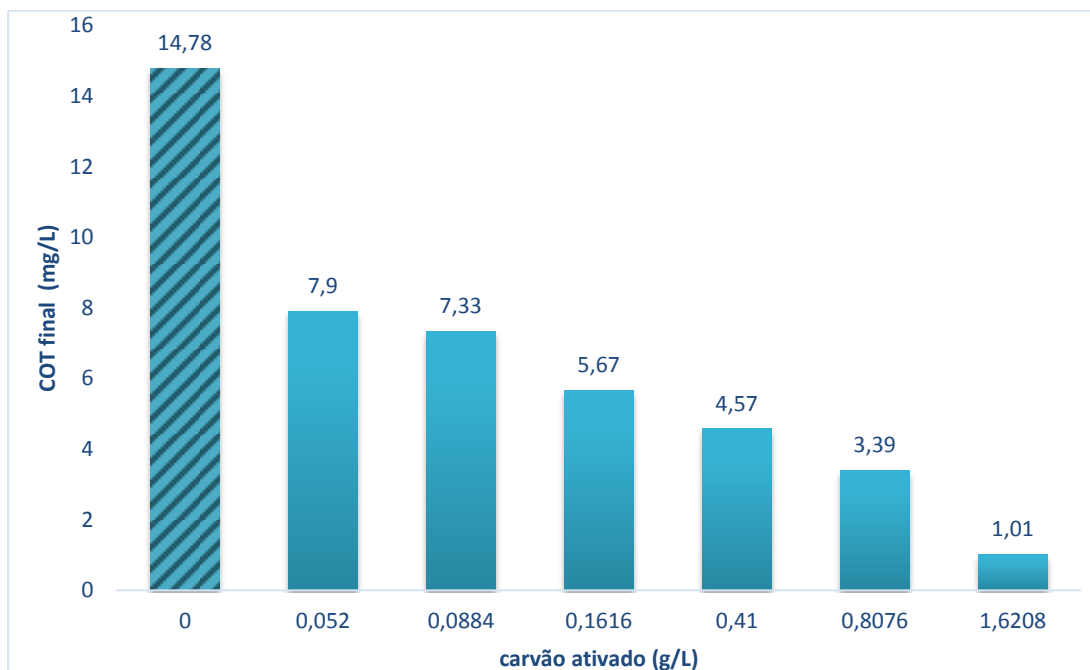
<b>Concentração de carvão ativado (g/L)</b>	<b>ABS 254</b>	<b>COT final (mg/L)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>
<b>0</b>	0.249	14.78	0.00
<b>0,052</b>	0.1362	7.9	46.5
<b>0,0884</b>	0.0783	7.33	50.4
<b>0,1616</b>	0.0651	5.67	61.6
<b>0,41</b>	0.0382	4.57	69.1
<b>0,8076</b>	0.0259	3.39	77.1
<b>1,6208</b>	0.0139	1.01	93.2

A Figura 11 mostra a relação entre a absorvância medida e a concentração de carvão utilizada para o carvão C. Pode-se verificar uma significativa redução na ABS 254 nm com o aumento da concentração de carvão, indicando a efetividade deste material na redução dos compostos aromáticos presentes no efluente de refinaria.



**Figura 11:** Absorvâncias em função da concentração de carvão utilizada (g/L) – Carvão C. Volume de amostra : 250mL.

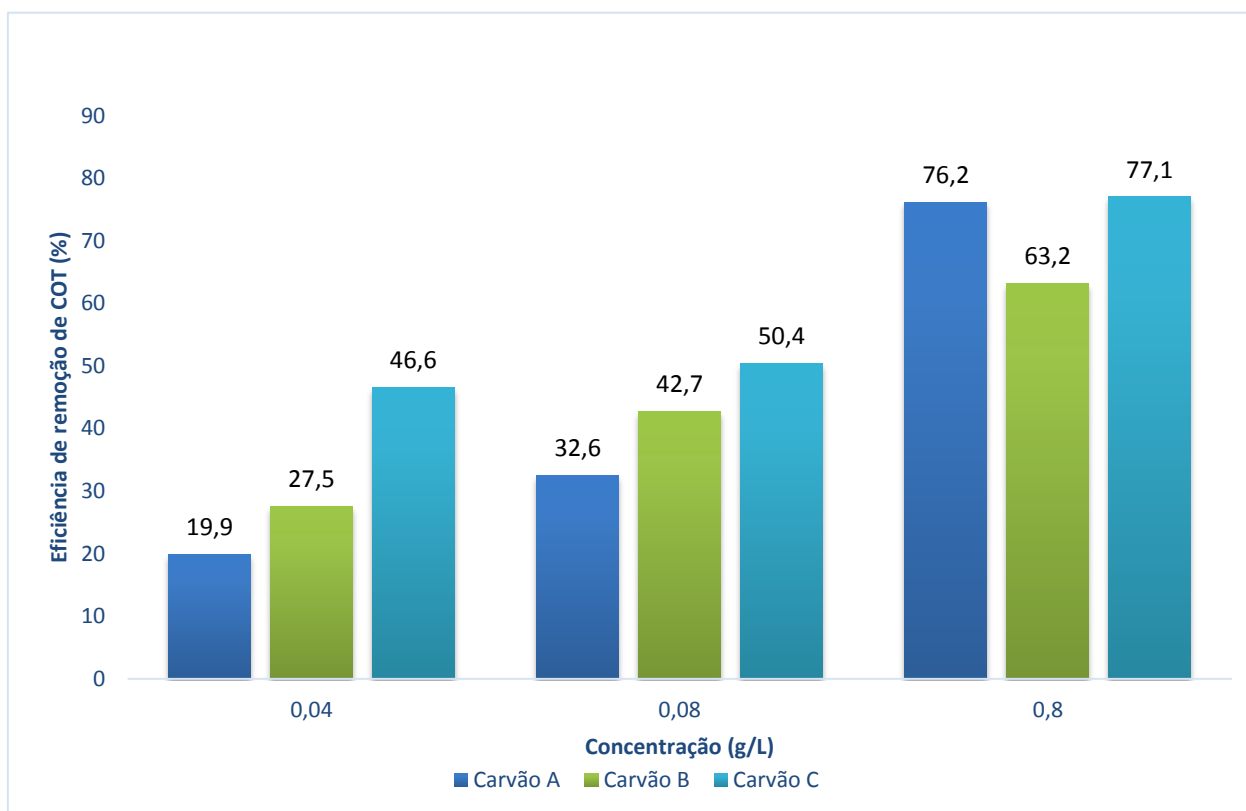
Na Figura 12, estão apresentados os valores de COT em função da concentração utilizada nos processos para o carvão C. Verifica-se um aumento da remoção do COT com a adição de maiores quantidades de carvão na amostra de efluente, com 0,4 g/L de carvão C foi possível atingir um COT de 4,57mg/L, valor abaixo dos 5mg/L exigidos para reuso em refinaria (PETROBRAS, 2013).



**Figura 12:** COT final em função da concentração de carvão utilizada (g/L)– Carvão C. Volume de amostra : 250mL.

A partir das eficiências de remoção em termos de COT final demonstradas anteriormente, pode-se realizar uma comparação entre os três carvões analisados, este resultado está apresentado na Figura 13. A Figura 13 mostra apenas três concentrações representando a utilização de pequenas, médias e grandes quantidades de massa de carvão em 250 ml de efluente. A comparação foi construída dessa maneira devido à disponibilidade de dados, uma vez que alguns pontos de medição de COT para os carvões A e B não puderam ser considerados para análise.





**Figura 13:** Comparação de eficiências de remoção dos três carvões.

Pode-se observar que o aumento da concentração de carvão ativado favorece a remoção de COT para os três carvões testados. Verifica-se que quando foram adicionados 0,04g/L de carvão (testes com menor concentração), o carvão C foi que apresentou maior eficiência de remoção. Porém, a medida que se aumenta a concentração de carvão para 0,8 g/L, valores próximos de eficiência de remoção foram alcançados para os carvões A e C (76,2 % e 77,1%, respectivamente). O carvão B apresentou as piores eficiências de remoção de COT independente das concentrações utilizadas serem altas ou baixas.

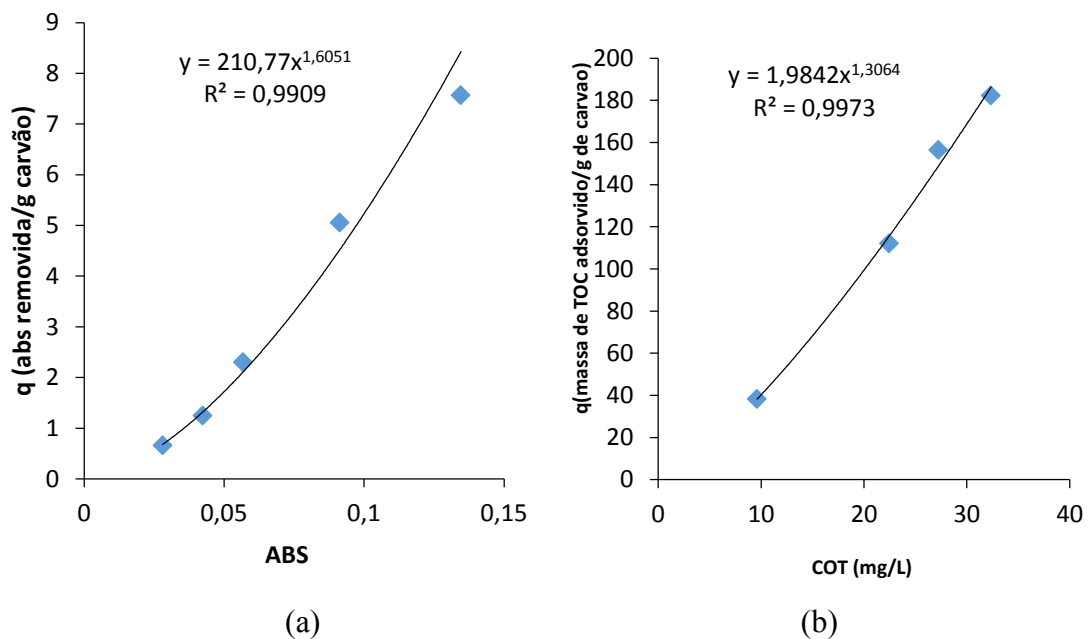
## 5.2 Isotermas de Adsorção

Os resultados dos testes de adsorção com diferentes concentrações de carvão ativado foram analisados através do emprego de modelos de adsorção. Os modelos avaliados neste trabalho foram as isotermas de Langmuir e Freundlich.

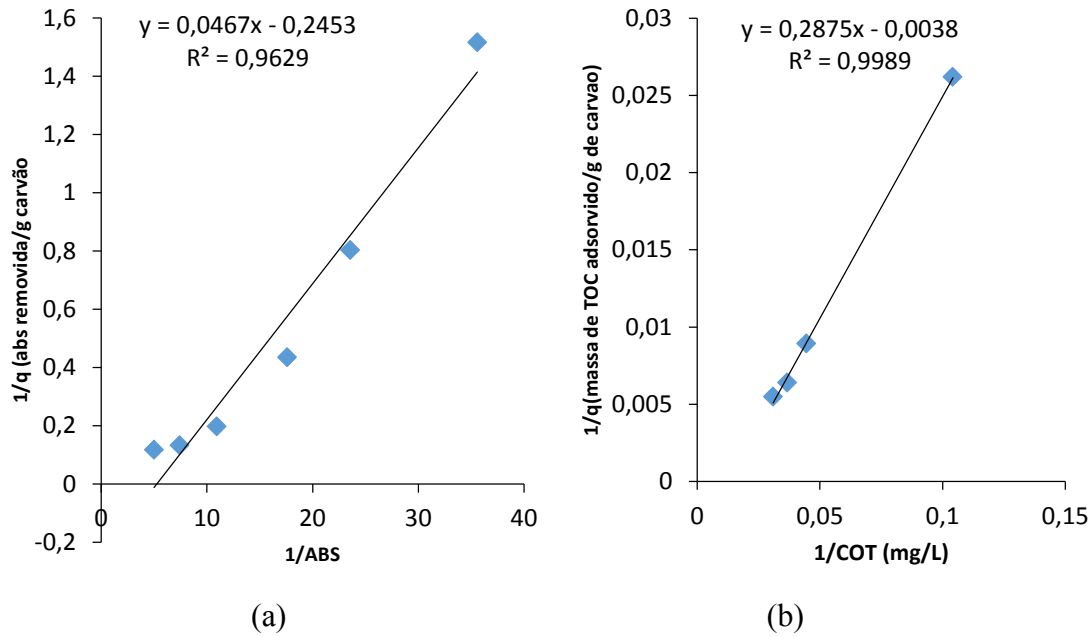
### 5.2.1. CARVÃO A

As figuras 14 (a) e 15(a) apresentam os resultados para as Isotermas de Freundlich e Langmuir referentes às absorvâncias com o uso do carvão tipo A.

Pode-se perceber que o modelo de Freundlich foi o que apresentou resultado para ABS 254 mais favorável à linearidade com  $R^2 = 0,9909$ , contra o modelo de Langmuir que obteve  $R^2 = 0,96287$



**Figura 14:** Isoterma de Freundlich para o Carvão A. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT.



**Figura 15:** Isoterma de Langmuir para o Carvão A. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT.

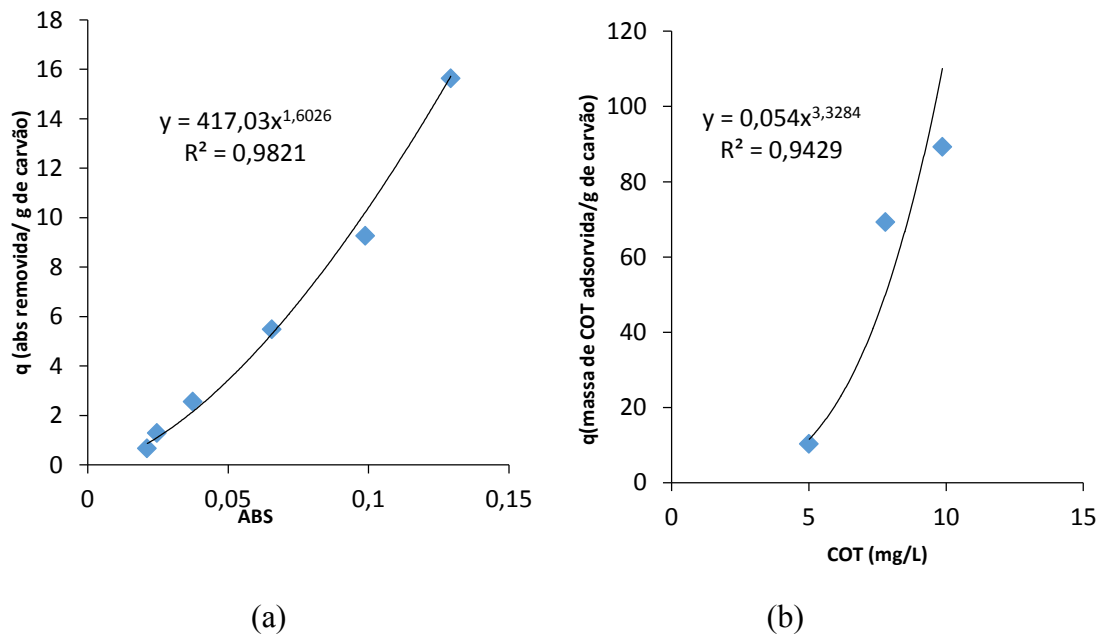
Para os resultados de COT também plotados os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente apresentadas nas figuras 14(b) e 15(b). Nesse caso, o modelo que mais se adequou à adsorção com o uso do carvão A foi o modelo de Langmuir, com  $R^2 = 0,99894$ . Já o modelo de Freundlich apresentou um valor de  $R^2$  igual a 0,99731. Tendo como base o modelo de Langmuir, pôde-se indicar a capacidade adsortiva do carvão A para o COT, que é indicada pela Figura 15(b) através do coeficiente angular da reta. A equação do modelo para o Carvão A é  $y = 0,2875x - 0,0038$ , logo a capacidade adsortiva do Carvão A é igual a 0,2875 nesse caso.

### 5.2.2 CARVÃO B :

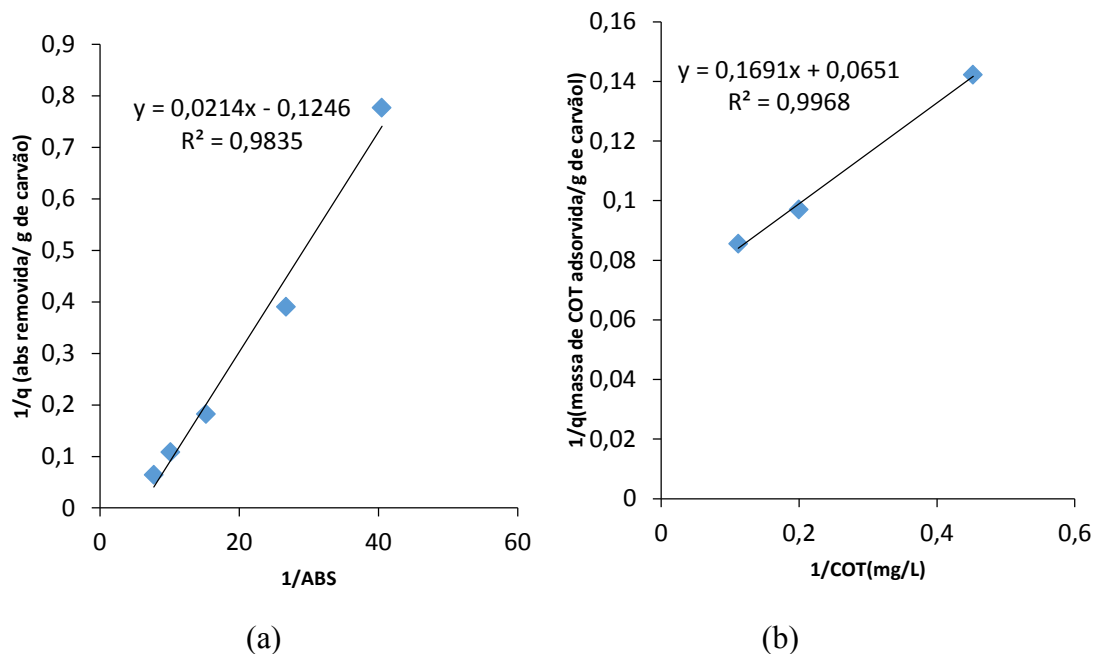
Nas figuras 16 (a) e 16 (b) estão representados graficamente os modelos de isotermas de Freundlich para os valores de ABS 254 e COT encontrados quando o carvão B foi utilizado, respectivamente.

Nesse caso, para o modelo de Freundlich o valor de  $R^2$  observado foi de 0,98211 contra o resultado de  $R^2 = 0,98345$  obtido com o uso do modelo de Langmuir (Figura 17 (a)). Nesse caso portanto, o modelo que mais se adequa aos resultados obtidos é o modelo de Langmuir.

Observa-se ainda que, mesmo após o tratamento de dados das isotermas, os valores de  $R^2$  para ambos os modelos no caso do carvão B são menores que os valores obtidos para o carvão A, indicando sua baixa eficiência para o caso considerado e estando de acordo com sua capacidade de remoção de COT.



**Figura 16:** Isotherma de Freundlich para o Carvão B. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT.



**Figura 17:** Isoterma de Langmuir para o Carvão B. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao COT.

Os resultados de COT foram modelados seguindo as isotermas de Freundlich e Langmuir e podem ser observados nas figuras 16 (b) e 17(b). Destaca-se nesse caso a falta de pontos para a geração de curvas de tendência adequadas aos modelos, uma vez que para a construção dos mesmos foram utilizados apenas 3 pontos, número inferior ao utilizado nas outras isotermas. Isso se deve ao fato de alguns valores apresentados na prática experimental desse caso serem discrepantes em relação a tendência apresentada, inviabilizando seu uso para construção dos modelos de isotermas.

Sendo assim, com os valores obtidos e suas respectivas modelagens, o modelo de Freundlich apresenta  $R^2 = 0,94294$ . Já o modelo de Langmuir para o caso obteve  $R^2 = 0,99676$ , sendo portanto o modelo que mais se adequa à linearização considerada.

No caso do carvão B, concluímos que, para ambos os casos de ABS 254 e COT a isoterma de Langmuir foi a que apresentou maior adequação em função dos ajustes mostrados.

Tendo como base o modelo de Langmuir, pôde-se indicar a capacidade adsorptiva do carvão B para o COT, que é indicada pela Figura 17(b) através do coeficiente

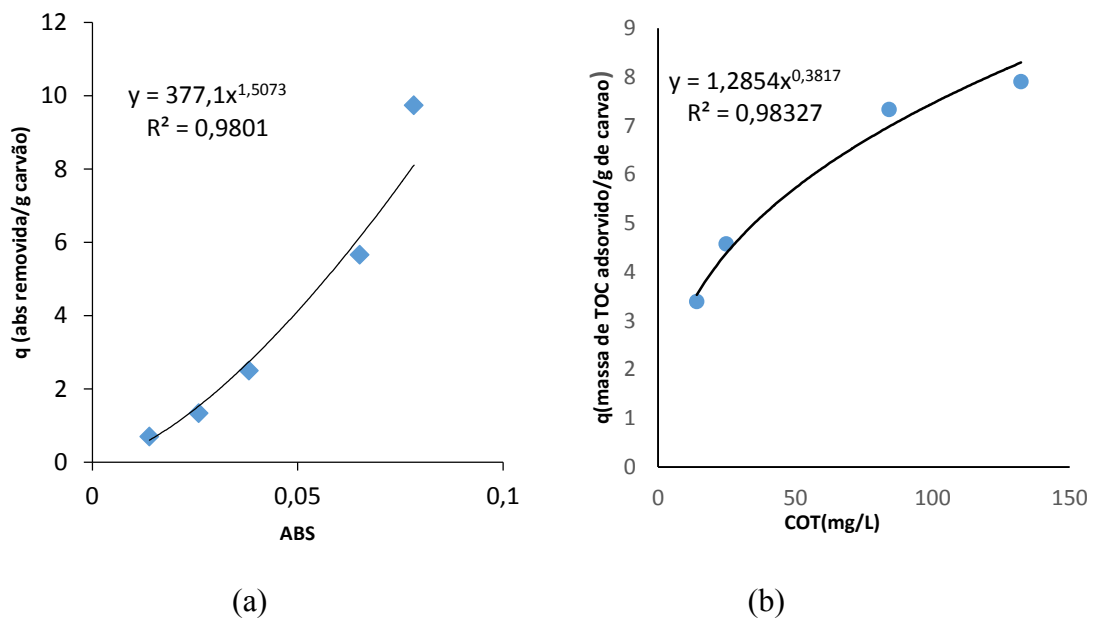
angular da reta. A equação do modelo para o Carvão B é  $y = 0,1691x + 0,0651$ , logo a capacidade adsorptiva do Carvão B é igual a 0,1691 nesse caso, sendo menor que a encontrada para o Carvão A.

### 5.2.3 CARVÃO C :

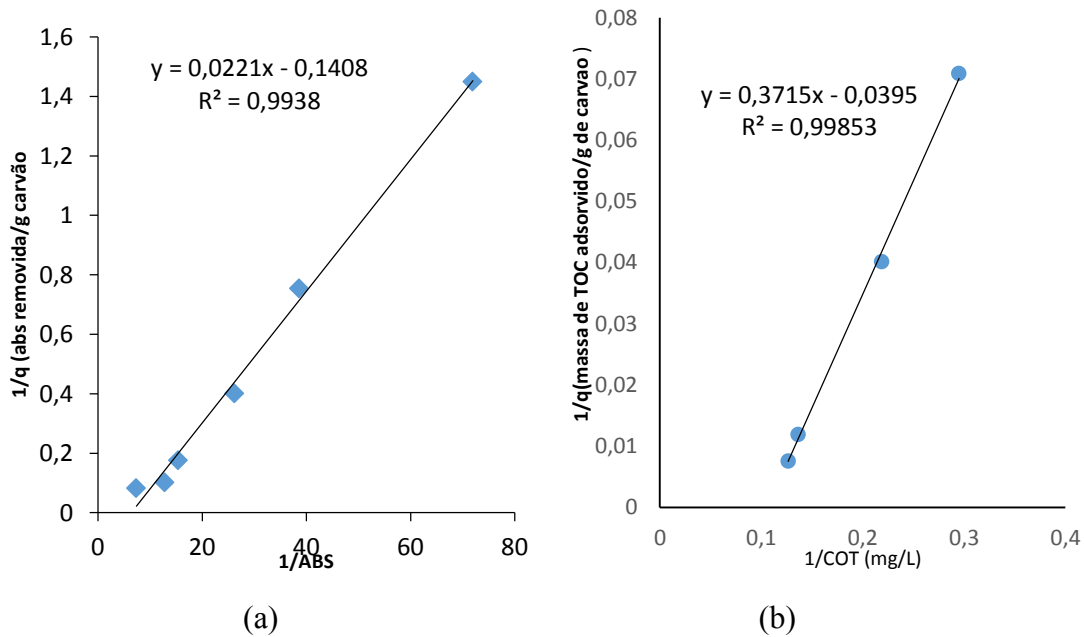
Nas figuras 18(a) e 19(a) são apresentados os resultados dos ajustes realizados pelos modelos de Freundlich e Langmuir para a absorvância resultante do uso de diferentes concentrações do carvão C, respectivamente.

O modelo de Freundlich apresentou  $R^2 = 0,98011$  contra o modelo de Langmuir, cujo resultado para  $R^2$  foi de 0,99378.

Nesse caso portanto o modelo que mais se adequou aos ajustes foi o modelo da Isoterma de Langmuir.



**Figura 18:** Isoterma de Freundlich para o Carvão C. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao TOC.



**Figura 19:** Isoterma de Langmuir para o Carvão C. a) em relação a Absorvância; b) em relação ao TOC.

Os resultados de COT foram modelados seguindo as isotermas de Freundlich e Langmuir e podem ser observados nas figuras 18(b) e 19(b). Novamente, alguns valores obtidos experimentalmente mostraram-se discrepantes em relação a tendência apresentada, inviabilizando seu uso para construção dos modelos de isotermas.

Sendo assim, com os valores obtidos e suas respectivas modelagem, o modelo de Freundlich apresenta  $R^2 = 0,99327$ . Já o modelo de Langmuir para o caso obteve  $R^2 = 0,99853$ , sendo portanto o modelo que mais se adequa à linearização considerada.

Para o caso do carvão C, semelhantemente ao que pôde ser observado no ajuste de valores de ABS 254 e COT para o carvão B, a isoterma de Langmuir foi o modelo que se adequou melhor ao ajuste dos pontos considerados, para ambos os casos.

Novamente, tendo como base o modelo de Langmuir, pôde-se indicar a capacidade adsortiva do carvão A para o COT, que é indicada pela Figura 19(b) através

do coeficiente angular da reta. A equação do modelo para o Carvão C é  $y = 0,3715x - 0,0395$ , logo a capacidade adsorptiva do Carvão C é igual a 0,3715 nesse caso.

Pôde-se comparar então as capacidades adsorptivas de cada carvão, bem como os modelos que mais se adequaram à cada caso, resumidamente apresentados na Tabela 9. A comparação entre as capacidades adsorptivas foi realizada levando em consideração somente os valores encontrados para o COT, uma vez que o modelo de Langmuir se adequou aos valores obtidos, independente do carvão escolhido.

**Tabela 9:** Comparação entre os modelos de Isoterma de Adsorção para os carvões

<b>CAG</b>	<b>Modelo Adequado à ABS 254</b>	<b>Modelo adequado ao COT</b>	<b>Capacidade adsorptiva (em relação ao COT)</b>
<b>A</b>	Freundlich	Langmuir	0,2875
<b>B</b>	Langmuir	Langmuir	0,1691
<b>C</b>	Langmuir	Langmuir	0,3715

Através da Tabela 9 infere-se que o único caso em que o modelo de Isoterma de Adsorção Freundlich se adequa às análises encontradas é para o Carvão A, nos valores de ABS 254. Isso pode ser atribuído ao fato de que o modelo de Freundlich se adequa melhor à carvões com maior quantidade de microporos, enquanto o modelo de Langmuir se adequa aos casos onde a quantidade de mesoporos é maior.

Em relação a outros trabalhos que apresentam estudos com carvões similares, destaca-se o realizado por MACHADO (2013) que apresenta modelos de Freundlich para análises de COT, visando comparação entre isotermas com carvão ativado de características similares ao Carvão B, também num efluente com características similares ao do analisado no presente trabalho. Destaca-se, nesse sentido, que as capacidades adsorptivas encontradas no presente trabalho são muito inferiores às do trabalho de MACHADO (2013), sendo os valores encontrados pelo autor para a capacidade adsorptiva cerca de 100 vezes maiores que os do presente trabalho, sob as mesmas condições. Além disso, os valores de  $1/n$  encontrados em ambos os trabalhos também diferem entre si, sendo o resultado encontrado no presente trabalho considerado



mais desfavorável se comparado com o de MACHADO (2013), justificando então a baixa eficiência de remoção de COT encontrada.

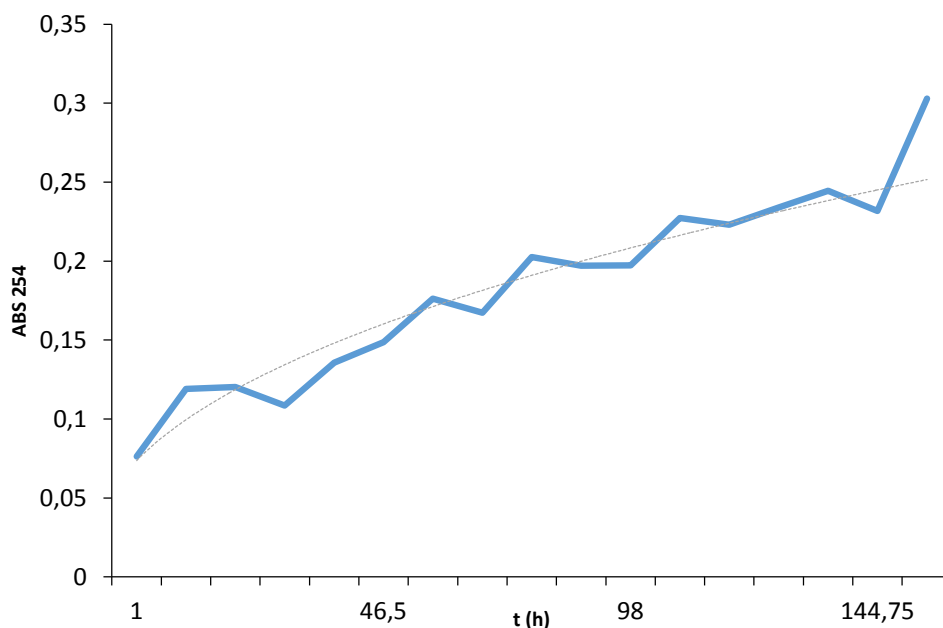
### 5.3 Curvas de Ruptura

Para a construção das curvas de ruptura foram utilizados os pontos recolhidos a cada 60 minutos para verificação da absorvância e a análises de COT e, com isso, elaborados gráficos de curva de ruptura (saturação), do momento inicial do experimento até o ponto onde a absorvância supera em 70% a absorvância do efluente bruto, indicando a saturação do carvão. Assim, seguem as Figuras 20, 21, 22, 23, 24 e 25, para cada carvão utilizado, com absorvância em função do tempo e o valor de COT final em função do tempo.

#### 5.3.1 CARVÃO A

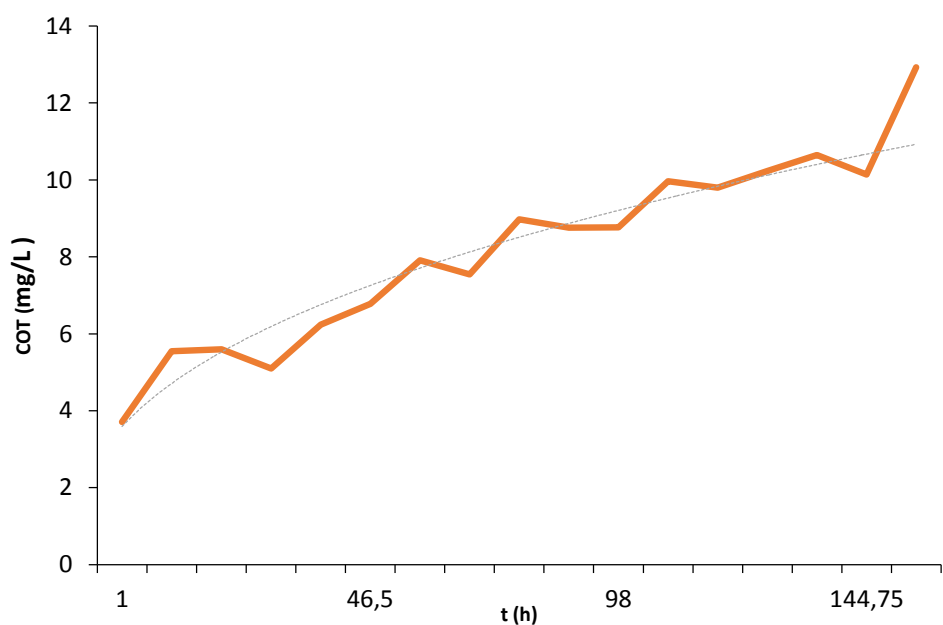
A coluna de adsorção realizada para o carvão A teve duração de um total de aproximadamente 150 horas, quando foi interrompida devido à saturação do carvão A, num ponto cujo valor de absorvância encontrado foi de 0,3029.

Observou-se que a partir do ponto de abscissa 69,5h, (69,5 ; 0,2025) os valores de absorvância já são maiores que 70% da absorvância obtida no efluente bruto, ou seja, o processo de saturação do carvão se inicia nesse ponto.



**Figura 20:** Relação ABS versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão A.

Para a curva de ruptura realizada com os valores de COT, foi utilizado o mesmo eixo de abscissa, uma vez que os valores usados para controlar e monitorar a coluna de adsorção foram os obtidos através da análise de absorvância. Portanto, destacam-se os pontos final e o de início de saturação do carvão, que são (145,75 ; 12,93) e (69,5 ; 8,97) respectivamente.



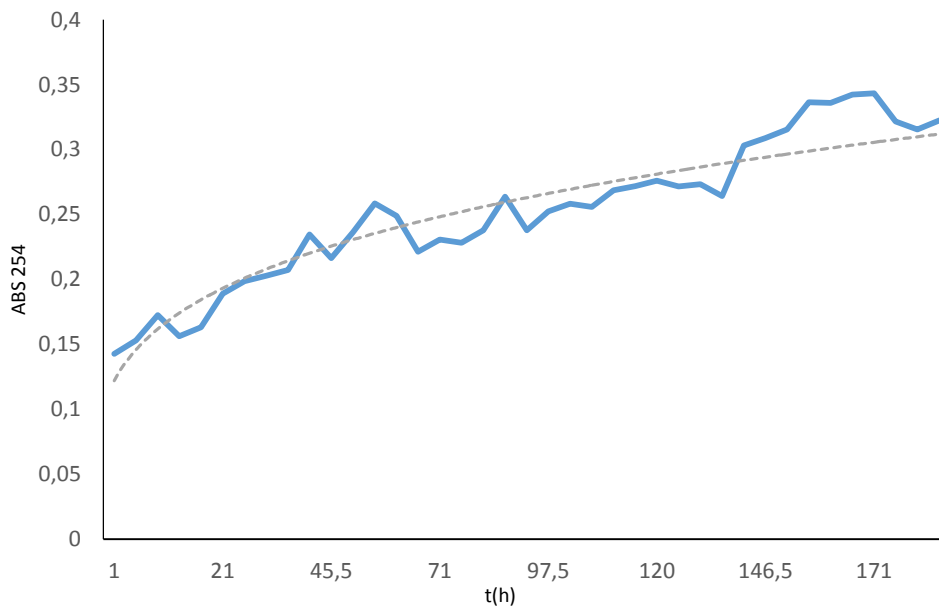
**Figura 21:** Relação COT versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão A.

Pode-se inferir através das Figuras 20 e 21 que no início do experimento, quando os sítios vazios do Carvão A ainda não foram preenchidos com o contaminante, a saída de efluente apresenta valores de COT próximos a 5mg/L, indicando que no início do processo, o carvão A atende à demanda de qualidade requerida para o reuso em termos de COT. Contudo, pouco tempo após o início do ensaio os valores de COT já são maiores que os exigidos para o reuso, com valores próximos a 10 mg/L no ponto onde o carvão A começa a saturar.

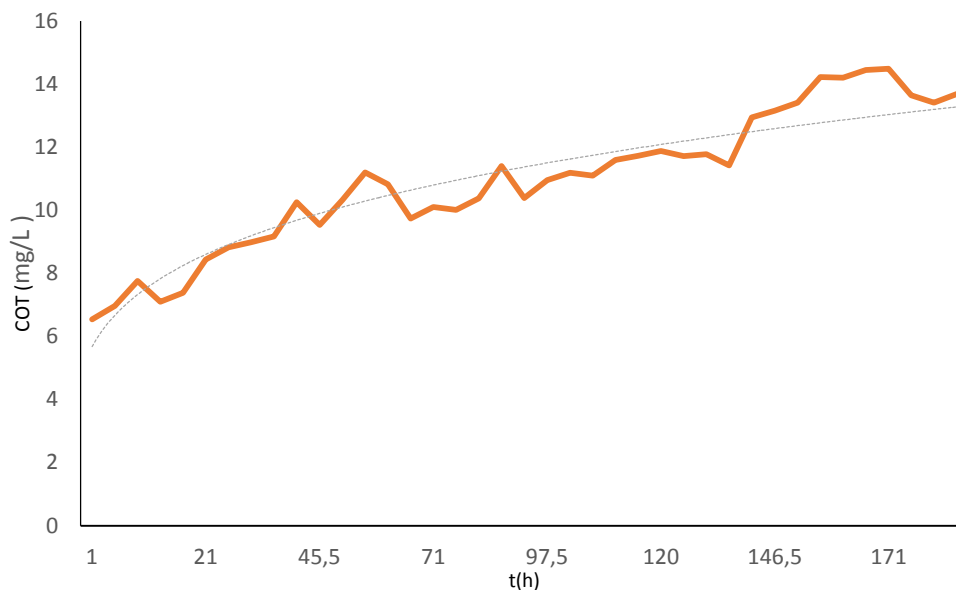
### 5.3.2 CARVÃO B :

A curva de ruptura do carvão B foi construída a partir de um ensaio em coluna de adsorção cuja duração foi de aproximadamente 195h, os gráficos referentes à essa curva encontram-se nas Figuras 22 (para valores de ABS 254) e 23 (para valores de COT). Observa-se no ponto final um valor de absorvância de 0,3222 para o efluente medido na saída da coluna.

Além disso, ressalta-se que o valor de 70% da absorvância medida no efluente bruto foi alcançado a partir do ponto cuja abscissa era 25h, sendo o valor de absorvância 0,1986. Portanto, considera-se o início de saturação do carvão B no ponto (25 ;0,1986), chegando até o ponto final, onde o carvão foi considerado totalmente saturado (195,5 ;0,3223). Nesse mesmo ponto, como pode-se observar no gráfico da Figura 23, o valor de COT observado foi de 13,67 mg/L.



**Figura 22:** Relação ABS versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão B.



**Figura 23:** Relação COT versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão A.

Infere-se através dos gráficos mostrados nas Figuras 22 e 23 que devido a sua capacidade adsorptiva menor quando comparado aos outros carvões, o Carvão B apresenta valores de COT no efluente de saída da coluna maiores que o mínimo permitido desde o início do ensaio, com medições de COT próximas a 7 mg/L. Além disso, devido as características do carvão a curva não apresenta picos, sendo o carvão, portanto, não eficaz para adsorção de componentes desse efluente, mesmo apresentando um tempo de vida útil maior que o obtido com o Carvão A.

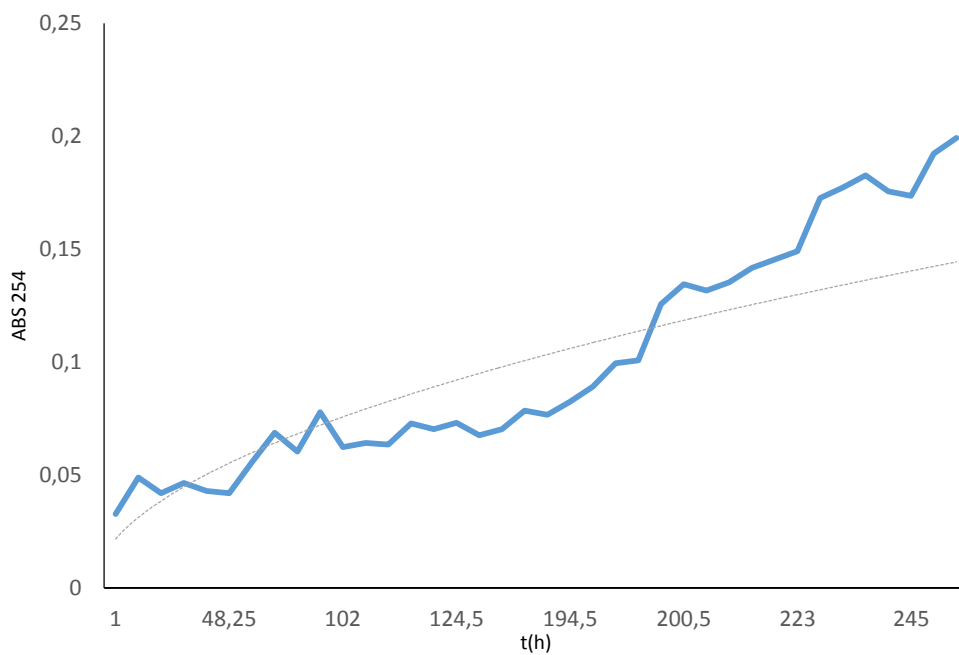
### 5.3.3 CARVÃO C :

Para o carvão C foi construída uma curva de ruptura a partir de um ensaio em coluna de adsorção cuja duração foi a maior, atingindo um total de aproximadamente 247h. Os gráficos referentes à essa curva encontram-se nas Figuras 24 (para valores de ABS 254) e 25 (para valores de COT). Observa-se no ponto final um valor de absorvância de 0,1993 para o efluente medido na saída da coluna.

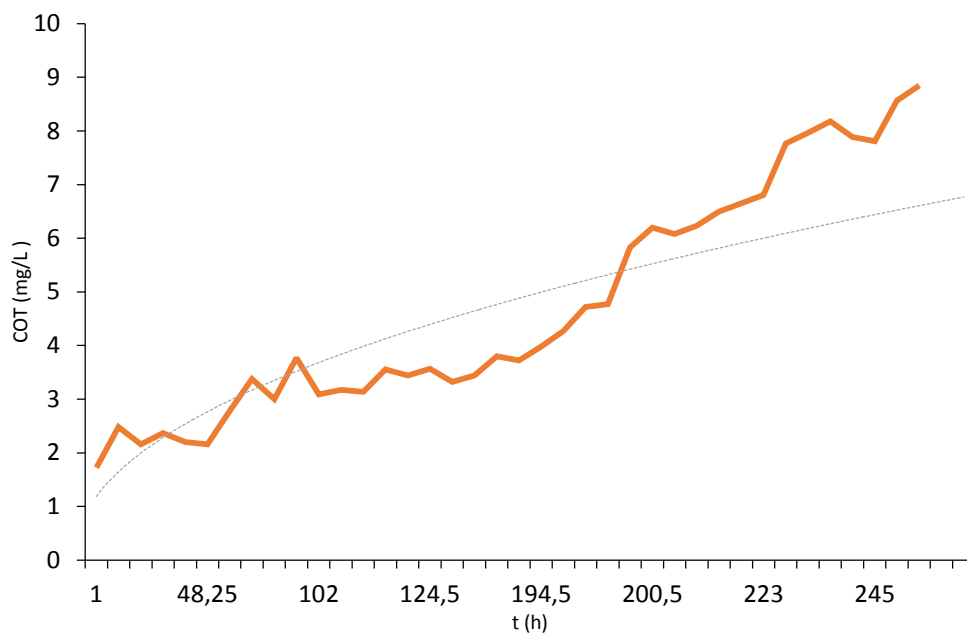
O valor de 70% da absorvância medida no efluente bruto foi alcançado a partir do ponto cuja abscissa era 246h, sendo o valor de absorvância 0,1923. Portanto,

considera-se o início de saturação do carvão C no ponto (246 ;0,1923), chegando até o ponto final, onde o carvão foi considerado totalmente saturado (247;0,1993).

Pode-se perceber pelos dados das Figuras 24 e 25 que o carvão C, quando utilizado para o teste de coluna de adsorção, foi o que apresentou maior tempo de vida, porém esse experimento também foi o que mais sofreu com influências externas, como quedas de energia elétrica, o que dificultou a análise precisa dos dados.



**Figura 24:** Relação ABS versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão C.



**Figura 25:** Relação COT versus tempo em Coluna de Adsorção – Carvão C.

Para a curva de ruptura realizada com os valores de COT tem-se novamente o mesmo eixo de abscissa, uma vez que os valores usados para controlar e monitorar a coluna de adsorção foram os obtidos através da análise de absorvância. Portanto, destaca-se os pontos final de saturação do carvão, que são (246; 8,97).

Destaca-se ainda que o Carvão C foi o carvão que apresentou melhores resultados em relação às concentrações de COT quando monitorados os efluentes de saída da coluna. Os valores iniciais são próximos de 2 mg/L, considerados muito abaixo do requerido para reuso e comprovando a eficiência desse carvão. Além disso, os valores de COT no efluente de saída monitorado começam a ser maiores que 5 mg/L depois de aproximadamente 200h de ensaio, tempo superior às durações totais das outras colunas realizadas com os carvões A e B.

A seguir é apresentada a Tabela 10, que indica os resultados das etapas apresentadas acima em relação ao tempo de duração das colunas, da massa de poluente adsorvida bem como a porcentagem de remoção durante os ensaios e por fim a capacidade de adsorção de cada carvão sobre as condições apresentadas. Dessa forma, podemos fazer uma análise comparativa dos carvões:

**Tabela 10:** Capacidades de adsorção para os carvões em Coluna Rápida de Pequena Escala.

<b>CAG</b>	<b>Tempo de Ruptura(h)</b>	<b>ABS no ponto de Ruptura</b>	<b>COT no ponto de Ruptura</b>	<b>Volume de Efluente Tratado (L)</b>	<b>Capacidade de Adsorção (mg de COT adsorvido/g de CAG)</b>
<b>A</b>	150	0.2025	12,93	18	9,25
<b>B</b>	195	0.1986	13,67	23,4	7,04
<b>C</b>	246	0.1993	8,97	29,52	15

A partir dos dados analisados acima, pode-se concluir que todos os carvões utilizados mostraram uma eficiência considerada adequada para os ensaios de isoterma de adsorção, uma vez que a eficiência de remoção para sólidos chegou a valores próximos de 80% quando usada maiores concentrações

Quando comparados entre si, o carvão B foi o que apresentou eficiências baixas nos casos apresentados, tanto para pequenas concentrações de carvão utilizada quanto para maiores nos experimentos. Sua eficiência quando a concentração de carvão usada foi de aproximadamente 0,05 g/L é de 25% se comparada com quase 50% de eficiência demonstrada para o carvão C, na mesma situação.

O carvão A apesar de apresentar eficiência de remoção menor para o caso em que a concentração utilizada era pequena (0,05 g/L aproximadamente), demonstrou-se uma alternativa viável caso estejamos numa situação em que a concentração de carvão ativada for alta para os processos considerados. Em contrapartida, como pôde-se observar da Tabela 11, o carvão A também apresentou o menor tempo de vida útil no processo de Coluna Rápida em Pequena Escala.

O carvão C apresentou as maiores eficiências de remoção, para ambas as situações em que são utilizadas pequenas ou grandes concentrações de carvão ativado no processo. Além disso, esse carvão de origem betuminosa apresentou a maior duração no teste de Coluna Rápida em Pequena Escala, com tempo total de 246 horas e volume filtrado de 46,7 litros.



Baseado nos dois parâmetros – eficiência de remoção de contaminantes e duração da Coluna Rápida em pequena escala – pode-se indicar o Carvão C como o carvão mais adequado aos processos e parâmetros analisados.

Apesar de o Carvão A ser o que apresentou maior área superficial dentre os três carvões considerados, sua eficiência foi menor que a do Carvão C para o efluente considerado no trabalho. Pode-se atribuir a isso o fato da capacidade adsortiva do carvão depender não somente da sua área superficial, mas também de outros fatores como o volume de poros (MOLETTA, 2011). Com isso, infere-se que o carvão C, mesmo apresentando área superficial menor, pode apresentar um volume de poros maior, justificando sua eficiência. Sugere-se então, para trabalhos futuros, uma análise mais detalhada com testes de porosidade para verificar as relações entre os volumes de poros apresentados por cada tipo de carvão, bem como sua relação com a eficiência dos carvões nesse caso.

Destaca-se ainda que o carvão C, mais adequado à situação encontrada, é o único cuja origem é betuminosa, mas uma vez que o processo de ativação do material, assim como a quantidade de poros do material e a sua área superficial independem da sua origem, esse critério parece não ser decisivo para a capacidade adsortiva do material e a escolha do carvão mais adequado. Contudo, recomenda-se em estudos futuros um aprofundamento do tema a fim de investigar as relações entre a origem do carvão e a sua capacidade adsortiva.

#### 5.4 Estimativa Preliminar de Impactos Relacionados ao Uso do Carvão Ativado

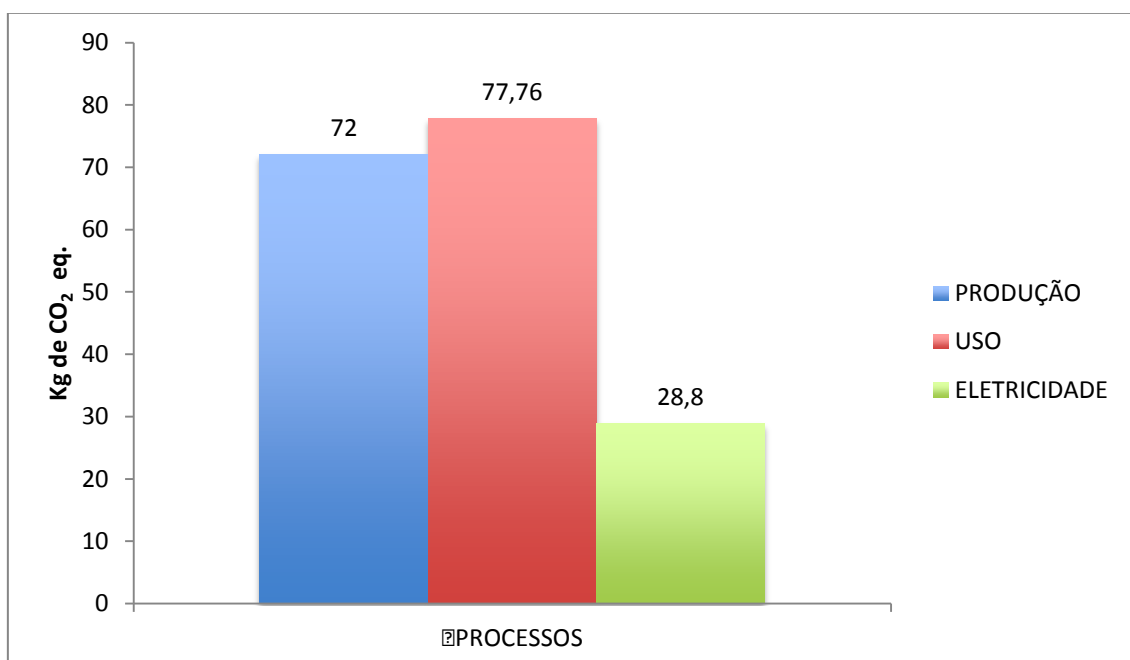
Baseado nos pressupostos elucidados acima e na Metodologia para Previsão de Impactos, elucidada no item 4.4 do presente trabalho, pôde-se realizar uma estimativa preliminar dos impactos gerados pelo uso do carvão granular de origem betuminosa nos processos de adsorção em filtros. Esse carvão foi escolhido por ser o mais adequado à situação proposta no início do trabalho, de acordo com as características do efluente e

também das vazões afluentes à unidade protótipo analisada. Os principais impactos relacionados ao uso de um carvão ativado de origem betuminosa foram as emissões atmosféricas e o uso de energia.

Primeiramente, apresenta-se como resultado as emissões atmosféricas, em termos de Fator de Aquecimento Global, que quantifica as diferentes emissões para o ar do processo em termos de quilogramas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) equivalente, objetivando com isso uma análise mais completa e comparativa. Os respectivos pesos de cada poluente atmosférico em relação ao CO<sub>2</sub> fazem parte da base de dados utilizada pelo software discutido no Capítulo 4.

Além disso, também é avaliado o consumo de energia em cada fase do processo: produção e uso, sendo incluído na etapa do uso a produção de eletricidade necessária para que a unidade mantenha em funcionamento os filtros de adsorção.

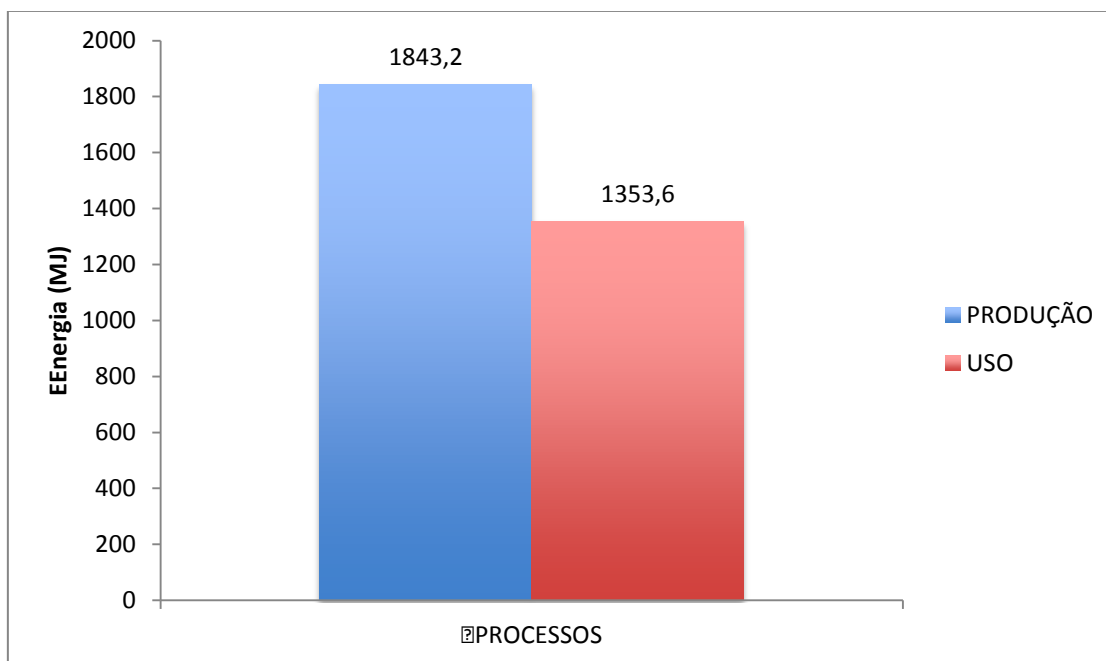
Os gráficos resultantes dessa análise são apresentados nas Figuras 26 e 27:



**Figura 26:** Emissões do processo por etapas, em kg de CO<sub>2</sub> equivalente.

Como pode-se aferir através da Figura 26 o principal impacto do processo são as emissões oriundas do uso de carvão ativado na unidade, isso é atribuído principalmente

ao consumo de eletricidade necessário para o funcionamento da unidade. Contudo, o processo de produção de carvão ativado também emite quantidades similares de Gases de Efeito Estufa (GEE).



**Figura 27:** Energia consumida por etapas, em MJ.

Como mostrado na Figura 27, o processo de produção de carvão ativado é destacado como o que consome mais energia, oriundo principalmente de fontes não renováveis, gerando um impacto significativo ao longo do processo de tratamento considerado.

Tendo em vista o apresentado pelas Figuras 26 e 27, resultados de uma análise preliminar dos principais impactos gerados pelo uso do carvão ativado em colunas de adsorção para tratamento de efluente de refinaria, há geração de impactos negativos significativos no processo. Contudo, os impactos gerados são facilmente mitigáveis através de técnicas de controle e monitoramento dos gases gerados, impedindo sua propagação e evitando aumento das emissões de GEE, e também através da escolha de fontes de energia renováveis, o que diminuiria significativamente o impacto apresentado pelo gráfico na Figura 27, uma vez que a produção é o maior responsável pelos mesmos.

## 5. CONCLUSÕES

Como conclusões desse trabalho tem-se que os carvões A e C utilizados no processo físico-químico se mostraram eficientes para os ensaios de isoterma de adsorção e Coluna Rápida em Pequena Escala. O carvão B não obteve a eficiência esperada mesmo após altas concentrações de carvão ativado utilizadas.

Os maiores valores de remoção foram obtidos com o uso do carvão betuminoso. Esse carvão C, F400 betuminoso, apresentou eficiência máxima de remoção de 15 mg COT adsorvido/g de CAG.

O processo de tratamento físico-químico com adsorção em carvão ativado mostrou-se, portanto, ser uma alternativa viável para pré-tratamento do efluente.

Além disso, após a análise da estimativa de previsão de impactos relacionados ao uso de carvão ativado betuminoso em filtros de adsorção, pode-se perceber que os maiores impactos gerados pela escolha dessa alternativa de tratamento são o uso de energia e as emissões atmosféricas. No entanto, esses são impactos mitigáveis dependendo da fonte de energia escolhida e ainda de tratamentos que diminuam as emissões. Além disso, a não realização desse tratamento impossibilita o reúso devido às condições de COT e outros compostos no efluente, trazendo impactos ainda maiores e em outras áreas tais como contaminação da água e também consumo de água potável.

Portanto, além de ser uma alternativa viável do ponto de vista técnico para o tratamento do efluente considerado, a adsorção em colunas de carvão ativado também é uma técnica viável do ponto de vista ambiental, sendo recomendada para esse caso.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, Taciana Alem. **Aplicação de Tecnologia para Reúso de Água na Indústria de Refrigerantes**. 2012. Tese (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental) Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, 2012.

ANA, **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: Informe 2010**. Brasília, DF, 2010. 76p

ANZE, Michele. **Otimização do Uso de Água em Refinarias de Petróleo**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ASTM 3860 **Standard Practice for Determination of Adsorptive capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique**, 2003.

BANSAL, Roop Chand. GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Taylor & Francis Group, LLC. United States of America, 2005.

BARBOSA, Fernanda Leite. **Regulamentação do Reúso da Água em Refinarias – Análise do Modelo Americano e Perspectivas para o Cenário Nacional**. 2007. Dissertação (Mestre em Ciências em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BRASIL. **Lei Federal N.º 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei no 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei no 7.990, de 28 de dezembro de 1989

ÇEÇEN, Ferhan. AKTAŞ, Özgür. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Germany, 2012.

CENPES, **Efluentes hídricos: Resultados em P & D. Avaliação de tecnologias visando ao reúso de efluentes.** CENPES, Rio de Janeiro, junho de 2004.

COLLARES, S. **Avaliação do Uso de Recursos Hídricos em Refinarias de Petróleo: Um Estudo de Caso na Petrobras.** Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão), Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.

CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

DIYA'UDDEEN, B.H., DAUD, W.M.A.W., AZIZ, A.R.A., 2011, **“Treatment Technologies for petroleum refinery effluents : A review”**, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 89, pp. 95-105.

EPA (Environmental Protection Agency, 1992):**Guidelines for Water Reuse: Manual.**- U.S.EPA and U.S. Agency for Int. Development. EPA/625/R-92/004, Cincinnati,

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.

GASPARINI, M.C. **Aplicação de processo da REPLAN: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados.** 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

GOLIN, D. M, 2007, **Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais.** Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.

GUIMARÃES, Tarsila Marques. **Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Seguido de Osmose Inversa para Remoção de Carbono Orgânico Dissolvido Residual de Efluente de Refinaria**

**de Petróleo Visando Reúso**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

HEBRA, Alex , 2003. **Measure for Measure: The Story of Imperial, Metric, and Other Units**. Jhon Hopkins Press p. 84

**LCIA Method Pack Manual**, 2015. Disponível em : <<http://www.openlca.org/lcia-methods>> Acessado em: 27 de Março de 2016

LIMA, Liliane Schier de. **Oxidação Aeróbica de Cicloexano e Cicloexeno Usando Carvão Ativado como Catalisador**. 2006. Tese (Mestrado em Química na área de Química Orgânica), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

LIMA, J. E. F. W. **Recursos hídricos no Brasil e no mundo**. Brasília: Embrapa, 2001. (Documentos, n. 33).

MACHADO, Larisse Maria de Oliveira. **Estudo da Regeneração com NAOH em Carvão Ativado Saturado Utilizado no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental – Programa de Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

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.

MARCOVITCH, Jacques. **Certificação e sustentabilidade ambiental : uma análise crítica**. 2012. Trabalho de Conclusão de Disciplina : Estratégias Empresariais e Mudanças Climáticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MARIANO, Jacqueline. **Impactos Ambientais do Refino do Petróleo**. 2001. 279 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MOLETTA, Nathalia Rodrigues. **Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado Produzido a partir de Biomassa Amilácea**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso

(Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2011.

MUÑOZ, Ivan, PERAL, José, AYLLÓN, José Antonio, MALATO, Sixto, MARTIN, José Maria, PERROT, Jean Yves, VINCENT, Martin, DOMÈNECH, Xavier, 2007. **Life – Cycle Assessment of a Coupled Advanced Oxidation-Biological Process for Wastewater Treatment : Comparison with Granular Activated Carbon Adsorption.** *Environmental Science Engineering* (24) , pp. 638-651

ONU. **Towards a Water and Food Secure Future**, 2015. Disponível em : < [http://www.fao.org/nr/water/docs/FAO\\_WWC\\_white\\_paper\\_web.pdf](http://www.fao.org/nr/water/docs/FAO_WWC_white_paper_web.pdf)> Acessado em : 15 de Outubro de 2015

OPENLCA, Software desenvolvido pela GreenDelta, 2014. Disponível em : < <http://www.openlca.org/about-openlca>> Acessado em : 12 de janeiro de 2016

POMBO, Felipe Ramalho. **Gestão da Demanda de Água na Indústria de Refino de Petróleo : Desafios e Oportunidades de Racionalização.** 2011. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PETROBRAS, **Preservando o Meio Ambiente.** Disponível em : <<http://www.petrobras.com/pt/meio-ambiente-e-sociedade/preservando-o-meio-ambiente/>> Acessado em : 27 de Novembro de 2015

PETROBRAS, **Economia de mais de 23 bilhões de litros de água em 2012.** Disponível em : <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/ambiental/noticias/economia-de-mais-de-23-bilhoes-de-litros-de-agua-em-2012/>> Acessado em : 27 de Novembro de 2015

QUINTIERE, Marcelo. **Impactos Ambientais – Carvão.** Disponível em : < <https://blogdoquintiere.wordpress.com/tag/carvao-mineral-carvao-vegetal-impactos-ambientais-detalhes-producao-marcelo-quintiere/>> Acessado em : 19 de Janeiro de 2016.

RAMALHO, R. S. **Tratamiento de aguas residuais.** Faculty of Science and Engineering Laval University, Quebec - Canada. Editorial Reverté S.A, 1983.



SOMORJAI, Gabor A.; LI, Yimin, 2010. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**. *John Wiley and Sons*. Seção 4.6.

SCHOUTEN, Natasja, VAN DER HAM, Louis G.J., EUVERINK, Gert-Jan, DE HAAN, André. **Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water**. *Water Research*, pp. 4233 – 4241., 2007.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, 2008

TOUMA, Silvia. **Testes Acelerados em Colunas de Pequena Escala : O Uso de Carvão Ativado Granular em Projetos de Reúso de Efluentes de Refinarias de Petróleo**. 2013. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

YUNG-TSE HUNG. LO, Howard H. WANG, Lawrence K. TARICSKA, Jerry R. and LI, Kathleen Hung. **Capítulo 4: Powdered Activated Carbon Adsorption**. *Handbook of Environmental Engineering, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press, 2006. pg 123-153