



**ESTUDO DO PROCESSO DE  
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO  
ASSOCIADO AO CAP (CARVÃO ATIVADO  
EM PÓ) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE  
DE REFINARIA**

**Layse Silva Costa**

**Raquel Duarte de Almeida**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadora**

**Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.**

**Julho de 2015**

# **ESTUDO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO ASSOCIADO AO CAP (CARVÃO ATIVADO EM PÓ) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA**

*Layse Silva Costa*

*Raquel Duarte de Almeida*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção dos graus de Químicos Industriais.

Aprovado por:

---

Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

---

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

---

Rodrigo de Abreu Domingos, Eng. Químico (PETROBRAS)

---

Suzana Borschiver, D.Sc. (Suplente)

Orientado por:

---

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2015

Costa, Layse Silva

Almeida, Raquel Duarte

Estudo do processo de coagulação/floculação associado ao CAP (carvão ativado em pó) no tratamento de efluente de refinaria/ Layse Silva Costa e Raquel Duarte de Almeida. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

xiv, 76 p.; il.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca

1. Reuso de efluente de refinaria. 2. Coagulação/Floculação. 3. Carvão ativado. 4. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fabiana Valéria Fonseca Araújo. I. Estudo do processo de coagulação/floculação associado ao CAP (carvão ativado em pó) no tratamento de efluente de refinaria

*“Que posso eu oferecer ao Deus Eterno por tudo o que ele me tem dado?”*  
Salmos 116 versículo 12

## **AGRADECIMENTOS – LAYSE**

Primeiramente, a Deus por estar guiando a minha vida, me protegendo e me dando forças.

Aos meus pais, Leny e Airton, por todo o amor, incentivo, apoio e por acreditarem em mim, não me deixando desanimar nos momentos difíceis.

Aos meus tios(as) e primos(as), por todo apoio ao longo desta minha jornada e compreensão pelas minhas ausências nesta reta final de graduação.

À professora Fabiana Valéria Araújo pela orientação, paciência e conhecimentos transmitidos.

À grande amiga Raquel Duarte pelas palavras de apoio, pela tranquilidade e parceria durante toda a graduação e principalmente ao longo deste projeto. E a sua família que por diversas vezes me acolheu em sua casa.

Aos companheiros do Labtare, por todo apoio e ajuda durante a parte experimental deste projeto.

Aos amigos Tayana, Paula, Kamila, Juliana, Nara, Cássia e Adriano pelo companheirismo ao longo destes anos na Escola de Química. Por conseguirem me fazer rir mesmo em meio às provas e trabalhos e por tonarem os exaustivos dias de estudos muito mais agradáveis.

## **AGRADECIMENTOS - RAQUEL**

Primeiramente, a Deus pelas infinitas bênçãos e misericórdias derramadas sobre a minha vida, as quais não sou merecedora. Louvo a Ti, Deus, por esta vitória!

Aos meus pais, Anselmo e Sueli, por todo amor dedicado a mim, pelas orações, pelo carinho e os infinitos abraços e sorrisos nos momentos difíceis e alegres. Esta vitória é fruto do esforço de vocês, pais!

À minha amada irmã, Débora, por estar sempre ao meu lado me orientando e me ajudando.

À minha amiga, Layse, por toda ajuda durante a faculdade e na conclusão deste projeto, sempre me socorrendo e acalmando.

À professora, Fabiana, por todo conhecimento transmitido, auxílio e calma que nos ofereceu durante o estudo deste projeto.

À minha avó, Zelina, por ser uma segunda mãe para mim.

Aos meus tios, Elaine e Manoel, e a minha avó, Tereza, pelas orações e pelo auxílio no decorrer da faculdade.

Às minhas amigas, Deborah e Martha, pelas orações, abraços, palavras amigas e por compreenderem minha ausência em alguns momentos, principalmente nesta etapa final.

As minhas amigas de faculdade Kamila, Juliana, Nara, Cássia, Raniele, Paula e Layse por terem feito meus dias mais engraçados e os momentos difíceis menos piores.

À tia Nair, pelas orações e incentivos na época de pré-vestibular e durante toda a faculdade.

Às amigas Rejane, Dani e Núbia, pelas orações, abraços e sorrisos que me davam ânimo para mais uma segunda.

Aos colegas do LABTARE, pelo auxílio na realização deste projeto.

Resumo do Projeto de Final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção dos graus de Químicos Industriais.

## **ESTUDO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO ASSOCIADO AO CAP (CARVÃO ATIVADO EM PÓ) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA**

Layse Silva Costa  
Raquel Duarte de Almeida

Julho, 2015

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.

A escassez dos recursos hídricos juntamente com legislações restritivas que limitam a quantidade de água captada e de efluentes líquidos descartados nos corpos receptores tem despertado o interesse em refinarias de petróleo de realizarem a prática de reuso de efluentes. Geralmente o tratamento deste tipo de efluente envolve uma etapa de separação físico-química (primário) e um tratamento biológico (secundário) para a remoção dos poluentes. No entanto, somente à aplicação destes tratamentos não é suficiente se o objetivo é reutilizar o efluente tratado em torres de resfriamento, pois há a possibilidade de ocorrer corrosão e incrustações nestes equipamentos e tubulações. Sendo necessário, portanto, a aplicação de um tratamento terciário. O tratamento terciário consiste, inicialmente, de uma etapa de clarificação química (coagulação/floculação/sedimentação) seguida de filtração em filtros de areia. Posteriormente, realiza-se uma etapa de adsorção em filtros de carvão ativado granular (CAG), para a remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes (não biodegradáveis), e por fim é feita a remoção de sais, seja pelo processo de eletrodialise reversa (EDR) ou osmose inversa (OI). No entanto, os filtros de CAG saturam prematuramente tornando o processo dispendioso e de difícil execução. Sendo assim, o trabalho tem como objetivo propor uma modificação no tratamento terciário, que consiste na adição de carvão ativado em pó (CAP) nos tanques de clarificação química, eliminando a etapa de adsorção em coluna de carvão granular. Os produtos químicos utilizados para a realização dos ensaios foram o coagulante Cloreto de Polialumínio (PAC), o floculante aniônico Kuriflock PA 329 e o carvão ativado em pó Norit 1240. Foram avaliadas diferentes dosagens de produtos químicos e de carvão ativado em pó. Os testes realizados para avaliar a eficiência do processo com a aplicação destes produtos químicos mostraram uma efetiva redução na turbidez e de matéria orgânica do efluente, bem como uma significativa melhora nos índices de filtrabilidade. Verificou-se uma redução superior a 90% da turbidez e uma remoção de Carbono Orgânico Total (COT) de 52%, nas condições ótimas de operação. A adição do carvão em pó não modificou o índice de filtrabilidade do efluente, garantindo assim um baixo teor para formação de incrustações nas membranas. Sendo assim, avalia-se que o processo é aplicável como uma alternativa de tratamento terciário de efluentes de refinaria.

## ÍNDICE

Capítulo I – Introdução .....	1
Capítulo II – Objetivos .....	2
II.1 Objetivo geral.....	2
II.2 Objetivos específicos .....	2
Capítulo III – Revisão Bibliográfica.....	3
III.1 Consumo de água nas refinarias de petróleo e o seu reuso.....	3
III.2 Efluentes de refinaria .....	5
III.2.1 Tratamento dos efluentes de refinaria.....	6
III.3 Reuso em torres de resfriamento .....	7
III.4 Clarificação química.....	9
III.4.1 Características das partículas coloidais e em suspensão.....	9
III.4.2 Coagulação/Floculação .....	12
III.4.2.1 Mecanismos de coagulação .....	13
III.4.2.2 Coagulantes.....	17
III.4.2.3 Auxiliares de coagulação/floculação .....	20
III.4.3 Sedimentação .....	21
III.4.3.1 Tipos de sedimentação.....	21
III.4.3.2 Tratamento e disposição do lodo .....	23
III.5 Carvão ativado .....	24
III.5.1 Produção do carvão ativado.....	24
III.5.2 Propriedades do carvão ativado .....	25
III.5.3 Adsorção .....	26
III.5.3.1 Fatores que influenciam a adsorção.....	27
III.5.3.2 Mecanismos de adsorção .....	29
III.5.3.3 Isotermas de adsorção .....	31
III.5.3.3.1 Isoterma de Langmuir .....	32



III.5.3.3.2 Isoterma de Freundlich .....	33
III.5.4 Regeneração e reativação do carvão ativado .....	34
III.6 Importância do pré-tratamento para os processos de separação por membrana (PSM) .....	35
III.7 Processo Actiflo <sup>®</sup> e Actiflo <sup>®</sup> Carb .....	36
Capítulo IV – Metodologia .....	39
IV.1 Unidade protótipo de reuso .....	39
IV.2 Caracterização do efluente .....	41
IV.2.1 Determinação do pH .....	41
IV.2.2 Absorbância UV .....	41
IV.2.3 Carbono Orgânico Total (COT) .....	41
IV.2.4 Turbidez .....	42
IV.2.5 Curva de decaimento .....	42
IV.3 Isoterma de adsorção .....	43
IV.4 Etapas do trabalho .....	45
IV.4.1 Clarificação química .....	46
IV.4.1.1 Determinação da dosagem de coagulante .....	47
IV.4.1.2 Determinação da dosagem de polímero aniônico .....	48
IV.4.2 Avaliação dos processos integrados: processo de adsorção em CAP e processo físico-químico .....	49
Capítulo V – Resultados e discussão .....	49
V.1. Caracterização do efluente .....	50
V.2. Adsorção em carvão ativado em pó .....	51
V.2.1. Isotermas de adsorção .....	52
V.3. Clarificação química .....	55
V.3.1. Dosagem do agente coagulante PAC .....	55
V.3.2. Dosagem de polímero aniônico .....	57
V.4. Avaliação do processo de adsorção em CAP associado ao físico-químico .....	62

Capítulo V - Conclusão .....	68
Referências bibliográficas .....	70
Anexo A.....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1: Descrição do consumo de água doce captada pela Petrobras-----	3
Figura III.2: Imagem representativa do tratamento de efluentes visando descarte e reuso para torres de resfriamento-----	7
Figura III.3: Sistema de resfriamento semi-aberto-----	8
Figura III.4: Representação da dupla camada e dos potenciais elétricos de uma partícula coloidal-----	10
Figura III.5: Esquema das forças de interação entre duas partículas coloidais-----	11
Figura III.6: Esquema de comparação entre sedimentação discreta e floculenta-----	23
Figura III.7: Mecanismos de transporte de um adsorvato até a superfície do carvão e o fenômeno de adsorção-----	31
Figura III.8: Curvas de isotermas de adsorção-----	32
Figura III.9: Representação da formação de flocos lastreados-----	37
Figura III.10: Processo Actiflo®-----	37
Figura III.11: Processo Actiflo® Carb-----	38
Figura III.12: Processo Actiflo® Twin Carb-----	39
Figura IV.1: Unidade protótipo de reúso da Petrobras: (a) Clarificador Actiflo®; (b) Filtros de areia; (c) Filtros de CAG; (d) Tanques de carga da EDR; (e) EDR-----	40
Figura IV.2: Esquema do tratamento proposto e o efluente usado neste estudo-----	40
Figura IV.3: Ensaio de isotermas de adsorção do CAP virgem-----	44
Figura IV.4: Esquema demonstrativo das etapas seguidas nos experimentos-----	46
Figura IV.5: Equipamentos utilizados nos experimentos, sendo eles: (A) Jar Test, (B) Filtro de Areia e (C) Equipamento de microfiltração SDI-----	46
Figura V.1: Curvas de decaimentos dos efluentes brutos-----	51
Figura V.2: Isoterma não linearizada para tratamento do efluente com Norit 1240 a 25°C--	53
Figura V.3: Isoterma de Langmuir linearizada para o efluente tratado com carvão Norit 1240 a 25°C-----	53
Figura V.4: Isoterma de Freundlich linearizada para o efluente tratado com carvão Norit 1240 a 25°C-----	54
Figura V.5: Curvas de decaimentos dos efluentes tratados com PAC-----	56
Figura V.6: Comportamento da turbidez com o tratamento com PAC-----	56

Figura V.7: Curvas de decaimento do PAC 8 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock---	58
Figura V.8: Curvas de decaimento do PAC 10 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock--	59
Figura V.9: Curvas de decaimento do PAC 12 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock--	60
Figura V.10: melhores condições obtidas nos ensaios de cada dosagem de PAC com as diferentes concentrações de Kuriflock-----	61
Figura V.11: Curvas de decaimento para a melhor condição de clarificação junto com as diferentes concentrações de CAP-----	63
Figura V.12: Curvas de decaimento de testes para verificar a incrustação causada pelo polímero-----	65
Figura V.13: Curvas de decaimento dos testes para avaliação da nova concentração de CAP----	67

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro III.1: Volume de água reusada na Petrobras-----	5
Quadro IV.1: Concentrações e volumes de PAC nos jarros-----	47
Quadro IV.2: Concentrações e volumes de polímero a serem obtidos nos jarros-----	48
Quadro V.1: Caracterização do efluente-----	50
Quadro V.2: MFI obtidos a partir das curvas de decaimento dos efluentes brutos-----	51
Quadro V.3: Medidas do efluente bruto e das amostras tratadas com diferentes massas de carvão-----	52
Quadro V.4: Dados experimentais para a obtenção das isotermas-----	52
Quadro V.5: Parâmetros e ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich-----	54
Quadro V.6: Valores de MFI, $R^2$ e turbidez dos efluentes tratados com PAC-----	56
Quadro V.7: Valores de MFI e turbidez para o PAC 8 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock-----	58
Quadro V.8: Valores de MFI e turbidez para o PAC 10 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock-----	59
Quadro V.9: Valores de MFI e turbidez para o PAC 12 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock-----	60
Quadro V.10: Comparação dos resultados obtidos das melhores dosagens-----	61
Quadro V.11: Valores de turbidez, absorvância e COT para os testes da melhor condição de clarificação junto com CAP-----	62
Quadro V.12: Valores de MFI para a melhor condição do físico-químico junto com as diferentes concentrações de CAP-----	63
Quadro V.13: Valores de turbidez, absorvância e COT do efluente bruto e dos tratados-----	64
Quadro V.14: Dados referente a investigação da incrustação causada pelo polímero-----	65
Quadro V.15: Resultados obtidos para os testes com relação maior de carvão/COT-----	66
Quadro V.16: Valores de MFI dos testes para avaliação da nova concentração de CAP-----	67

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES E REAÇÕES

Reação III.1 Reação de dissolução do sulfato de alumínio-----	17
Reação III.2 Reação de hidrólise do sulfato de alumínio-----	17
Reação III.3 Reação de hidrólise do sulfato de alumínio-----	18
Reação III.4 Reação de hidrólise do sulfato de alumínio-----	18
Reação III.5 Reação de hidrólise do sulfato de alumínio-----	18
Reação III.6 Reação do sulfato de alumínio com a alcalinidade natural-----	18
Reação III.7 Reação do sulfato de alumínio com alcalinizante adicionado-----	18
Reação III.8 Reação do sulfato de alumínio com alcalinizante adicionado-----	18
Reação III.9 Reação de dissolução do sulfato férrico-----	18
Reação III.10 Reação de hidrólise do sulfato férrico-----	18
Reação III.11 Reação do sulfato férrico com a alcalinidade natural-----	19
Reação III.12 Reação do sulfato férrico com alcalinizante adicionado-----	19
Reação III.13 Reação do sulfato férrico com alcalinizante adicionado-----	19
Reação III.14 Reação do aluminato de sódio com a acidez natural da água-----	19
Equação III.1 Equação da isoterma de Langmuir-----	33
Equação III.2 Equação linearizada da isoterma de Langmuir-----	33
Equação III.3 Equação da isoterma de Freundlich-----	33
Equação III.4 Equação linearizada da isoterma de Freundlich-----	33
Equação IV.1 Equação para determinação do MFI-----	42
Equação IV.2 Equação linearizada da isoterma de Langmuir-----	44
Equação IV.3 Equação linearizada da isoterma de Freundlich-----	45

## LISTA DE NOMENCLATURA

CAG- Carvão Ativado Granular  
EDR- Eletrodialise Reversa  
OI- Osmose Inversa  
CAP- Carvão Ativado em Pó  
COT- Carbono Orgânico Total  
PAC- Cloreto de Polialumínio ou Hidroxicloreto de Alumínio  
PSM- Processo de Separação por Membranas  
DQO- Demanda Química de Oxigênio  
a.C.- Antes de Cristo  
UV- Ultravioleta  
DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio  
CIT- Carbono Inorgânico Total  
CT- Carbono Total  
MFI- Modified Fouling Index  
SDT-Sólidos Dissolvidos Totais  
SDI- Índice de densidade de sedimentos  
IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

## Capítulo I – Introdução

A água é um recurso natural finito e de extrema importância para a atividade humana. Apesar de abundante na natureza, grande parte não está disponível para o consumo e, portanto seu uso requer racionalidade. O Brasil é o país que apresenta a maior disponibilidade de água doce do mundo (GUIMARÃES, 2012).

A demanda de água doce aumentou muito, devido ao crescimento desenfreado da população mundial e ao desenvolvimento tecnológico e industrial nas últimas décadas. Este fato tornou real o problema de escassez de água em diversas partes do mundo (GUIMARÃES, 2012).

Devido à escassez, juntamente com a crescente conscientização ambiental e a necessidade de atender uma legislação cada vez mais restritiva no que se refere à captação de água e ao descarte de efluente, as indústrias começaram a considerar o reuso como um fator importante. Pois a prática do reuso reduz tanto a quantidade de água captada quanto o volume de efluentes descartados (GUIMARÃES, 2012).

Muitas refinarias de petróleo por serem grandes consumidoras de água e conseqüentemente grandes geradoras de efluentes, optaram por investir na prática de reuso. Os efluentes líquidos gerados pelas refinarias são constituídos em grande parte por água, contendo metais pesados, sólidos em suspensão, sais inorgânicos, hidrocarbonetos líquidos, compostos voláteis e outros compostos mais complexos e tóxicos (TOUMA, 2013).

Geralmente o tratamento deste tipo de efluente envolve uma etapa de separação físico-química (primário) e um tratamento biológico (secundário) para a remoção dos poluentes da água, e pode haver um tratamento mais refinado (terciário) para adequar esse efluente nas legislações ambientais para o despejo em corpos hídricos, bem como para o seu reuso.

Entretanto, quando a opção é o reuso, novos processos de tratamento devem ser adicionados. Para o tratamento terciário destes efluentes pode ser necessário a remoção de matéria orgânica não biodegradável e íons. Os processos de separação por membranas são os mais indicados na remoção de íons, entre eles a Osmose Inversa e a Eletrodialise Reversa. Entretanto, para garantir uma alta eficiência das membranas, o pré-tratamento faz-se necessário. Para tal, pode-se utilizar uma etapa de clarificação química (coagulação/floculação/sedimentação) seguida de filtração em filtros de areia. Posteriormente, realiza-se uma etapa para a remoção dos compostos orgânicos não biodegradáveis ou



recalcitrantes, que precisam ser removidos para reduzir a formação de biofilme nas membranas. Geralmente a remoção destes compostos residuais é feita por adsorção em carvão ativado, onde se utiliza a filtração em um filtro de carvão ativado granular (CAG). A última etapa do tratamento consiste na remoção de sais, seja pelo processo de eletrodialise reversa (EDR) ou osmose inversa (OI), para que então seja possível fazer o reuso deste efluente.

Nas refinarias de petróleo, o reuso de águas tem maior aplicação como água de reposição em torres de resfriamento e em sistema de geração de vapor (TOUMA, 2013).

Dentro do contexto descrito, este projeto tem como finalidade estudar a combinação do processo de clarificação química com o processo de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), onde o CAP é adicionado diretamente nos tanques de coagulação/floculação, visando o pré-tratamento para o sistema de EDR e reuso como água de reposição em torres de resfriamento.

## **Capítulo II – Objetivos**

### **II.1 Objetivo geral**

O projeto tem como objetivo geral avaliar a eficiência dos processos integrados de clarificação química e adsorção em carvão ativado em pó (CAP) como pré-tratamento de efluente biotratado de refinaria de petróleo, visando um posterior processo de remoção de íons por eletrodialise reversa (EDR).

### **II.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a capacidade de polimento do efluente, pela aplicação dos processos propostos, através da medição dos parâmetros de turbidez, absorvância a 254 nm e COT (carbono orgânico total), verificando se há redução destes parâmetros em relação ao efluente bruto.
- Estudar a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó para remoção de matéria orgânica em efluente de refinaria de petróleo.
- Analisar o efeito da adição de carvão ativado em pó no tratamento físico-químico de coagulação/floculação.

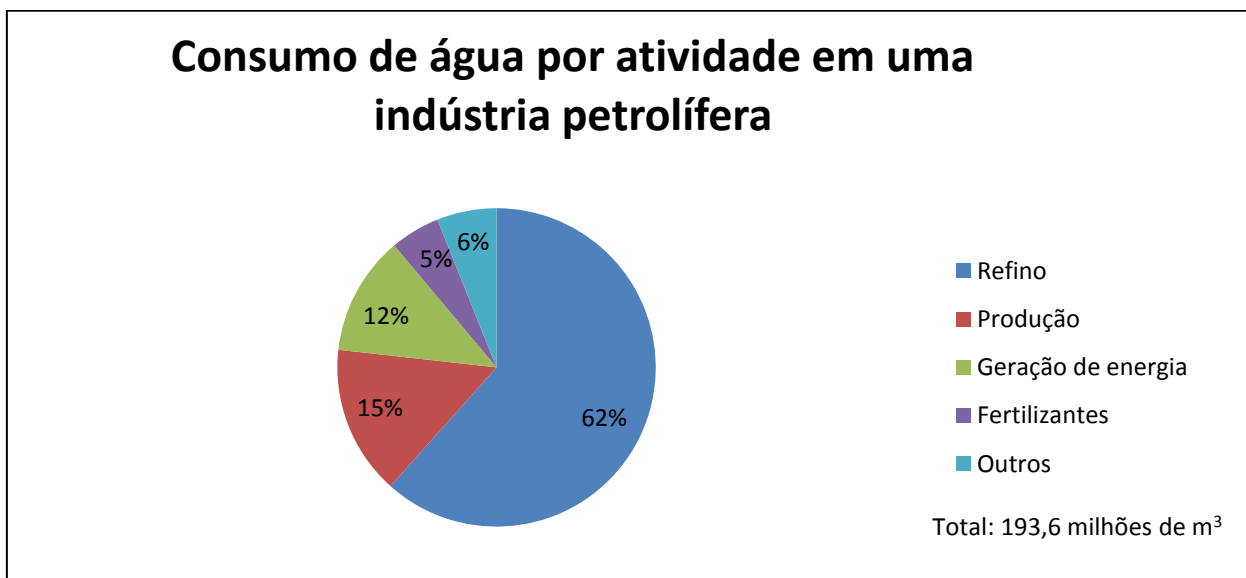
- Avaliar o potencial de incrustação dos efluentes tratados nas membranas de microfiltração e eletrodialise.

## Capítulo III – Revisão Bibliográfica

### III.1 Consumo de água nas refinarias de petróleo e o seu reuso

O grande crescimento populacional somado aos processos de degradação dos corpos hídricos por ações humanas, seja pela intensa captação de volumes de água ou lançamento de esgotos domésticos e efluentes, tem originado sérios problemas de escassez e contaminação deste bem. Isto vem despertando uma preocupação mundial, caracterizando-se por uma valorização deste recurso e uma busca por um desenvolvimento sustentável (COSTA et al., 2007).

As indústrias de petróleo utilizam grandes volumes de água em diversas de suas atividades, como por exemplo, no refino do petróleo, na etapa de produção, geração de energia, na produção de fertilizantes, entre outros (Figura III.1).



**Figura III.1: Descrição do consumo de água doce captada pela Petrobras (Fonte: Adaptado de PETROBRAS, 2013).**

Devido a estes problemas de escassez, as indústrias de petróleo passam a sofrer limitações na concessão de captação de água e no lançamento de efluentes em corpos receptores. Bem como na elevação dos custos para obter-se água limpa e no tratamento de

efluentes, devido a legislações ambientais cada vez mais restritivas (TOUMA, 2013; MIRRE, 2007).

Diante destas circunstâncias e dos esforços mundiais pelo desenvolvimento sustentável, as indústrias petrolíferas vem buscando novas formas de diminuir o volume de água captada para a realização de suas atividades e de efluentes despejados nos corpos receptores. Sendo assim, indústrias petrolíferas, tais como a Petrobras, vem investindo em uma nova política de gestão de recursos hídricos, a racionalização do uso da água. Para alcançar este objetivo, a empresa busca adotar tecnologias que utilizem uma menor quantidade de água em suas operações e processos, a prática de reuso e fontes alternativas de suprimento. Sendo que, dentre estas possibilidades de racionalização da água, grande parte dos investimentos da empresa tem sido direcionados para o desenvolvimento de projetos de reuso de seus efluentes (PETROBRAS, 2013).

Considera-se reuso, no contexto industrial, como a substituição de água potável por efluentes tratados nas estações de tratamento localizadas dentro da própria indústria, para atendimento de necessidades que não necessitam de altos níveis de potabilidade deste bem (COSTA, 2007).

Conforme visto na Figura III.1, a etapa de refino consome a maior parte da água dentro da indústria de petróleo. Em algumas refinarias, a razão entre o volume de água doce captada e o volume de óleo bruto processado é maior que a unidade. Isto demonstra que este processo utiliza grande quantidade de água e, conseqüentemente, gera uma enorme quantidade de efluente. A dimensão do volume e composição do efluente a ser gerado depende de fatores, como: o tipo de óleo a ser refinado, das unidades empregadas no processamento, das condições operacionais aplicadas, entre outros (TOUMA, 2013; COUTO, 2014).

Devido ao grande consumo de água neste setor, a prática de reuso tem recebido uma maior atenção por parte das indústrias petrolíferas, em especial a Petrobras. Pois o uso de efluentes líquidos tratados para suprir a necessidade de água da empresa, além de gerar uma diminuição na captação de água doce do ambiente diminui também a quantidade de efluentes descartados nos corpos receptores próximos a indústria ou em empresas de abastecimento.

No ano de 2013, a Petrobras alcançou um volume de efluente tratado destinado ao reuso de 24 milhões de m<sup>3</sup>. Este volume corresponde a 11,1% do total de água doce requerida pela empresa para realização de suas atividades (Quadro III.1). Esta quantidade tende a aumentar nos próximos anos, devido ao investimento e implementação de unidades de

tratamento de efluentes em diversas outras unidades, como a da Refinaria de Duque de Caxias (Rio de Janeiro), da Refinaria Abreu e Lima (Pernambuco) e da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Paraná) (PETROBRAS, 2013).

**Quadro III.1: Volume de água reusada na Petrobras (Fonte: adaptado PETROBRAS, 2013).**

Volume total de água reusada			
	2011	2012	2013
Água reusada (milhões de m <sup>3</sup> )	21,5	23,5	24
Relação ao total de água usada (%)	10,1	10,8	11,1

### III.2 Efluentes de refinaria

As refinarias produzem, basicamente, quatro tipos de efluentes, classificados como: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas oriundas do sistema de refrigeração, águas utilizadas no processamento do óleo bruto e águas de esgotos sanitários (MARIANO, 2001).

As águas contaminadas coletadas a céu aberto contêm águas de chuvas, vazamentos e derramamentos dos equipamentos e tanques de estocagem do óleo cru e seus derivados, além de quaisquer materiais que possam ser coletados pelos sistemas de drenagem (MARIANO, 2001).

As águas de processo entram em contato direto com o óleo, durante o seu processo de refino. Por esse motivo, são extremamente contaminadas. Em contrapartida, as águas provenientes dos sistemas de resfriamento não entram em contato direto com o óleo, por isso devem ser menos contaminadas em comparação com as águas de processo. No entanto, é possível que haja possíveis vazamentos nos equipamentos e contamine assim estas águas (MARIANO, 2001).

Como pode ser observado pela breve descrição, estes efluentes gerados possuem características diferentes, tanto em relação aos tipos de contaminantes presentes quanto em relação à quantidade. Devido a isto, as refinarias empregam sistemas que separam estes efluentes de acordo com as suas classes, visando uma maior economia e eficiência no tratamento, pois assim aplicará os tratamentos necessários para cada efluente particular (MARIANO, 2001).

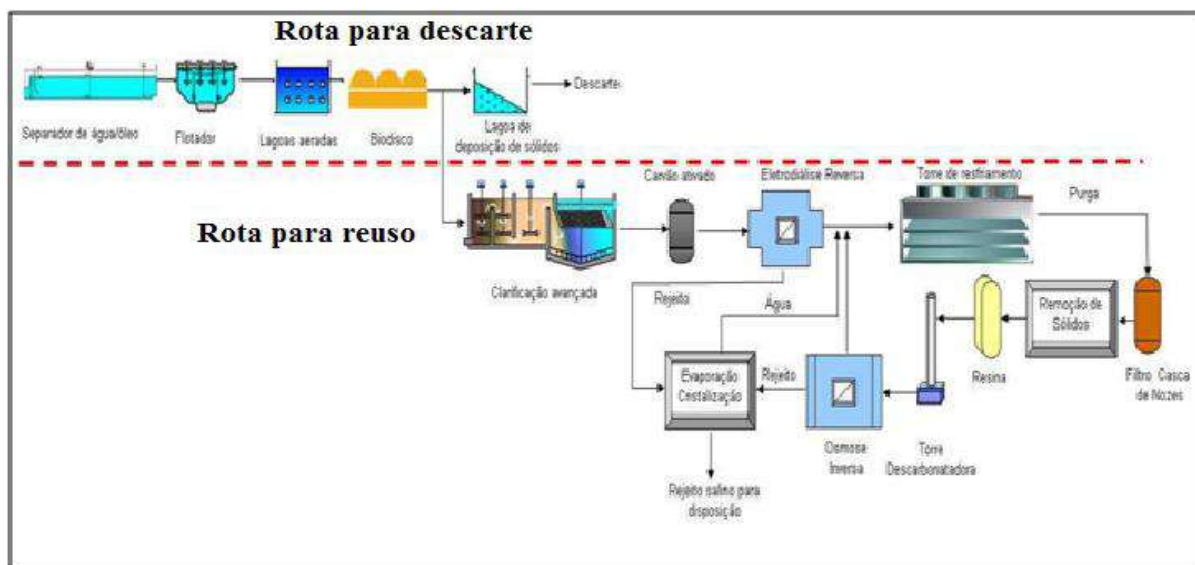
De forma geral, os principais poluentes encontrados nestes efluentes são: óleo e graxa, sólidos em suspensão, material dissolvido e coloidal, metais pesados, sais inorgânicos, compostos voláteis, hidrocarbonetos solúveis, além de compostos orgânicos tóxicos, como benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (TOUMA, 2013; MACHADO, 2013).

### **III.2.1 Tratamento dos efluentes de refinaria**

Como mencionado anteriormente, os efluentes são tratados em estações de tratamento situadas dentro das próprias refinarias. Estes efluentes são submetidos ao tratamento primário e secundário que permitem a remoção da maioria dos poluentes presentes, atendendo as legislações ambientais que determinam os limites de lançamento nos corpos receptores ou em estações de tratamento públicas (VEIGA, 2010).

No tratamento primário, o efluente bruto passa primeiramente por um separador de água e óleo. Neste separador, o efluente move-se lentamente permitindo que o óleo livre sobrenade, sendo removido posteriormente e retorne ao processamento, e os sólidos suspensos se depositem no fundo. Em seguida, este efluente é direcionado a um flotador por ar dissolvido para remoção de óleo emulsionado e sólidos suspensos residuais a partir da injeção de ar no efluente (VEIGA, 2010).

Dando prosseguimento, o efluente é enviado ao tratamento secundário, onde ocorre a remoção dos compostos orgânicos biodegradáveis e do nitrogênio amoniacal. Após estes tratamentos, o efluente pode ser enviado a lagoas de deposição de sólidos para que a digestão dos compostos orgânicos se finalize e o lodo decante. O lodo formado é enviado a uma etapa de tratamento para ser posteriormente descartado adequadamente (Figura III.2) (VEIGA, 2010).



**Figura III.2: Imagem representativa do tratamento de efluentes visando descarte e reuso para torres de resfriamento (Fonte: VEIGA, 2010)**

Grande parte da água requerida pelas refinarias é destinada para os sistemas de resfriamento, que utilizam sistemas de recirculação. Sendo assim, o reuso de efluentes nestas unidades reduziria a captação de água, em mais de 90%, e a quantidade de efluentes gerados (SANTOS E FLORES, 2014). Entretanto, para fins de reuso dos efluentes tratados nas unidades de resfriamento é necessário realizar um tratamento terciário adicional.

Em uma refinaria brasileira, este tratamento é composto pelas seguintes unidades unitárias: uma etapa de clarificação avançada de alta taxa (Actiflo<sup>®</sup>) seguida por uma etapa de filtração em leito de areia, que visa à remoção de sólidos coloidais e suspensos, uma etapa de adsorção em filtro de carvão ativado granular (CAG) para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (não biodegradáveis) residuais do tratamento secundário e uma etapa de eletrodialise reversa para a eliminação de sais dissolvidos (MACHADO, 2013).

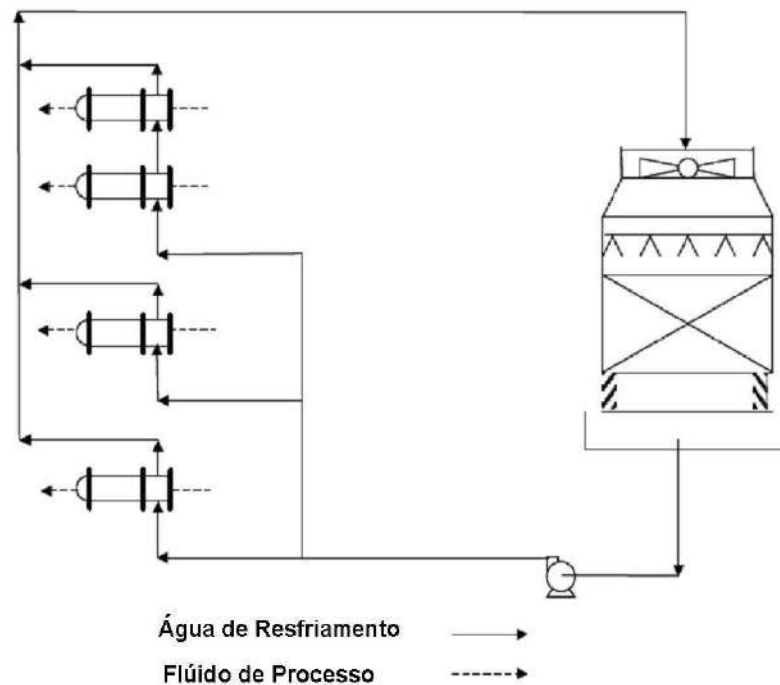
Este tratamento adicional aplicado nos efluentes é necessário para evitar ou minimizar a formação de incrustações, processos corrosivos e o desenvolvimento de microrganismos nas torres de resfriamento ou tubulações (MIRRE, 2007).

### **III.3 Reuso em torres de resfriamento**

Um sistema de resfriamento é utilizado para a transferência de calor de um elemento do processo (por exemplo, fluidos e equipamentos) para outro elemento,

normalmente utilizando-se a água como o agente de captação de calor, devido a sua elevada condutividade térmica e baixa viscosidade.

No sistema de resfriamento semi-aberto, a água é aquecida pelas trocas térmicas com o elemento do processo ao longo do circuito de resfriamento, esta água quente é pulverizada para dentro da torre onde percola pelo seu recheio (geralmente um material plástico) e uma corrente de ar em fluxo ascendente promove a evaporação de parte dessa água, aumentando a temperatura e a umidade do ar que é descarregado para atmosfera. A perda de água por evaporação acarreta no aumento da concentração que é compensada pela adição de uma nova quantidade de água, como *água de reposição*. A água resfriada é recolhida em uma bandeja no fundo da torre e retorna para o circuito (VEIGA, 2010).



**Figura III.3: Sistema de resfriamento semi-aberto (Fonte: Adaptado de CORTINOVIS & SONG,2005)**

O número de vezes que a água é recirculada num sistema e vai se concentrando é chamado de ciclo de concentração. Quando esse número é bastante elevado, a concentração salina também é, podendo ocasionar problemas de operação, como por exemplo: corrosão, incrustação, deposição e deposição microbológica. Neste caso há a necessidade da realização de purgas (VEIGA, 2010).

### **III.4 Clarificação química**

A clarificação é um processo que visa à remoção de partículas coloidais e em suspensão do efluente, responsáveis por conferir, respectivamente, cor e turbidez. Por meio deste tratamento que engloba três etapas, coagulação, floculação e sedimentação, as características do efluente são alteradas e, conseqüentemente, das impurezas também, permitindo a remoção destas.

#### **III.4.1 Características das partículas coloidais e em suspensão**

As partículas coloidais e em suspensão presentes no efluente a ser tratado apresentam, em grande maioria, carga elétrica negativa. Estas cargas produzem forças repulsivas entre as partículas, impedindo a aglomeração destas, e assim mantendo a estabilidade do sistema (RICHTER, 2009).

A carga das partículas pode ter origem por três processos:

- Reações químicas na superfície;
- Adsorção de íons;
- Imperfeições na estrutura cristalina da partícula;

Devido a essas cargas negativas das partículas coloidais, íons de cargas opostas (íons positivos) presentes na solução aquosa são atraídos para a superfície das partículas. O conjunto formado pelos íons negativos, presentes na superfície das partículas, e positivos formam uma camada, chamada de camada compacta ou camada de Stern, decorrente de forças de repulsão eletrostática entre os íons negativos (coíons) e de atração de van der Waals entre os íons negativos e íons positivos (contraíons) (LIBÂNIO, 2005).

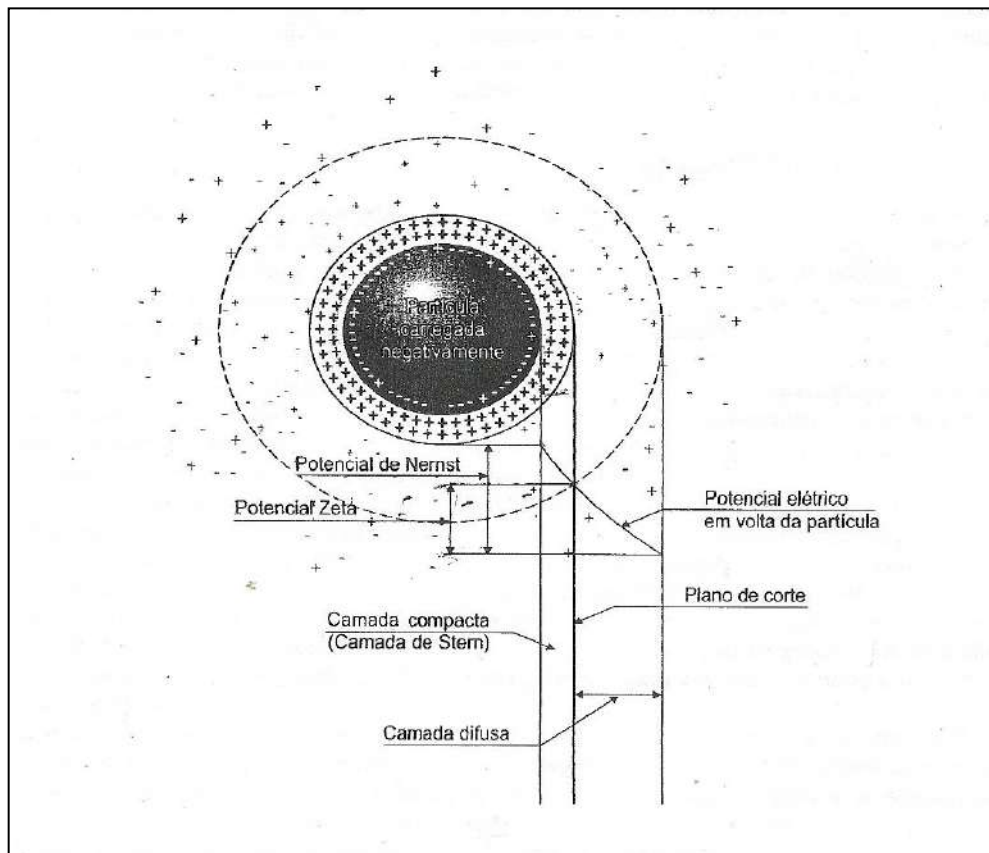
Além das forças de atração e repulsão, há também a ação de forças difusivas. Essas forças atuam no contrabalanço de cargas positivas e negativas na direção das menores concentrações iônicas, permitindo a formação de uma segunda camada que engloba a primeira, a camada difusa. Deste modo, esse mecanismo de contrapeso de cargas para alcançar a neutralidade elétrica da solução, apesar das cargas negativas presentes nas superfícies das partículas, promove a formação de uma dupla camada elétrica ao redor das partículas coloidais (Figura III.4) (LIBÂNIO, 2005; WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

A concentração iônica ao redor da partícula diminui exponencialmente, a partir da superfície desta, até se igualar a da solução (RICHTER, 2009). Com isso, ocorre a geração de



potenciais elétricos, que é máximo na superfície do coloide, denominado Potencial de Nernst, e diminui à medida que se afasta da superfície. Segundo Stern, esta diminuição ocorre linearmente em uma pequena região compreendida entre a superfície da partícula e os íons positivos. Em seguida, o potencial diminuirá exponencialmente (DI BERNADO, 1993).

Ao passar pela interface da camada compacta e difusa tem-se o chamado Potencial Zeta (DI BERNADO, 1993). Este potencial mostra o nível de repulsão eletrostática entre as partículas similares carregadas e é, geralmente, considerado o principal responsável pela estabilidade dos sistemas coloidais (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005). Conseqüentemente, quanto maior o valor do potencial zeta, maior é a amplitude da força de repulsão entre as partículas e logo, mais estável é o sistema coloidal. A magnitude do potencial zeta é determinada a partir de medições de mobilidade eletroforética. Nesta medição, uma amostra de água que contém coloides carregados negativamente é colocada sob a ação de um campo elétrico, de tal forma que uma porção de água ao redor da partícula caminha junto em direção ao eletrodo positivo, caracterizando o plano de cisalhamento (DI BERNADO, 1993). Este plano de cisalhamento encontra-se na região entre a camada compacta e a camada difusa (LIBÂNIO, 2005).

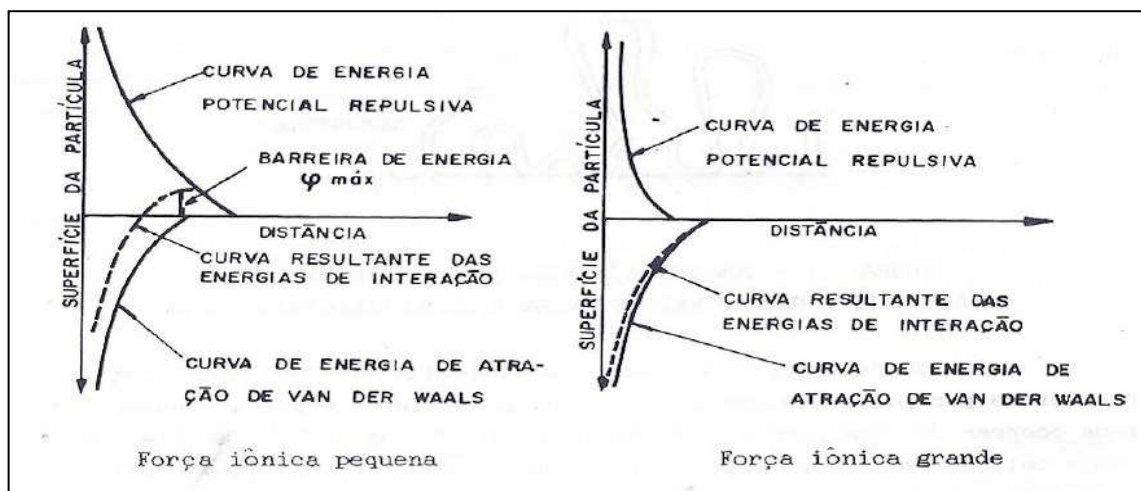


**Figura III.4: Representação da dupla camada e dos potenciais elétricos de uma partícula coloidal (Fonte: LIBÂNIO, 2005)**

Quando duas partículas se aproximam, ocorre interação entre as suas camadas difusas provocando repulsão entre elas. Este efeito é provocado pelas forças eletrostáticas, que diminuem à medida que se afasta da superfície das mesmas. Há também a existência de forças atrativas atuantes neste tipo de sistema, denominadas de forças de Van der Waals. A conjunção destas duas forças contribui para a estabilidade do sistema coloidal, impedindo a aproximação das partículas (DI BERNADO, 1993).

Podem-se observar na figura abaixo (Figura III.5) três curvas traçadas em função da distância a partir da superfície da partícula, sendo elas: curva de energia potencial de repulsão, que é o trabalho necessário para que ocorra aproximação de duas partículas coloidais iguais, curva de energia de atração de Van der Waals e a curva resultante da conjunção das duas outras. Percebe-se pela figura que a energia potencial de repulsão é maior quanto menor a distância entre as partículas (DI BERNADO, 1993).

Também se pode observar pela figura que em um sistema em que a força iônica (concentração de íons no meio) é pequena, ocorre uma energia resultante de repulsão que atinge um valor máximo, conhecido como barreira de energia, em uma região próxima ao plano de cisalhamento. Com o aumento da força iônica do meio, através da adição de coagulantes, essa energia resultante pode ser diminuída, eliminando assim a barreira de energia e permitindo a aproximação das partículas. Por isso que é muito utilizada a medição do potencial zeta, pois este pode fornecer informações do grau de estabilidade de um sistema coloidal (DI BERNADO, 1993).



**Figura III.5:Esquema das forças de interação entre duas partículas coloidais (Fonte: DI BERNADO, 1993).**

### III.4.2 Coagulação/Floculação

A coagulação é um processo que resulta da ação de fenômenos físicos e químicos, através da interação entre o coagulante e as impurezas presentes no efluente a ser tratado. Este processo é extremamente rápido, podendo durar até poucos segundos.

Quando o coagulante, usualmente um sal de alumínio ou de ferro, é disperso e se dissocia na solução aquosa, ocorre um fenômeno químico que corresponde às reações de hidrólise. Neste tipo de reações, os íons metálicos de alumínio ou de ferro, provenientes da dissociação do sal, podem coordenar até seis moléculas de água, formando ligações com os átomos de oxigênio destas moléculas, e liberando os átomos de hidrogênio, reduzindo o pH da suspensão (aumento da concentração de íons  $H^+$ ) e formando as espécies hidrolisadas de ferro ou alumínio com carga positiva. Em seguida, ocorre um fenômeno físico, que consiste no transporte dessas espécies hidrolisadas para o contato com as impurezas presentes no meio líquido, desestabilizando-as ou envolvendo-as nos precipitados, dependendo da magnitude da dosagem de coagulante e do pH resultante. Caso a dosagem do coagulante utilizada seja elevada, pode-se formar o precipitado do hidróxido do metal. Esta etapa é realizada na unidade de mistura rápida de uma estação de tratamento de efluente (LIBÂNIO, 2005).

Após a desestabilização das partículas, é necessária uma diminuição da velocidade de agitação para que ocorram choques entre as impurezas e se formem os agregados de partículas, os flocos, que podem ser removidos posteriormente por processos físicos de separação, como: sedimentação, flotação ou filtração rápida. Esta etapa é chamada de floculação (DI BERNADO, 1993).

O desempenho dos processos de coagulação e floculação é importante para o sucesso das posteriores tecnologias de tratamento, pois se estes forem ineficientes comprometerão a sedimentação das impurezas e a retenção destas nos meios granulares dos sistemas de filtração direta (DI BERNADO, 1993).

Diversos fatores podem interferir na eficiência do processo de coagulação e floculação. Dentre todos os fatores existentes, podem-se citar os principais: concentração coloidal, natureza e distribuição de tamanho das partículas, afinidade dos coloides com a água, tipo e dosagem de coagulante, uniformidade de aplicação dos produtos químicos, valor de pH e alcalinidade, presença de íons, temperatura, concentração e idade da solução coagulante, gradiente de velocidade e tempo de agitação (LIBÂNIO, 2005; WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

Devido a estes fatores, a complexidade das reações químicas envolvidas neste processo e as inúmeras características físico-químicas que os efluentes podem ter, não se costumam determinar as dosagens e os tipos de produtos químicos diretamente, apenas por estequiometria, com o objetivo de se obter uma ótima clarificação. Na verdade são realizados ensaios de coagulação em laboratórios, chamados de testes de jarros (Jar Test). Este teste simula as condições operadas nos tanques de coagulação e floculação das estações de tratamento, ou seja, simulam o tempo e velocidade de agitação (SANTOS FILHO, 1976; RICHTER, 2009).

### **III.4.2.1 Mecanismos de coagulação**

Como mencionado anteriormente, as partículas coloidais apresentam carga negativa em sua superfície, o que impede a aproximação destas para uma posterior remoção. Para que ocorra, então, a desestabilização do sistema, é necessário aumentar a força iônica do meio, que é feito através da adição de coagulantes químicos, geralmente sais de ferro ou de alumínio, e/ou polímeros sintéticos (DI BERNADO, 1993).

O processo de coagulação constitui-se da conjunção de quatro mecanismos distintos, que podem ocorrer simultaneamente. Sendo eles: compressão da camada difusa, adsorção-desestabilização, varredura e formação de pontes químicas.

- **Compressão da camada difusa:**

A adição de eletrólitos a dispersão coloidal, gerará íons de cargas opostas aos das partículas coloidais no meio aquoso, permitindo posteriormente a desestabilização deste sistema.

Estes eletrólitos utilizados podem ser do tipo eletrólitos indiferentes, os quais não possuem características de hidrólise e de adsorção, como por exemplo, o NaCl. O mecanismo de ação destes eletrólitos ocorre da seguinte maneira: íons de cargas opostas aos coloides são atraídos e íons de mesma carga são repelidos. Desta maneira, ocorre um aumento de cargas na camada difusa, que para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume e espessura reduzidos, promovendo a dominância das forças de Van der Waals, eliminando a estabilização e promovendo a coagulação por compressão da camada difusa (DI BERNADO,

1993). No entanto, é possível também a utilização de sais de alumínio e de ferro como eletrólitos, os quais sofrem reações de hidrólise e adsorção nas partículas coloidais.

A adição de eletrólitos que geram íons de cargas mais elevadas, como bivalentes e trivalentes, promoverá uma maior diminuição ou a completa eliminação da energia potencial repulsiva a partir da superfície da partícula (Figura III.5). Esta observação está de acordo com a regra de Schulze-Hardy, que diz que a capacidade de desestabilização dos íons aumenta com a carga iônica (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

É importante destacar que existem duas grandes inconsistências neste mecanismo, sendo eles: a independência da dosagem de coagulante com a concentração de partículas coloidais presentes no meio e os maus resultados obtidos quando se utilizou concentrações de sais de cálcio e magnésio superiores as estabelecidas pela lei de Schulze-Hardy. Isso indica que ocorrem outros mecanismos, além da compressão da dupla camada, entre as espécies hidrolisadas e as partículas coloidais (LIBÂNIO, 2005).

- **Adsorção e neutralização de cargas:**

O mecanismo de adsorção-neutralização, também chamado de adsorção-desestabilização, ocorre logo após a adição e dispersão uniforme do coagulante no meio líquido. Os coagulantes, geralmente sais trivalentes de alumínio e ferro, ao serem adicionados no meio aquoso se dissociam formando íons metálicos. Estes íons podem sofrer hidrólise, gerando complexos carregados positivamente que tendem a polimerizar-se, originando hidróxidos metálicos polinucleares (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

As reações de hidrólise ocorrem rapidamente e em elevado gradiente de velocidade, completando-se em aproximadamente um segundo, de forma que as espécies hidrolisadas e polinucleares dos metais são adsorvidas na superfície das partículas coloidais, promovendo, portanto, a neutralização de suas cargas, diminuição ou eliminação das repulsões eletrostáticas e a posterior desestabilização do sistema, que resulta na aglomeração das partículas (RICHTER, 2009).

Neste mecanismo, a dosagem de coagulante necessária para promover a desestabilização do sistema coloidal é diretamente proporcional à concentração e a área superficial das partículas presentes. Sendo, pois, o número e a distribuição de tamanhos das partículas fatores determinantes. As dosagens necessárias para realização da coagulação por este mecanismo são, na maioria das vezes, inferiores as necessárias a compressão da camada

difusa. Portanto, uma excessiva dosagem dos coagulantes promoverá a inversão das cargas das partículas, ou seja, deixarão de ser negativas para serem positivas, o que restabilizará o sistema. Por isso, é importante observar, durante a realização do processo de coagulação, a faixa em que esse mecanismo é eficiente em função da dosagem de coagulante e do pH resultante (LIBÂNIO, 2005).

Os flocos produzidos por este mecanismo possuem baixa velocidade de sedimentação, devido ao seu menor peso, e alta resistência ao cisalhamento. Portanto, a adsorção-neutralização deve predominar em estações de tratamento que utilizam a filtração direta como técnica de separação dos flocos, permitindo que estes fiquem retidos nos interstícios do meio filtrante (DI BERNADO, 1993).

- **Varredura:**

Existe uma região, em função da dosagem de coagulante e do pH do meio, em que o mecanismo de coagulação predominante é o de varredura. Este mecanismo foi definido por Packman (1965) por *sweep coagulation*, por não possuir uma relação estequiométrica que relacione a dosagem de coagulante com a área superficial das partículas. Sendo assim, a dosagem de coagulante utilizada para a remoção das partículas coloidais por este método é superior a usada pelo mecanismo de adsorção-neutralização (LIBÂNIO, 2005).

Comparando o método de adsorção-neutralização com o de varredura, é possível notar, também, que este último ocorre de forma mais lenta que o primeiro, levando de um a sete segundos para se completar (RICHTER, 2009).

Quando os coagulantes são adicionados no meio líquido em dosagens elevadas, formam-se os precipitados do metal, que podem ser do tipo  $\text{Al(OH)}_3$  ou  $\text{Fe(OH)}_3$ . Estes precipitados aprisionam as partículas coloidais, podendo ser durante a sua formação ou logo após, formando flocos mais pesados que sedimentam com maior velocidade se comparados aos flocos gerados pela adsorção-neutralização (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005). Segundo o estudo realizado por Dempsey (1995), este precipitado gerado provavelmente possui carga positiva, o que explicaria a atração eletrostática realizada sobre as partículas coloidais de cargas negativas (LIBÂNIO, 2005).

- **Adsorção e formação de pontes químicas:**

Nas estações de tratamento de água, costuma-se utilizar durante o processo de coagulação, além dos coagulantes, produtos químicos chamados de auxiliares de coagulação/floculação. Estes compostos, que são polímeros orgânicos naturais ou sintéticos, possuem grupos funcionais ionizáveis em suas cadeias, podendo adquirir carga positiva, negativa ou nula, o que lhes permitem serem adsorvidos nas superfícies das partículas coloidais (LIBÂNIO, 2005). Quando se faz uso destes compostos é dispensado o uso de alcalinizantes, mesmo quando a alcalinidade da água é baixa, o que demonstra que ocorre uma ampliação da faixa de pH ótimo de coagulação (SANTOS FILHO, 1976).

Quando se utiliza esses compostos ocorre à adsorção das partículas coloidais na superfície dos polímeros por meio de pontes químicas. Portanto, as cadeias dos polímeros devem ser longas, de forma a evitar as repulsões eletrostáticas que ocorrem entre as camadas elétricas das diversas partículas que se aproximam de uma mesma cadeia polimérica, permitindo que estas sejam adsorvidas e ocorra, assim, a aglutinação das partículas (LIBÂNIO, 2005). Portanto, para a atuação deste mecanismo, o grupo funcional que sofrerá ionização, a carga do polímero e a massa molar são de extrema importância, pois quanto mais ativo o grupo funcional, mais facilmente ocorrerá a adsorção e a carga do polímero servirá para neutralizar a carga das partículas coloidais (SANTOS FILHO, 1976).

Em relação à dosagem dos auxiliares de coagulação, sabe-se que há uma relação direta com a área superficial das partículas. Se houver uma superdosagem, de forma que não possua partículas suficientes para serem adsorvidas nas diversas cadeias de polímeros, acarretará em uma restabilização do sistema. Isso acontece porque a cadeia do polímero que estará livre envolverá a partícula que se encontra adsorvida, restabilizando-a. A restabilização do sistema também pode ocorrer quando houver uma agitação intensa e prolongada, acarretando na ruptura dos flocos formados e uma posterior adsorção da cadeia do polímero liberta na partícula previamente adsorvida (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005, LIBÂNIO, 2005).

### III.4.2.2 Coagulantes

Os coagulantes mais utilizados são sais de alumínio e ferro ou polímeros orgânicos naturais ou sintéticos de longa cadeia carregados positivamente, chamados de polieletrólitos (RICHTER, 2009).

Quando os coagulantes são adicionados a massa líquida, em especial os sais de alumínio e de ferro, reagem com a alcalinidade natural ou a adicionada da água formando os hidróxidos de metal (SANTOS FILHO, 1976). Portanto, se a água não possui alcalinidade suficiente, a adição do coagulante pode abaixar o pH para valores fora da faixa de pH ótimo de coagulação, conduzindo a uma coagulação ineficaz ou até mesmo não permitindo a sua realização (RICHTER, 2009).

Os polímeros catiônicos, por outro lado, por possuírem cargas positivas promovem a coagulação por neutralização de cargas e formação de pontes químicas com as partículas coloidais, não afetando o pH e nem a alcalinidade (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005; RICHTER, 2009).

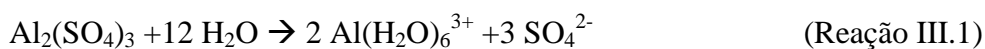
Os coagulantes mais utilizados em tratamento de água são: sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato ferroso, aluminato de sódio, cloreto de polialumínio e polímeros orgânicos. Abaixo, uma explicação breve sobre os coagulantes a base de alumínio e ferro é apresentada, dando uma maior ênfase para o coagulante cloreto de polialumínio devido ao uso deste no trabalho apresentado.

- **Sais de alumínio**

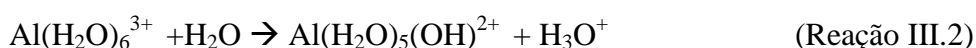
Em geral, quando os coagulantes de sais metálicos são adicionados a água, ocorrem reações de dissolução, hidrólise e polimerização.

Utilizando o sulfato de alumínio como exemplo de um sal de alumínio, esses tipos de reações são representados abaixo:

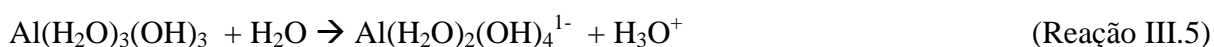
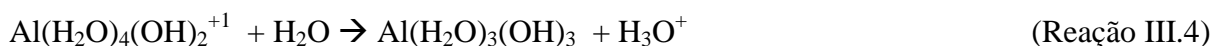
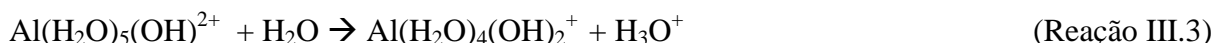
- Dissolução: Quando o sulfato de alumínio é disperso na água, o íon  $\text{Al}^{3+}$  coordena até seis moléculas de água, formando o complexo  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .



- Hidrólise: As reações de hidrólise são complexas e instantâneas (RICHTER, 2009), mostradas a seguir:

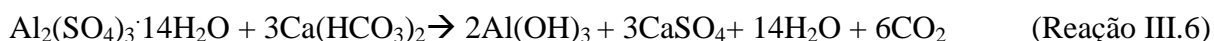




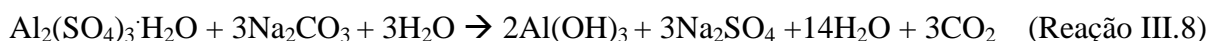
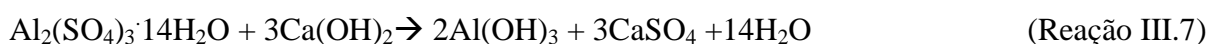


- Polimerização: Os produtos da hidrólise, hidroxicomplexos, podem combinar-se formando espécies polinucleares de alumínio, tais como:  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$  e  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$  (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

É importante ressaltar que com a dissolução deste sal, ocorre um aumento na concentração de íons  $\text{H}^+$  no meio aquoso, que acarreta na diminuição do pH devido ao consumo da alcalinidade natural presente, representada pela espécie química  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Este tipo de reação é representado por:



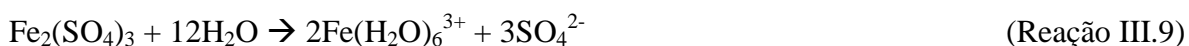
Caso a alcalinidade presente não seja suficiente para reagir com o sal, adiciona-se cal ou carbonato de sódio (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).



### • Sais de ferro

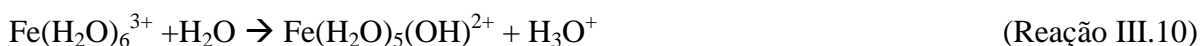
Os coagulantes de ferro comportam-se similarmente aos de alumínio quando adicionados a água, apresentando as mesmas reações de dissolução, hidrólise e polimerização (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005). A seguir são apresentadas as equações para o sulfato férrico:

- Dissolução:



-Hidrólise:

Como exemplo deste tipo de reação, será mostrado apenas a hidrólise de um hidroxicomplexo.



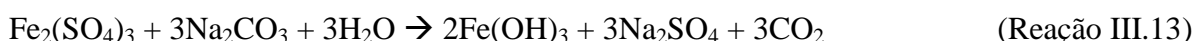
-Polimerização:

Um exemplo dos tipos de produtos formados neste tipo de reação é a espécie polinuclear de ferro:  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

Os sais de ferro, assim como os de alumínio, também consomem a alcalinidade natural, representada pela espécie química  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . A equação abaixo representa este tipo de reação:



Caso a alcalinidade presente na água não seja suficiente para reagir com o ferro, pode-se adicionar cal ou carbonato de sódio.



- **Aluminato de sódio**

A grande diferença entre o aluminato de sódio e os outros coagulantes comuns, como sulfato de alumínio e sais de ferro, é que as reações deste coagulante são alcalinas em vez de ácidas, liberando  $\text{OH}^-$  no meio líquido (RICHTER, 2009). Eles reagem com a acidez natural da água proporcionada pela presença de  $\text{CO}_2$  produzindo precipitados de hidróxido de alumínio (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).



Portanto, o aluminato de sódio ao ser usado pode atuar tanto como coagulante como alcalinizante, sendo indicado para o tratamento de águas de baixa alcalinidade e cor muito elevada. Caso se utilize o sulfato de alumínio no tratamento deste tipo de água ocorrerá uma diminuição do pH a valores fora de sua faixa de aplicação, impedindo que a coagulação tenha êxito (RICHTER, 2009).

No entanto, o custo deste coagulante é muito elevado, o que impede seu uso em larga escala (WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

- **Polímeros inorgânicos**

O preparo de coagulantes poliméricos inorgânicos, envolvendo sais de alumínio e ferro, é extremamente complexo e ocorre em condições especiais (DI BERNADO, 1993). Como exemplo destes compostos tem-se o cloreto de polialumínio ou hidroxicloreto de alumínio (PAC).

O PAC possui fórmula química igual à  $Al_n(OH)_m(Cl_3)_{n-m}$  e aparência de um líquido amarelo à castanho claro. Em comparação aos outros coagulantes de sais de alumínio, possui uma eficácia, em média, de 2,5 vezes superiores na remoção de substâncias coloidais quando se utiliza dosagens iguais de íons  $Al^{3+}$  (ARAÚJO, 2011).

Em comparação ao sulfato de alumínio, o PAC é considerado mais eficiente por produzir uma menor quantidade de lodo, uma menor dependência da temperatura e do pH e promover uma melhor remoção de sólidos coloidais, necessitando de menores dosagens. No entanto, sua eficiência pode ser afetada pelas características da água não tratada e as condições operacionais empregadas (FLÓREZ, 2010).

Segundo Santos (2011), o PAC possui as seguintes vantagens e desvantagens.

Vantagens:

- É efetivo em uma larga faixa de pH;
- Forma flocos grandes, rígidos e pesados, elevando-se a velocidade de sedimentação;
- Remove eficientemente as impurezas coloidais/suspensas presentes no líquido;

Desvantagem:

- Apresenta alto custo em relação ao sulfato de alumínio;

### **III.4.2.3 Auxiliares de coagulação/floculação**

Existe um grupo especial de polímeros, chamados de polieletrólitos, que possuem sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias e que podem atuar como coagulantes primários ou auxiliares de coagulação/floculação (RICHTER, 2009).

Esses polímeros são classificados em três tipos: catiônicos, que ao serem dissolvidos em água, ionizam-se, adquirindo carga positiva; aniônicos, que ao serem dissolvidos no meio líquido adquirem carga negativa; e os não-iônicos, que não se ionizam. Os não-iônicos não são considerados exatamente como polieletrólitos, mas como a atuação deles é semelhante ao dos outros polímeros deste tipo, então acabam sendo agrupados neste grupo (SANTOS FILHO, 1976; DI BERNADO, 1993).

Os polímeros catiônicos de alta densidade de cargas são usados como coagulantes primários, enquanto os polímeros de alta massa molar e de baixa densidade de cargas, sendo catiônicos, aniônicos ou não iônicos, são aplicados como auxiliares de coagulação/floculação (RICHTER, 2009).

O uso de auxiliares de coagulação/floculação permite alcançar melhores condições durante o processo de coagulação e floculação. Alguns dos benefícios que podem ser obtidos são: formação de flocos mais densos e fortes aos efeitos de cisalhamento, maiores velocidades de sedimentação dos flocos, diminuição das dosagens de coagulantes utilizadas, alargamento da faixa de pH ótimo de coagulação, melhoramento na remoção de turbidez e outras impurezas da água, redução da quantidade de lodo produzida. Em algumas estações de tratamento de água, os auxiliares de coagulação são utilizados, também, para promover a desidratação dos lodos (RICHTER, 2009; WANG, HUNG, SHAMMAS, 2005).

### **III.4.3 Sedimentação**

A sedimentação é um processo físico que visa à separação de partículas sólidas suspensas do meio líquido onde se encontram (RICHTER, 2009). Consiste em se deter o líquido em recipiente adequado, denominado sedimentador, por tempo suficiente capaz de propiciar a deposição das partículas presentes, de densidade superior a da água, por ação da força gravitacional (RICHTER, 2009; PUPPI et al., 1973). A ocorrência da sedimentação das partículas produz a clarificação do efluente, pois permite a separação das fases sólida e líquida (DI BERNADO, 1993).

#### **III.4.3.1 Tipos de sedimentação**

De acordo com a concentração das partículas e os efeitos de interação entre elas, pode-se classificar o processo de sedimentação em quatro tipos, sendo eles (RICHTER, 2009):

- Classe 1 ou discreta: Este mecanismo ocorre em suspensões pouco concentradas, em que os efeitos da floculação e interação entre as partículas podem ser desprezados. Sendo assim, as partículas mantêm sua individualidade durante a sedimentação, não alterando sua forma, tamanho e densidade. A deposição de partículas de areia é um exemplo de sedimentação discreta (RICHTER, 2009; RAMALHO, 1983; MIERZWA E HESPANHOL, 2005).

- Classe 2 ou floclenta: Ocorre, também, em suspensões de baixa concentração, na qual as partículas continuam a se aglomerar durante o processo de sedimentação, fazendo com que a velocidade de sedimentação aumente. Devido à aglomeração das partículas, ocorre

uma mudança de forma, tamanho e densidade destas (RICHTER, 2009; MIERZWA E HESPANHOL, 2005).

- Classe 3 ou por zona: Este mecanismo ocorre em suspensões concentradas, verificando-se a interação entre as partículas discretas e floculentas devido a proximidade entre elas. As partículas ao sedimentarem formam uma espécie de manta, apresentando uma interface bem definida entre o líquido clarificado e os sólidos sedimentados (RICHTER, 2009; MIERZWA E HESPANHOL, 2005).

- Classe 4 ou por compressão: Ocorre em suspensões altamente concentradas, produzindo uma sedimentação em camadas (MIERZWA E HESPANHOL, 2005).

No processo de clarificação de efluentes, o mecanismo de sedimentação que prevalece é o do tipo 2. Por esta razão, este trabalho aprofundará um pouco mais apenas no conhecimento deste tipo de suspensão.

- **Sedimentação classe 2 ou floculenta:**

A sedimentação com floculação ocorre devido ao efeito de coalescência entre as partículas, fazendo com que a velocidade de sedimentação das partículas aumente durante o processo (RAMALHO, 1996). As partículas presentes na suspensão possuem a capacidade de produzirem flocos pela própria natureza delas ou pela ação de produtos químicos coagulantes e floculantes, sendo a sedimentação, neste último caso, a etapa subsequente ao processo de coagulação/floculação (RICHTER, 2009).

A trajetória de sedimentação das partículas floculentas tem forma curva, em comparação as linhas retas que se produzem na sedimentação de partículas discretas (Figura III.6). Para a sedimentação discreta, a velocidade é constante durante toda a trajetória das partículas. Isso se deve ao fato de uma partícula discreta não estar submetida a nenhum efeito de coalescência, de tal forma que sedimentam com velocidade uniforme. Para sedimentação com floculação a situação é diferente, pois como ocorre coalescência entre as partículas, o diâmetro da partícula vai aumentando promovendo um acréscimo na sua velocidade de sedimentação durante o assentamento (RAMALHO, 1983).

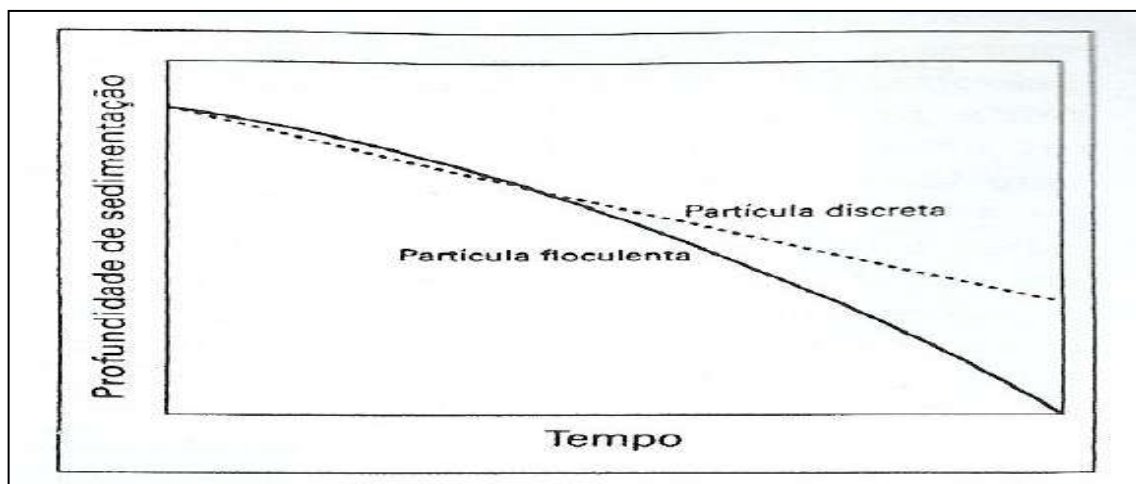


Figura III.6: Esquema de comparação entre sedimentação discreta e floculenta (Fonte: RICHTER, 2009).

Para uma avaliação deste processo de sedimentação realizam-se ensaios de coagulação/floculação e sedimentação em aparelhos laboratoriais, chamados de Jar Test, ou de sedimentação em colunas (DI BERNADO, 1993).

#### III.4.3.2 Tratamento e disposição do lodo

Após a sedimentação, o lodo gerado neste processo é enviado para as unidades de tratamento, que consistem das etapas de: espessamento, digestão, condicionamento químico (em caso de desaguamento mecânico) e desaguamento. O tratamento que é realizado no lodo prevê a redução do volume e a redução e estabilização da matéria orgânica presente (NUVOLARI E COSTA et al., 2010).

Dependendo da qualidade final do lodo, do volume e da viabilidade em se aplicar os processos de tratamentos de sólidos, pode-se reaproveitá-lo em outras atividades. Entre as inúmeras opções de reaproveitamento, podem-se destacar: aplicação em áreas degradadas ou em áreas de reflorestamento, melhoria de solos agrícolas, fabricação de tijolos e concretos, produção de fertilizantes orgânicos, óleo combustível, entre outras opções. Quando não é desejável a reutilização do lodo, pode-se descartá-lo em aterros sanitários junto com o lixo urbano ou incinerá-los (NUVOLARI E COSTA et al., 2010).

### **III.5 Carvão ativado**

Atualmente o carvão ativado é um adsorvente bem versátil e possui diversas aplicações, como: remover cor, odor, gosto e outras impurezas orgânicas e inorgânicas de águas residuárias domésticas e industriais; na purificação do ar proveniente de escapamentos de automóveis e indústrias, ajudando no controle da poluição; na purificação de muitos produtos químicos, farmacêuticos e alimentares; hidrometalurgia para a recuperação de ouro, prata e outros metais; medicina para a remoção de toxinas e infecções bacterianas em determinadas doenças, entre outros (BANSAL e GOYAL, 2005).

#### **III.5.1 Produção do carvão ativado**

O carvão ativado pode ser preparado a partir de diversos materiais que contenham um alto teor de carbono, como: carvão, lenhite, madeira, casca de noz, casca de coco, coque de petróleo, ente outros (ÇEÇEN e AKTAS, 2012).

O processo de fabricação ocorre em duas etapas: a carbonização e a ativação. Na carbonização, primeiro a matéria prima é aquecida em temperaturas maiores que 170°C para remover o excesso de água (desidratação), em alguns casos pode-se adicionar cloreto de zinco ou ácido fosfórico como agentes desidratantes. Após a desidratação, a temperatura é elevada para a faixa de 400-600°C em uma atmosfera deficiente em oxigênio. Nessa etapa ocorre a decomposição do material e a eliminação de elementos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. A eliminação desses compostos voláteis produz um produto com as características de um carvão, que será ativado em uma próxima etapa, com poros em seu interior (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

Apesar de a área superficial ter sido criada durante a carbonização, ainda existem substâncias, como o alcatrão, que bloqueiam os poros formados deixando o carvão produzido com uma baixa capacidade de adsorção. Esses resíduos serão removidos, produzindo assim a liberação e aumento dos poros pelo processo de ativação (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

A ativação pode ser física ou química. A ativação física (ou térmica) utiliza gases de oxidação, como o vapor d'água com temperaturas superiores a 800°C ou CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas. Já a ativação química envolve a impregnação da matéria-prima com produtos

químicos tais como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco (ÇEÇEN e AKTAS, 2012).

A performance e as características do carvão ativado dependem da matéria-prima que foi utilizada na sua produção, da natureza do agente de ativação e das condições do processo de ativação (BANSAL e GOYAL, 2005).

Dois tipos de carvões podem ser gerados a partir das etapas anteriores: o carvão ativado em pó (CAP) ou carvão ativado granular (CAG). O CAP geralmente é produzido a partir de serragem de madeira e apresenta tamanho médio de partícula na faixa de 15-20 µm. Este tipo é amplamente utilizado no tratamento de água e efluentes industriais (ou é adicionado aos lodos ativados ou é posto em contato com a água residual numa unidade separada) e também pode agir como um coagulante para frações coloidais na fase líquida.

O CAG apresenta partículas com tamanhos que variam de 0,2 a 5 mm. Filtros de CAG são amplamente utilizados em processos de purificação para água potável, águas subterrâneas e águas residuais como uma etapa de tratamento avançado, particularmente para a remoção de compostos orgânicos tóxicos. Por apresentar melhores propriedades hidráulicas, geralmente são usados em sistema de filtração contínuo (ÇEÇEN e AKTAS, 2012).

A forma granular é um pouco mais cara do que o carvão em pó, porém é mais fácil de manusear e a sua regeneração é mais fácil e mais barata. Já a regeneração da forma em pó pode ser bastante difícil. (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

### III.5.2 Propriedades do carvão ativado

O carvão ativado possui uma série de propriedades específicas que fornecem informações importantes para auxiliar na seleção dos tipos de carvões que serão utilizados em estudos mais aprofundados a fim de se avaliar as performances destes para uma determinada aplicação (tratamento de água e efluentes, remoção de cor, purificação de gases, entre outros) (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982). Algumas delas estão listadas abaixo:

- **Tamanho das partículas** – é importante porque influencia características de escoamento, filtrabilidade, cinética de adsorção, entre outras. A taxa de adsorção aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).
- **Área da superfície** – é a área do carvão ativado que está disponível para a adsorção. Quanto maior a área superficial, maior é a capacidade adsortiva (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).



- **Volume dos poros** – é a medida do volume total dos poros no interior das partículas de carvão (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).
- **Número de iodo** – está relacionado à capacidade do carvão ativado de reter substâncias de baixa massa molecular (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).
- **Número de melão** - está relacionado à capacidade do carvão ativado de reter substâncias de alta massa molecular (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).
- **Número de fenol** - está relacionado à capacidade do carvão ativado de reter substâncias que causam sabor e odor (MACHADO, 2013).

### III.5.3 Adsorção

A adsorção é definida como a tendência de atrair e reter em uma superfície moléculas e íons de outras substâncias, isso ocorre devido ao desequilíbrio de forças na superfície (BANÇAL e GOYAL, 2005). A adsorção pode ocorrer entre as fases líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material adsorvido é chamado de *adsorvato* e a fase que adsorve é chamada de *adsorvente*. No caso do uso de carvão ativado em tratamento de águas e efluentes, a adsorção se dá na interface líquido-sólido, onde as impurezas são os adsorvatos e o carvão, o adsorvente (ÇEÇEN E AKTAS, 2012).

O processo de adsorção em carvão ativado é espontâneo, geralmente exotérmico, e a maior parte da adsorção ocorre nos microporos. Uma pequena quantidade nos mesoporos e os macroporos agem somente como vias para a passagem do adsorvato até o interior dos mesoporos e microporos (BANÇAL e GOYAL, 2005).

Dependendo do tipo de forças envolvidas, a adsorção pode ser de dois tipos: física ou fisissorção e química ou quimissorção.

Na adsorção física, as partículas estão ligadas à superfície do carvão ativado por forças de Van Der Waals relativamente fracas e são livres para se movimentarem através da superfície do adsorvente. Neste caso, há a formação de multicamadas, onde uma nova camada de moléculas é formada sobre uma camada previamente adsorvida e todas elas apresentam similares calores de adsorção. Este tipo de adsorção geralmente ocorre sobre superfícies planas das partículas de carbono. Esse tipo de superfície apresenta natureza uniforme e não contém grupos funcionais, porque os elétrons dos átomos de carbonos estão envolvidos em ligações covalentes. A maioria da área de superfície dos microporos são planares (ÇEÇEN E AKTAS, 2012; BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

A adsorção química é resultado de uma reação química entre uma molécula do adsorvato e o adsorvente. Esse tipo de adsorção ocorre em locais que contenham vários tipos de grupos funcionais, que vão participar das reações compartilhando ou trocando elétrons. Neste caso, as partículas adsorvidas não são livres para se movimentarem pela superfície e geralmente uma única camada é quimicamente adsorvida (ÇEÇEN E AKTAS, 2012; BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

A quimiossorção é caracterizada pela alta energia de adsorção, e ocorre em temperaturas mais elevadas que a fisissorção, pois as reações químicas se dão mais rapidamente a altas temperaturas. Já a fisissorção é um processo reversível devido ao adsorvato estar mais fracamente ligado ao adsorvente do que na adsorção química (ÇEÇEN E AKTAS, 2012; BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

É difícil distinguir entre esses dois tipos de adsorções, e nos processos de tratamentos de águas residuárias eles não ocorrem sozinhos, o que ocorre é a combinação entre os dois (ÇEÇEN E AKTAS, 2012; BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

### **III.5.3.1 Fatores que influenciam a adsorção**

Vários fatores influenciam a taxa com que a adsorção ocorre e a extensão com que um determinado material pode ser adsorvido, dentre eles:

- **Agitação** - A difusão através do filme superficial e a difusão através dos poros são as etapas que controlam a taxa de adsorção. Com baixa agitação, a película de líquido que envolve a partícula de adsorvente se torna espessa e a difusão no filme superficial se torna a etapa limitante da taxa de adsorção. Se uma agitação adequada é aplicada, a taxa de difusão no filme vai aumentar e a etapa limitante passada a ser a difusão nos poros (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

- **Características do adsorvente**

- ✓ Área superficial*

A extensão da adsorção é proporcional à área de superfície específica, que é o quanto da área superficial total que está disponível para a adsorção. Espera-se então que os

adsorventes mais finos e mais porosos obtenha uma adsorção maior por unidade de peso de adsorvente.

✓ *Porosidade*

O desempenho da adsorção depende da acessibilidade da superfície interna. O número total de poros, seus formatos e tamanhos determinam a capacidade adsortiva e a taxa de adsorção.

Segundo a IUPAC, os poros podem ser classificados em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos. Os *microporos* são os poros que apresentam uma largura menor que 2nm, os mesoporos apresentam poros com largura entre 2 e 50 nm e os macroporos que tem poros com largura superior a 50 nm (ÇEÇEN E AKTAS, 2012).

✓ *Características químicas da superfície*

A heterogeneidade da superfície do carvão ativado contribui significativamente para a capacidade adsortiva. A presença de grupos com oxigênio na superfície do adsorvato, embora presente em poucas quantidades modificam as propriedades da superfície, como a acidez superficial, a polaridade, a hidrofobicidade e a carga superficial. O aumento da existência desses grupos aumenta a polaridade da superfície do carbono, o que aumenta a seletividade da superfície para água e assim moléculas de água são adsorvidas através de ligações de hidrogênio e ocorre a formação de aglomerados de água que podem bloquear os poros. Esses aglomerados de água impedem o acesso do poluente às regiões hidrofóbicas da superfície de carbono, reduz a energia de interação entre a superfície de carbono e poluentes e bloqueia o acesso do poluente para os microporos.

• **Características do adsorvato**

✓ *Solubilidade*

Para que a adsorção ocorra é necessário que o adsorvato seja separado do solvente para se ligar na superfície do adsorvente. Com isso, compostos que se apresentam solúveis são mais difíceis de ser adsorvido do que os insolúveis (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982). A alta solubilidade significa que a afinidade entre o soluto e o solvente é mais forte que as forças atrativas entre o soluto e o adsorvente (ÇEÇEN E AKTAS, 2012). Logo a adsorção aumenta de acordo com a diminuição da solubilidade (WEBER, 1972).

✓ *Tamanho das moléculas*

Geralmente moléculas maiores são melhores adsorvidas no carvão ativado do que moléculas menores. Isso se deve ao fato de que as forças de atração entre a molécula e o adsorvente se tornam maiores quanto mais próximos forem os tamanhos da molécula do tamanho do poro do carvão, assim a adsorção é mais forte quando os poros são largos o suficiente para permitir a entrada das moléculas (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

- **pH** – com baixos valores de pH ocorre a neutralização de cargas negativas presentes na superfície do carvão ativado, essa neutralização torna os sítios de adsorção mais ativos e assim facilita a adsorção, assim a adsorção de ácidos orgânicos aumenta com a diminuição do pH, enquanto a adsorção de bases orgânicas é favorecida a altos valores de pH.

- **Temperatura** – como geralmente o processo de adsorção é exotérmico, o grau de adsorção tende a aumentar com a diminuição da temperatura. Contudo, a elevação da temperatura aumenta a difusão do soluto através do líquido até o adsorvente, o que consequentemente intensifica a adsorção.

### III.5.3.2 Mecanismos de adsorção

Durante o processo de adsorção, o soluto é removido da solução pelo adsorvente poroso, essa transferência das moléculas dos poluentes para os poros do adsorvente ocorre até que a concentração do soluto remanescente na solução esteja em equilíbrio com a concentração de soluto que foi adsorvida pelo adsorvente (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

A cinética do sistema descreve a velocidade com que esse equilíbrio é alcançado. O equilíbrio não ocorre instantaneamente porque a taxa de adsorção é limitada pelo mecanismo de transporte de massa e depende tanto das propriedades do adsorvato quanto do adsorvente.

Os mecanismos de transporte de um adsorvato a uma superfície de carbono ativado podem ser definidos em quatro diferentes etapas:

- 1) Transporte no seio da solução
- 2) Difusão externa
- 3) Difusão interna (intrapartícula)
- 4) Adsorção

Na primeira etapa, *transporte no seio da solução*, as moléculas do soluto devem migrar do seio da solução até a camada do filme líquido que envolve a partícula de carvão ativado. Esse transporte pode ocorrer por difusão ou por meio de uma mistura turbulenta.

A *difusão externa* envolve o transporte do adsorvato através do filme líquido que circunda o adsorvente, para a posterior entrada nos poros. Esse transporte ocorre por difusão molecular onde a diferença de concentração é a força motriz e a taxa dessa difusão depende das propriedades hidrodinâmicas do sistema (ÇEÇEN E AKTAS, 2012).

A *difusão intrapartícula* envolve a migração das partículas a serem adsorvidas pelo interior dos poros até o sítio onde a adsorção definitiva irá ocorrer. Esse transporte pode ocorrer por dois mecanismos: a difusão nos poros ou a difusão superficial. A difusão nos poros é a difusão molecular de solutos em poros preenchidos com fluido, já a difusão superficial é a migração de solutos ao longo da superfície dos poros do adsorvente no qual o adsorvato salta de um sítio de adsorção para outro que esteja disponível numa série de reações de adsorção-desorção, mas esse mecanismo só ocorre se as forças atrativas superficiais não forem fortes o suficiente para evitar a mobilidade das moléculas (TOUMA, 2013). Geralmente a difusão superficial é o mecanismo dominante na difusão intrapartículas no tratamento de águas residuais (ÇEÇEN E AKTAS, 2012).

Por fim a *adsorção* realiza a conexão do material a ser adsorvido em um sítio de adsorção disponível do adsorvente.

A figura III.7 mostra todos esses mecanismos de transporte do adsorvato no seio da solução até os poros das partículas de carvão ativado.

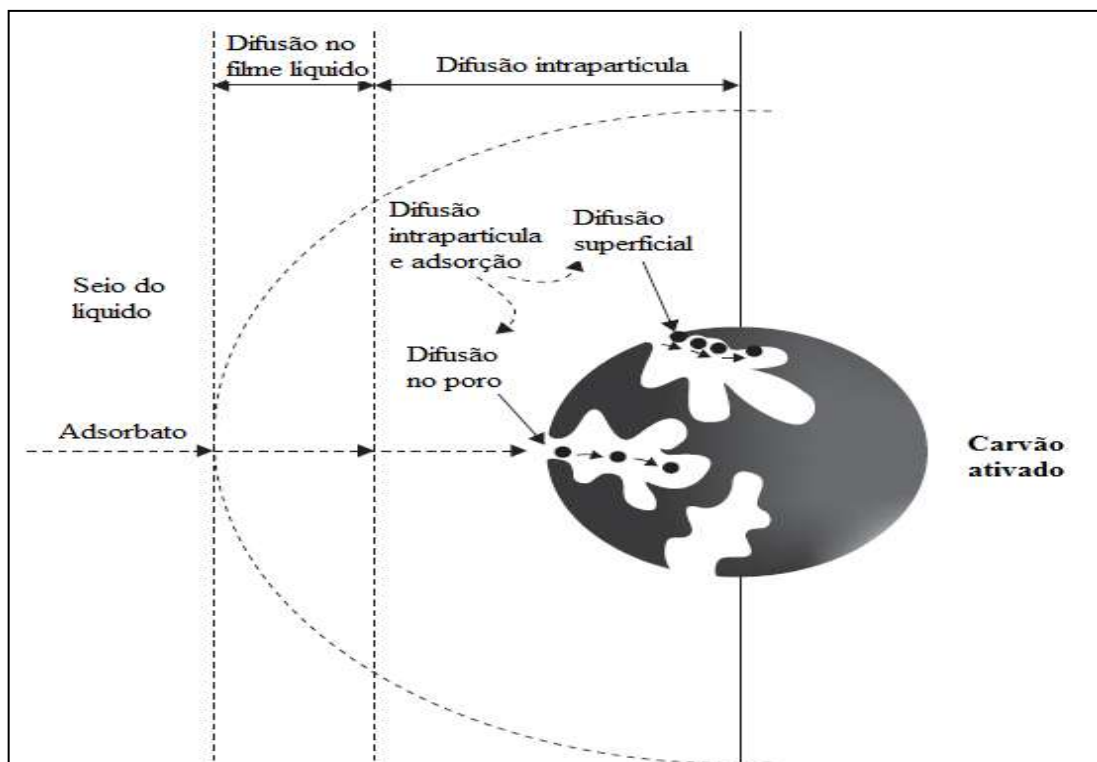


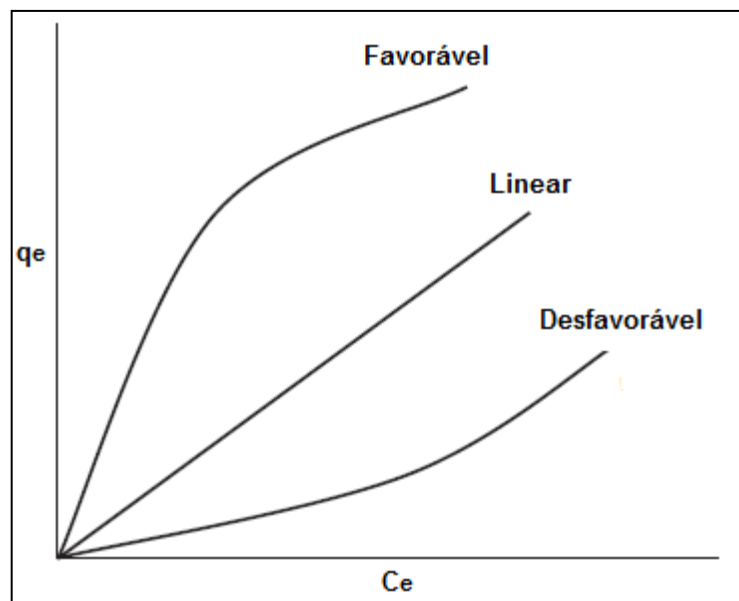
Figura III.7: Mecanismos de transporte de um adsorbato até a superfície do carvão e o fenômeno de adsorção (Fonte: ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

### III.5.3.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é o método mais empregado para representar os estados de equilíbrio em um sistema de adsorção. Elas podem determinar características importantes do adsorbato, do adsorvente e do processo de adsorção. Como por exemplo, a área superficial do adsorvente, o volume dos poros e sua distribuição, o calor de adsorção, a capacidade adsortiva, o melhor tipo de carvão ativado para cada processo e o tempo de vida do carvão (BANÇAL e GOYAL, 2005).

Uma isoterma apresenta características de um sistema específico a uma temperatura específica. A relação entre a quantidade de material adsorvido ( $q_e$ ), a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução ( $C_e$ ) à uma temperatura ( $T$ ) é chamada de *isoterma de adsorção em T* (ÇEÇEN E AKTAS, 2012).

Çeçen e Aktas (2012) classificaram as isotermas em três tipos: lineares, favoráveis e desfavoráveis.



**Figura III.8 : Curvas de isoterma de adsorção (Fonte: Çeçen e Aktaş, 2012).**

Nas isoterma lineares existe uma proporcionalidade direta entre a quantidade de soluto adsorvida,  $q_e$ , e a sua concentração na solução,  $C_e$ . Ou seja, quanto maior a concentração do adsorvato na solução maior será a massa dele que ficará retida no adsorvente.

As isoterma favoráveis são aquelas que apresentam uma curvatura convexa, pois mostram que mesmo com baixas concentrações de soluto na solução pode-se remover uma grande quantidade no adsorvente. Já as isoterma desfavoráveis, são côncavas, e ao contrário da favorável, mostra que mesmo com altas concentrações de adsorvato na solução não conseguem adsorver uma grande massa no adsorvente.

Várias relações matemáticas foram desenvolvidas para descrever a distribuição de equilíbrio do soluto entre as fases sólidas e líquidas, originando vários modelos de isoterma. Os modelos mais utilizados são as isoterma de Langmuir, Freundlich e Brunaur-Emmett-Teller (BET) (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

Neste trabalho foram utilizados apenas os modelos de Langmuir e Freundlich, por isso será apresentado apenas uma explicação sobre estes modelos.

### **III.5.3.3.1 Isoterma de Langmuir**

A isoterma de Langmuir assume que os sítios de adsorção da superfície de um adsorvente apresentam a mesma energia e que cada um é capaz de adsorver uma única

molécula, formando uma monocamada. Cada molécula adsorvida não afeta a ocupação de um sítio vizinho por outra molécula (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

A equação da isoterma de Langmuir é dada por:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (\text{Equação III.1})$$

Ou na forma linearizada:

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad (\text{Equação III.2})$$

Onde:

$x/m$  = massa de adsorvado adsorvida por unidade de massa de adsovente (mg adsorvato/ g carvão);

$C_e$  = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L);

$a$  = constante que está relacionada com a área do sólido, sendo uma medida da capacidade de adsorção do adsorvente para um dado adsorvato;

$b$  = constantes relacionada à entalpia de adsorção;

### III.5.3.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich assume que o adsorvente tem uma superfície heterogênea composta de diferentes tipos de sítios de adsorção, e que a adsorção em cada tipo de poro segue o modelo de Langmuir (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

A equação da isoterma de Freundlich é dada por:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Equação III.3})$$

Ou na forma linearizada:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação III.4})$$

Onde:

$x/m$  = massa de adsorvado adsorvida por unidade de massa de adsovente (mg adsorvato/ g carvão);



$C_e$  =concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L);

$K_f$ = Fator de capacidade de Freundlich, depende da temperatura e do solvente;

$1/n$  = parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich;

O expoente  $1/n$  indica se a adsorção é favorável ou não, valores entre 1 e 10 representam isothermas favoráveis, porém quanto mais próximo a 1 for o expoente mais favorável é a adsorção ( MACHADO,2013).

### III.5.4 Regeneração e reativação do carvão ativado

O carvão apresenta uma determinada capacidade adsorptiva, relacionada com o número total de poros que estão disponíveis para a adsorção. Essa capacidade de adsorção vai reduzindo gradativamente ao longo do processo, conforme os poluentes vão sendo adsorvidos nos poros. Quando o equilíbrio é atingido (taxas de adsorção e dessorção são iguais) diz-se que o carvão está saturado ou exausto. Neste momento o carvão precisa passar por um processo de reativação ou regeneração para recuperar sua capacidade adsorptiva ou ser descartado (MACHADO, 2013).

A reativação consiste em promover novamente a formação de poros no carvão exausto (onde os poros anteriormente disponíveis para a adsorção, se encontram preenchidos com os poluentes), por meio de um dos processos que são utilizados na produção para ativar o carvão a partir da matéria prima. Enquanto na regeneração, os contaminantes são removidos e assim a capacidade adsorptiva é recuperada (TOUMA, 2013).

A regeneração do carvão saturado é a etapa mais cara e difícil do processo de adsorção. Durante ela existe a perda de uma parte do carvão, a capacidade adsorptiva não consegue ser 100% recuperada, e conforme vai se fazendo vários ciclos de regeneração as partículas de carvão vão se deteriorando. As técnicas mais utilizadas são a regeneração térmica, química ou eletroquímica (ÇEÇEN E AKTAS, 2012).

Na regeneração térmica os poluentes orgânicos são removidos por volatilização e oxidação a altas temperaturas. Nessa técnica cerca de 5 a 10% do carvão é perdido pela oxidação e pelo desgaste por atrito, sendo essa perda compensada pela adição de carvão virgem. Apesar do alto consumo energético essa técnica é a mais rentável (MACHADO, 2013).

Na regeneração química são utilizados solventes como: etanol, metanol, cetona e outros para extrair o adsorvato dos poros do carvão ativado ou usam-se agentes químicos com poderes oxidantes como o peróxido de hidrogênio para decompor as espécies adsorvidas (MACHADO, 2013).

Na eletroquímica, o controle de variáveis da eletrólise pode permitir que os poluentes sejam recuperados, mineralizados ou transformados em compostos menos perigosos. A baixa demanda energética, o curto tempo de eletrólise e operação *in situ* em temperatura e pressão ambiente são grandes vantagens desse método (MACHADO, 2013).

Além desses três principais tipos, a regeneração também pode ser feita por métodos biológicos, com micro-ondas, ultrassom, irradiação com raio gama, entre outros (MACHADO, 2013).

Se nenhum dos métodos para a recuperação da capacidade adsorvativa do carvão for possível de ser realizado, o mesmo deve ser descartado. Pode-se citar como opções para esse descarte a incineração e a deposição em aterros (TOUMA, 2013).

### **III.6 Importância do pré-tratamento para os processos de separação por membrana (PSM)**

Os processos de clarificação química e adsorção em carvão ativado, descritos anteriormente, servem como um pré-tratamento para a etapa posterior do tratamento terciário, que é a dessalinização. Geralmente a remoção de sais é feita por um Processo de Separação por Membrana (PSM), que pode ser a eletrodialise reversa (EDR) ou a osmose inversa (OI), e é essa etapa que vai efetivamente possibilitar que o efluente tratado possa ser reutilizado.

O principal objetivo do pré-tratamento é remover quantidades significativas de sólidos suspensos, coloidais e outros contaminantes que possam causar danos à membrana. Logo o pré-tratamento é de suma importância para manter a eficiência e o desempenho dos PSM (OLIVEIRA, 2007).

Espécies químicas presentes na solução a ser processada podem causar alterações na membrana. Essas alterações, normalmente, estão associadas a incrustações na superfície, e podem ser incrustações orgânicas (*fouling*), incrustações biológicas (*biofouling*) ou incrustações por precipitação (*scaling*). Essas alterações levam a queda do fluxo permeado com o tempo, e às vezes podem levar a uma queda tão grande que chega a inviabilizar a operação (OLIVEIRA, 2007).

O *fouling* é ocasionado pela deposição de sólidos suspensos na superfície da membrana, como coloides, orgânicos, produtos de corrosão, hidróxido de ferro, algas e materiais particulados finos. Estes materiais ainda podem entupir as tubulações de alimentação dos módulos de membranas (OLIVEIRA, 2007).

O *scaling* decorre da precipitação de compostos solúveis presentes na alimentação, quando estes atingem o limite de solubilidade (OLIVEIRA, 2007).

O *biofouling* advém do acúmulo de material biológico na superfície da membrana, como, por exemplo, microrganismos, fragmentos celulares, substância polimérica extracelular, resultando na formação de biofilmes (OLIVEIRA, 2007).

Os fenômenos que constituem essas incrustações são considerados como total ou parcialmente irreversíveis. As incrustações levam ao aumento dos custos operacionais, pois aumenta o consumo de energia (pelo aumento da pressão de operação), aumento de custos com manutenção (limpezas químicas) e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas (OLIVEIRA, 2007).

### **III.7 Processo Actiflo<sup>®</sup> e Actiflo<sup>®</sup> Carb**

Para que seja possível reutilizar o efluente vindo do tratamento biológico (secundário), é necessário que seja feito um tratamento adicional (terciário) para a remoção de compostos residuais que podem causar problemas nas membranas do processo posterior de dessanilização. Para realizar este tratamento terciário pode ser utilizado o processo de Actiflo<sup>®</sup> ou Actiflo<sup>®</sup> Carb.

Actiflo<sup>®</sup> é um processo de clarificação compacto, que une os processos de coagulação, floculação e sedimentação em um mesmo sistema, e utiliza microareia para auxiliar a formação dos flocos, formando flocos lastreados (Figura III.9), o que aumenta o rendimento da floculação e acelera a sedimentação. Isto permite a compactação do sistema e equipamentos, que podem ser de 5 a 30 vezes menores que os sistemas de clarificação usuais. Este processo vem sendo utilizado por décadas e tem se apresentado confiável e extremamente eficaz.

O Actiflo<sup>®</sup> apresenta dois/três compartimentos de coagulação/floculação que possuem agitadores com padrão axial de mistura, seguidos de um decantador lamelar que inclui canaletas para a remoção da água e raspadores de lodo. O lodo é bombeado, através de

bombas centrífugas, para hidrociclones que lavam e recuperam a areia que retorna ao processo (Figura III.10).

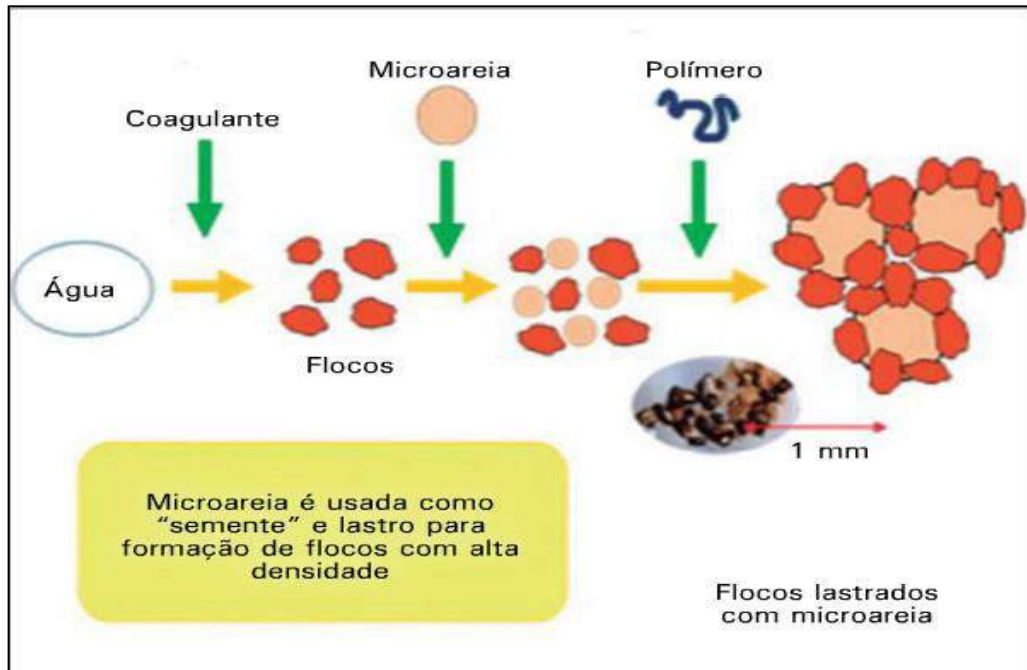


Figura III.9: Representação da formação de flocos lastreados (Fonte: HILSDORF, 2014).

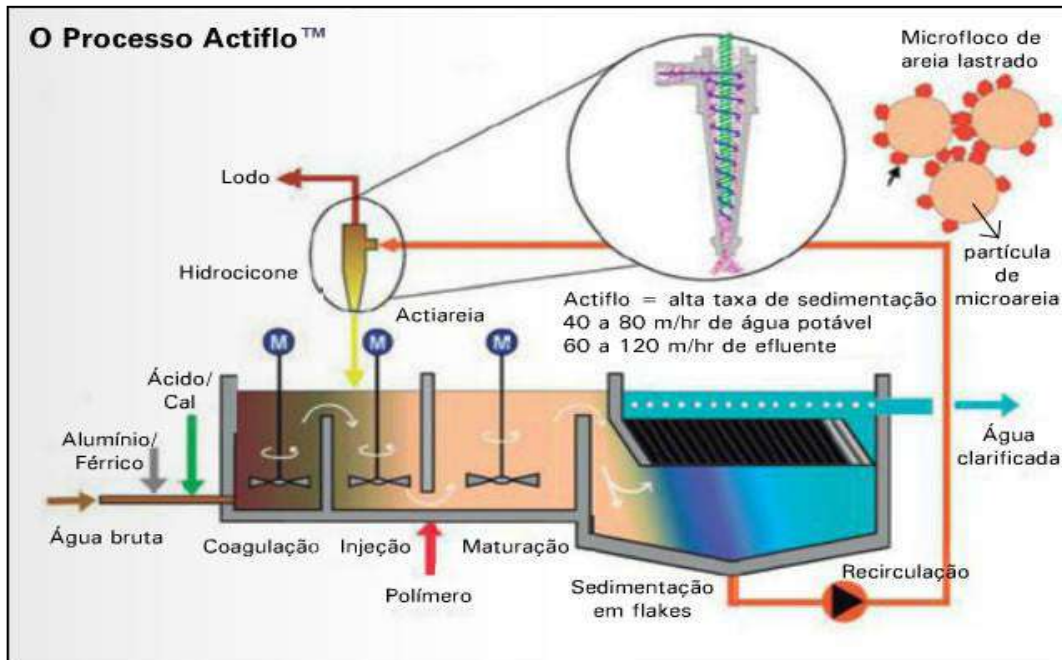


Figura III.10: Processo Actiflo® (Fonte: HILSDORF, 2014).

Para aprimorar o tratamento de águas, desenvolveu-se o processo Actiflo® Carb, que combina as vantagens do Actiflo® com a capacidade de adsorção do carvão ativado em pó

(CAP) ou granular (CAG). Esse processo foi criado com o objetivo de eliminar compostos que não são removidos pelo tratamento biológico nem pela clarificação.

A junção dos benefícios comprovados da clarificação acelerada com microareia com a capacidade adsorptiva do CAP em um mesmo processo, ocorre por meio da adição de um tanque de pré-contato do CAP antes do tanque de coagulação do Actiflo®.

O CAP é responsável pela adsorção dos compostos não biodegradáveis e não floculáveis, como a matéria orgânica refratária que constitui a “DQO dura”, pesticidas, microalgas, hormônios, cianotoxinas, compostos orgânicos causadores de gosto e odor e micropoluentes emergentes como, disruptores endócrinos e de origem farmacêutica e cosmética.

O lodo sedimentado no clarificador, que contém a microareia e o CAP, é removido por meio de raspadores mecânicos e enviado para um hidrociclone que separa a areia do CAP. A microareia retorna para a câmara de floculação, enquanto a maior parte do CAP é recirculado para a câmara de pré-contato e o seu excesso pode ser enviado para uma etapa de montante, como equalização ou reatores biológicos (Figura III.11).

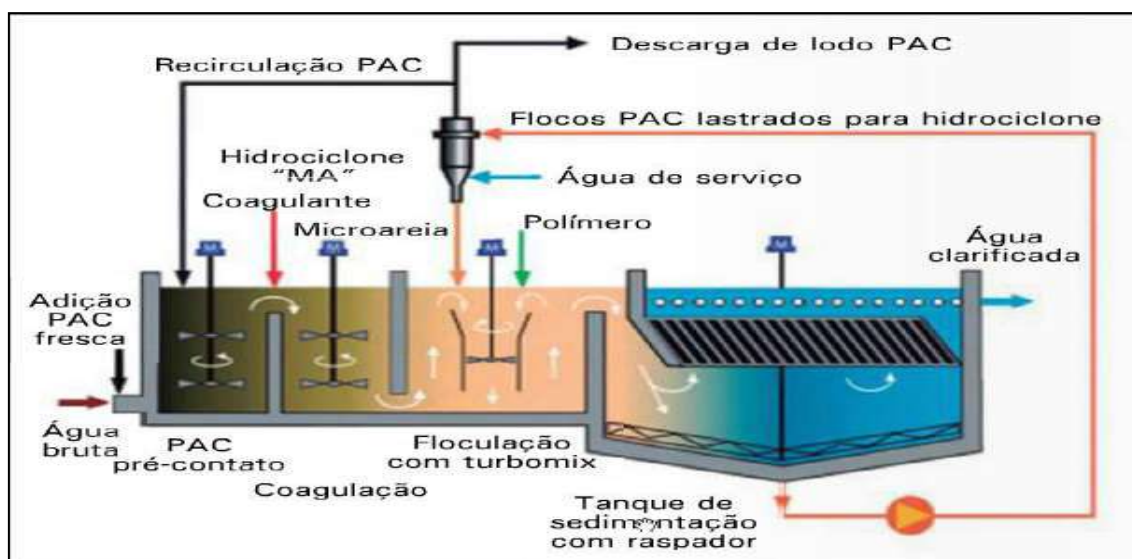


Figura III.11: Processo Actiflo® Carb (Fonte: HILSDORF, 2014).

Existem diversas vantagens ao se utilizar o processo de Actiflo® Carb, comparado com o uso do processo de clarificação química conjugado com filtros de CAG. Por exemplo, devido ao menor tamanho de partícula o CAP apresenta maior superfície específica para a adsorção, sua cinética de adsorção é bem mais rápida do que a do CAG e pode-se ajustar a dose de CAP em relação à concentração dos poluentes presentes no efluente, conferindo maior flexibilidade operacional. Enquanto o CAG satura mais rapidamente, reduzindo a qualidade da água tratada e, portanto, necessita ser regenerado ou substituído.

Para águas que apresentam uma elevada turbidez e elevado COT é necessário um pré-tratamento desta com um processo de Actiflo<sup>®</sup>, para posteriormente utilizar o Actiflo<sup>®</sup> Carb. A combinação dessas duas unidades resulta no processo conhecido como Actiflo<sup>®</sup> Twin Carb (Figura III.12) (HILSDORF, 2014).

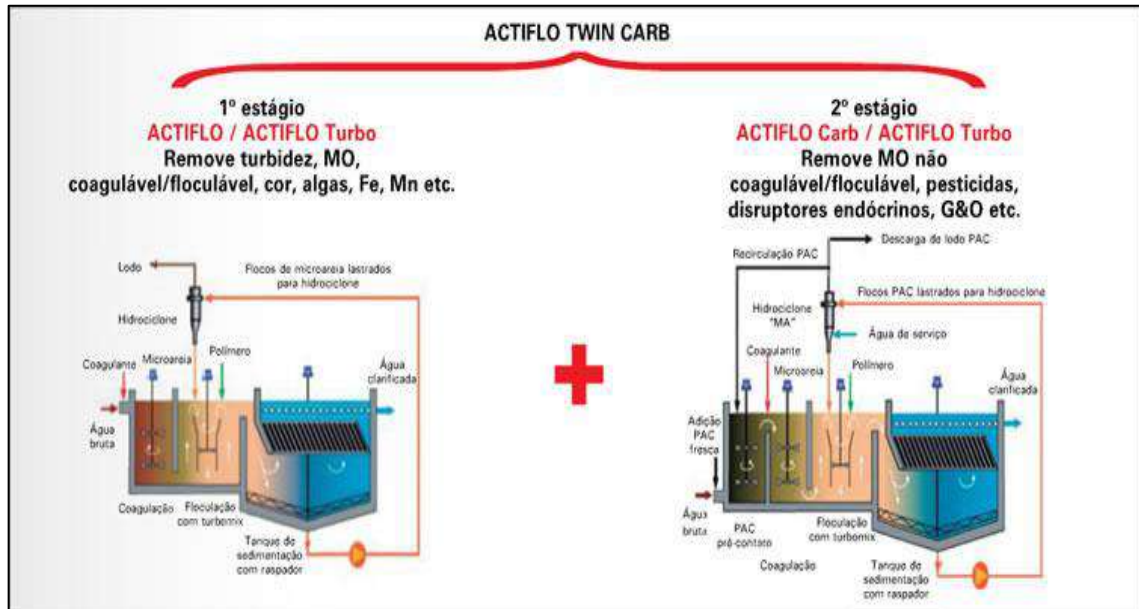


Figura III.12: Processo Actiflo<sup>®</sup> Twin Carb (Fonte: HILSDORF, 2014).

## Capítulo IV – Metodologia

### IV.1 Unidade protótipo de reuso

A indústria de refino de petróleo gera elevados volumes de efluentes com presença de sólidos suspensos, compostos orgânicos, íons, entre outros. Pensando no reuso destes efluentes em torres de resfriamento, a Petrobras instalou em uma de suas refinarias uma unidade protótipo de reuso.

Esta é usada para realizar estudos de tratamento terciário nos efluentes oriundos do tratamento secundário, após a saída dos biodiscos, localizados na própria refinaria.

Esta unidade recebe 90 m<sup>3</sup>/h de efluente biotratado que passa pelas etapas de clarificação avançada de alta taxa, filtração em areia, filtração em carvão ativado granular (CAG) e sistema de eletrodialise reversa (EDR). A etapa de clarificação é realizada pelo sistema compacto Actiflo<sup>®</sup>, que consiste nos passos de coagulação, floculação e sedimentação, para a remoção de sólidos suspensos. Em seguida, o efluente é filtrado através de um filtro de areia para remoção de flocos suspensos que não foram removidos na etapa de clarificação. Na

sequência, o efluente é enviado para filtros de carvão ativado granular (CAG) com o propósito de remover os compostos orgânicos recalcitrantes residuais do tratamento biológico. Esta etapa é importante para evitar a ocorrência de incrustação orgânica (fouling) nas membradas da eletrodialise reversa. Finalmente, o efluente é enviado ao processo de eletrodialise reversa que tem por objetivo a remoção parcial de sais (Figura IV.1).



**Figura IV.1: Unidade protótipo de reuso da Petrobras: (a) Clarificador Actiflo®; (b) Filtros de areia; (c) Filtros de CAG; (d) Tanques de carga da EDR; (e) EDR (Fonte: TOUMA, 2013).**

O presente trabalho estuda a possibilidade de substituir o sistema de Actiflo® pelo sistema de Actiflo® Carb. Este sistema propõe a utilização de carvão ativado em pó (CAP) em vez de carvão ativado granular (CAG), adicionando-o diretamente nos tanques de clarificação de alta taxa e precedendo a etapa de coagulação. Inutilizando, assim, o uso de filtros de carvão ativado granular (CAG).

A figura IV.2 abaixo representa o esquema do sistema de tratamento terciário proposto neste trabalho.



**Figura IV.2: Esquema do tratamento proposto e o efluente usado neste estudo.**

## **IV.2 Caracterização do efluente**

Durante o desenvolvimento deste trabalho os parâmetros avaliados foram: pH, absorvância (UV 254 nm), carbono orgânico total (COT) e turbidez. Todas as análises foram realizadas em duplicata, ao longo de todo o projeto. Sendo repetidas principalmente quando houve a troca da bombonas do efluente.

### **IV.2.1 Determinação do pH**

O pH do efluente foi medido pelo equipamento pHmetro MS Tecnoyon através do método 4500-H<sup>+</sup>B (APHA, 2005). Para isto, utilizou-se um eletrodo Ag/AgCl previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

### **IV.2.2 Absorbância UV**

A medição da absorvância do efluente foi realizada através do equipamento espectrofotômetro Shimadzu UV mini 1240 no comprimento de onda de 254 nm, conforme o método 5910-B (APHA, 2005). Nesta medição, utilizou-se como branco a água deionizada.

A determinação da absorvância em 254 nm tem por base o princípio de que as matérias orgânicas presentes nos efluentes como, por exemplo, os compostos aromáticos absorvem a radiação UV neste comprimento de onda. Sendo esta absorção proporcional a concentração das substâncias orgânicas presentes nas amostras.

### **IV.2.3 Carbono Orgânico Total (COT)**

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas utilizando o aparelho TOC Analyzer-Hipertoc 1000 conforme o método 5310-C do “Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater” (2005).

A medida de COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica presente nos efluentes e não sofre a interferência de átomos (como nitrogênio e oxigênio) e espécies inorgânicas (ferro, manganês, sulfeto e cloreto) ligadas aos compostos orgânicos, ao contrário do que ocorre nas medidas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO).



O método utilizado para realizar as medidas é baseado na análise de COT por diferença, para isso basta subtrair o valor de Carbono Inorgânico Total (CIT) do valor de Carbono Total (CT) obtendo-se o COT ( $COT = CT - CIT$ ). A medida de CT e CIT é feita, respectivamente, usando-se um reator de UV e por oxidação a alta temperatura ou por UV-persulfato de cada amostra.

#### **IV.2.4 Turbidez**

A turbidez das amostras é provocada pela presença de partículas em estado coloidal e em suspensão. Estas partículas podem ser de natureza orgânica ou inorgânica.

A medição da turbidez foram determinadas por meio do equipamento turbidímetro AP-2000 da PoliControl utilizando o método nefelométrico 2130-B (APHA, 2005). Este equipamento, antes de realizar as medições, era previamente calibrado com padrões de formazina que possuíam turbidez igual a 800 NTU, 100 NTU, 20 NTU e  $< 0,10$  NTU.

#### **IV.2.5 Curva de decaimento**

Como já mencionado anteriormente neste trabalho, os processos de clarificação química e adsorção em carvão ativado são utilizados como um pré-tratamento para os processos de separação por membranas.

Sistemas de filtração por membranas geralmente apresentam problemas de incrustação em suas superfícies. Portanto, é importante e necessário se utilizar de um método rápido e preciso em escala laboratorial capaz de medir e prever o potencial de incrustação do efluente tratado.

Muitos métodos têm sido propostos e estudados, a fim de prever o potencial de incrustação e avaliar as etapas de pré-tratamento. Entre todos os métodos existentes, este trabalho utilizará o modified fouling index (MFI). O MFI é definido como a inclinação da reta que relaciona o inverso da vazão volumétrica com o volume filtrado acumulado do efluente tratado (Equação IV.1) (PARK, C. et al., 2007).

$$\frac{1}{Q} = a + MFI * V \quad \text{(Equação IV.1)}$$

Onde:

$1/Q$  = inverso da vazão volumétrica;

$a$  = constante linear;

$V$  = volume filtrado acumulado do efluente;

Para se obter este parâmetro (MFI), bombeou-se o efluente bruto e tratado para um equipamento de microfiltração com fluxo tangencial. Este equipamento contém uma célula de microfiltração, onde se coloca uma membrana de nitrato de celulose com porosidade  $0,45 \mu\text{m}$ , uma bomba e uma mini-válvula reguladora de pressão que trabalhou a uma pressão constante de 20 psi durante toda a filtração.

O líquido que passa pela membrana é recolhido em provetas de 100 mL, para que seja marcado o tempo gasto para alcançar volumes específicos de filtrado. No caso do efluente bruto marcava-se o tempo gasto para a cada 20 mL, enquanto que para efluentes tratados media-se a cada 50 mL. Esse tempo menor para o efluente bruto era necessário devido à maior incrustação que este apresenta.

### **IV.3 Isoterma de adsorção**

A capacidade adsortiva do carvão ativado em pó virgem, utilizado neste trabalho, foi avaliada através das isotermas de adsorção. Para isso realizou-se os ensaios de adsorção com diferentes massas de carvão ativado.

Nestes ensaios, utilizou-se o carvão virgem Norit 1240 peneirado em 325 Mesh. Os experimentos foram executados no equipamento Shaker, onde se dispôs erlenmeyers contendo diferentes massas do carvão (0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 0,8 e 1,0 gramas) juntamente com 250 mL do efluente bruto. Estas misturas foram mantidas sob agitação constante de 200 rpm, durante duas horas e à temperatura de  $25^\circ \text{C}$ , para atingir o equilíbrio entre as fases. A figura abaixo ilustra o sistema utilizado neste procedimento.



**Figura IV.3: Ensaio de isotermas de adsorção do CAP virgem.**

Após o tempo determinado de duas horas, os conteúdos dos erlenmeyers foram filtrados a vácuo através de membranas de nitrato de celulose de porosidade igual 0,45  $\mu\text{m}$  com o objetivo de remover o carvão em pó de cada amostra. A seguir, mediu-se a turbidez, a absorvância e o COT das amostras filtradas.

Neste trabalho foram utilizados apenas os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a avaliação da capacidade adsortiva do carvão.

O modelo de Langmuir pode ser representado pela equação na forma linearizada abaixo:

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad (\text{Equação IV.2})$$

Onde:

$x/m$  = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg adsorvato/ g carvão);

$C_e$  = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L);

$a$  e  $b$  = constantes empíricas;

A constante  $a$  mede a capacidade adsortiva do carvão em pó em relação aos poluentes encontrados no efluente, enquanto que a constante  $b$  está relacionada a entalpia de adsorção.

Já a isoterma de Freundlich pode ser representada pela equação seguinte na forma linearizada:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação IV.3})$$

Onde:

$x/m$  = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg adsorvato/ g carvão);

$C_e$  = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L);

$K_f$  = Fator de capacidade de Freundlich, depende da temperatura e do solvente;

$1/n$  = parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich;

#### **IV.4 Etapas do trabalho**

Os estudos foram conduzidos, basicamente, em duas etapas sequenciais. A primeira etapa consistia na avaliação do processo de clarificação química, e esta continha duas fases, uma para determinar a dosagem de coagulante e outra para determinar a dosagem de polímero.

Na primeira fase que consistia na determinação da dosagem do coagulante Cloreto de Polialumínio (PAC), fez-se a adição de diferentes concentrações deste ao efluente bruto no aparelho de Jar Test com o objetivo de se determinar qual dosagem promovia o melhor resultado de clarificação.

Na segunda fase foram selecionadas algumas dosagens de PAC, a partir dos resultados obtidos nos ensaios da fase anterior, para serem estudadas a ação destas em combinação com diferentes concentrações do polímero aniônico Kuriflock PA 329 no tratamento do efluente bruto. Podendo assim se verificar qual combinação foi capaz de promover uma melhor clarificação do efluente nos novos ensaios de Jar Test.

A última etapa consistia em associar o processo de adsorção em carvão, utilizando diferentes massas do carvão ativado em pó Norit 1240, com as dosagens selecionadas do processo de clarificação química, obtidas pela análise dos resultados das etapas anteriores.

Na primeira etapa, os ensaios foram avaliados através da determinação dos parâmetros de turbidez e curva de decaimento. Enquanto a segunda etapa foi avaliada utilizando-se os mesmos parâmetros anteriores mais a medição de Carbono Orgânico Total (COT) e absorvância.

Abaixo é apresentado um esquema que demonstra as etapas seguidas nos experimentos e os equipamentos utilizados. (Figuras IV.4 e IV.5).



**Figura IV.4:** Esquema demonstrativo das etapas seguidas nos experimentos.



**Figura IV.5:** Equipamentos utilizados nos experimentos, sendo eles: (A) Jar Test, (B) Filtro de Areia e (C) Equipamento de microfiltração SDI.

#### IV.4.1 Clarificação química

A clarificação química consiste na união dos processos de coagulação, floculação e sedimentação. Para avaliar os parâmetros que afetam estes processos realizam-se, em laboratório, testes em aparelhos chamados de Jar Test.

O aparelho permite a execução simultânea de seis testes, possibilitando uma comparação e avaliação daquele em que se obteve uma melhor clarificação, através da medição de turbidez, absorvância e COT.

Para isto, empregaram-se o agente coagulante Cloreto de Polialumínio (PAC) e o polímero aniônico Kuriflock PA 329. É importante enfatizar que as adições de cada um destes produtos químicos ocorreram de forma simultânea em cada jarro e com intervalos de adições, conforme a ordem de adição.

#### IV.4.1.1 Determinação da dosagem de coagulante

Para se determinar as dosagens de coagulante que deveriam ser utilizadas nas próximas etapas do trabalho, realizaram-se ensaios no equipamento de Jar Test. Para isso, em cada um dos seis jarros adicionou-se um litro de efluente bruto com diferentes concentrações do coagulante PAC, sendo elas: 8 mg/L, 10 mg/L, 12 mg/L, 16 mg/L, 20 mg/L e 25 mg/L.

Para atingir estas concentrações em cada recipiente, partiu-se de uma solução de PAC de densidade 1, 297 g/mL calculando-se o volume necessário a ser adicionado em cada recipiente. Abaixo é apresentado um quadro que relaciona a concentração de PAC a ser obtida em cada jarro com o volume a ser pipetado.

**Quadro IV.1: Concentrações e volumes de PAC nos jarros.**

Concentração de PAC em cada jarro (mg/L)	Volume de PAC a ser pipetado (mL)
8	0,61
10	0,77
12	0,92
16	1,23
20	1,54
25	1,93

Esta mistura de efluente e PAC era mantida sob agitação de 140 rpm (mistura rápida) por um minuto. Em seguida, abaixava-se a rotação para 50 rpm (mistura lenta) e mantinha-se a mistura sob esta agitação por cinco minutos. Ao término deste tempo, desligava-se o Jar Test e deixava-se a mistura em repouso por seis minutos para que ocorresse a sedimentação.

Logo após o término do tempo de sedimentação estipulado, eram retiradas amostras do sobrenadante de cada jarro para determinação do parâmetro de turbidez. Os

volumes restantes dos sobrenadantes eram bombeados para um filtro de areia para a remoção dos flocos residuais não sedimentados no teste de jarros. O filtro de areia utilizado possui uma altura 60 cm, diâmetro de 1 in, granulometria 1,35-1,45 mm e trabalha com uma vazão de 65 mL/min.

Novamente, amostras eram retiradas dos filtrados para medição de turbidez. E os volumes restantes eram filtrados no equipamento de microfiltração, para a obtenção das curvas de decaimento, conforme o procedimento utilizado para se obter a curva de decaimento do efluente bruto, descrito no item IV.2.5.

#### **IV.4.1.2 Determinação da dosagem de polímero aniônico**

Nesta fase, foi investigada qual a concentração do polímero aniônico Kuriflock PA 329, que juntamente com as dosagens de PAC selecionadas na etapa anterior, resultaria na melhor clarificação. As concentrações do polímero utilizadas foram de 0,3 mg/L, 0,5 mg/L e 0,7 mg/L. Para se obter estas concentrações, preparou-se uma solução de 1 g/L do polímero e a partir desta fez-se os cálculos necessários para se determinar o volume necessário a ser adicionado em cada jarro, expostos no quadro IV.2.

**Quadro IV.2: Concentrações e volumes de polímero a serem obtidos nos jarros.**

Concentração de Kuriflock em cada jarro (mg/L)	Volume de Kuriflock a ser pipetado (mL)
0,3	0,3
0,5	0,5
0,7	0,7

O procedimento desta etapa seguiu-se de forma semelhante ao que foi utilizado na determinação da dosagem de PAC, descrito no item IV.4.1.1, diferenciando apenas na adição do polímero Kuriflock. Este deve ser adicionado no momento em que a rotação é diminuída para 50 rpm, e o tempo da mistura lenta (5 minutos) passa a ser contado após a adição deste. O restante do procedimento não sofreu nenhuma alteração, mantendo-se a retirada de alíquotas após a sedimentação e após o filtro de areia para a medição da turbidez. E o efluente obtido após o filtro de areia foi bombeado para um equipamento de microfiltração para a determinação da curva de decaimento.

#### **IV.4.2 Avaliação dos processos integrados: processo de adsorção em CAP e processo físico-químico**

A última fase do trabalho consistia na união do processo de adsorção em carvão ativado em pó (CAP) com o processo de clarificação química. As dosagens do agente coagulante e o polímero, utilizadas nesta fase do projeto, foram selecionadas a partir dos resultados obtidos nas etapas anteriores.

Já para determinar a massa de carvão que seria utilizada, baseou-se em estudos realizados com efluentes de indústria de corantes têxteis nos sistemas de Actiflo<sup>®</sup> e Actiflo<sup>®</sup>Carb. Estes estudos revelam que a dose de CAP adequada a ser utilizada nos sistemas de Actiflo<sup>®</sup>Carb deve ser de 0 à 4 gramas de CAP para cada grama de carbono orgânico total (COT) do efluente bruto (disponível no site [www.tratamentodeagua.com](http://www.tratamentodeagua.com)). A partir disto, resolveu-se testar as massas de 2 e 4 gramas de CAP para cada grama de COT que continha no efluente bruto.

O carvão utilizado nesta etapa foi o mesmo usado para a obtenção das isotermas, o carvão virgem Norit 1240 peneirado em 325 Mesh.

Para realizar estes experimentos, primeiramente se adicionou as massas de CAP, calculadas com base no COT do efluente em estudo, em cada recipiente do Jar Test que já continha um litro do efluente bruto, deixando a mistura sob agitação de 140 rpm durante dois minutos.

Posteriormente, repetiu-se todo o procedimento descrito nos itens IV.4.1.1 e IV.4.1.2, fazendo a adição das dosagens selecionadas de PAC e Kuriflock, respectivamente, na etapa de mistura rápida e mistura lenta. A única diferenciação foi que nas alíquotas retiradas após a sedimentação e após o filtro de areia além de ser medido o parâmetro de turbidez foi medida também a absorvância e o COT (metodologias descritas nos itens IV.2.2 e IV.2.3, respectivamente).

### **Capítulo V – Resultados e discussão**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho. Inicialmente, apresenta-se a caracterização do efluente bruto, seguido dos resultados dos testes de clarificação e posteriormente os resultados dos testes de clarificação associado à adsorção com carvão ativado em pó (CAP).



## V.1. Caracterização do efluente

As análises realizadas para a caracterização do efluente bruto foram: pH, turbidez, carbono orgânico total (COT) e absorvância, conforme apresentado no quadro V.1.

As medições destes parâmetros eram realizadas constantemente ao longo de todo o projeto. Durante o acompanhamento, verificou-se que existia uma pequena variação destes parâmetros por se tratar de um efluente real. A maior variação foi observada quando se fez o uso de bombonas de efluentes coletadas em épocas diferentes, pois ao longo do projeto utilizou-se uma bombona coletada no dia 02/12/2013 e uma no dia 16/04/2015.

**Quadro V.1: Caracterização do efluente**

Parâmetros	Efluente coletado em 02/12/2013	Efluente coletado em 16/04/2015
pH	6,79 – 6,93	6,87 - 7,67
Turbidez (NTU)	3,86 -10,3	6,03 - 12,7
Absorvância UV (254 nm)	0,394 - 0,401	0,325 - 0,388
COT (mg/L)	15,33 - 19,80	14,88 - 20,48

Para também auxiliar na caracterização e análise do efluente bruto realizaram-se ensaios de microfiltração utilizando o equipamento de SDI conforme a metodologia descrita no item IV.2.5, o qual permite traçar as curvas de decaimento (Figura V.1 e quadro V.2) que fornecem o parâmetro MFI.

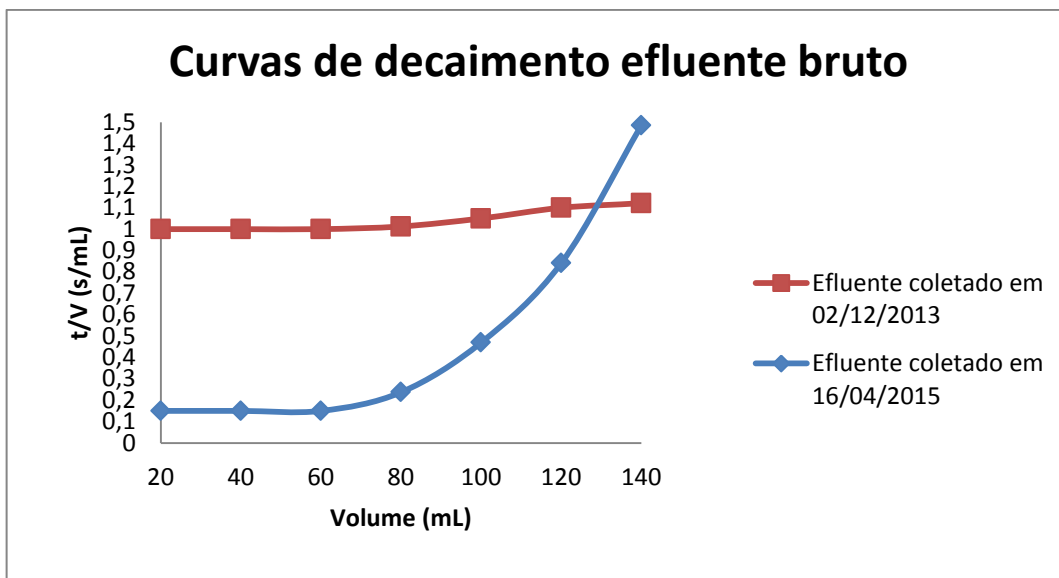


Figura V.1: Curvas de decaimentos dos efluentes brutos.

Quadro V.2: MFI obtidos a partir das curvas de decaimento dos efluentes brutos.

	MFI	R <sup>2</sup>
Efluente coletado em 02/12/2013	0,0012	0,9477
Efluente coletado em 16/04/2015	0,0102	0,7634

Através das curvas de decaimento notou-se que o efluente antigo (02/12/13) era composto, em sua maior parte, por sólidos em suspensão, pois incrustou logo no início, mas a torta formada manteve-se praticamente constante ao longo da filtração. Enquanto que o efluente novo (16/04/15) possuía mais partículas coloidais, pois a incrustação foi ocorrendo com o passar do tempo, de modo que ela foi aumentando exponencialmente a partir do volume filtrado de 80 mL. Devido a este perfil e ao grande potencial de incrustação, este efluente apresentou um maior valor de MFI.

## V.2. Adsorção em carvão ativado em pó

Para examinar a capacidade adsorptiva do carvão ativado Norit 1240 e analisar se este é adequado para o tratamento do efluente em estudo realizou-se os ensaios de adsorção. Estes ensaios foram efetuados seguindo a metodologia descrita no item IV.3 e avaliados segundo os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Após o término dos experimentos, recolheram-se amostras de cada um dos ensaios para a medição dos parâmetros de turbidez, absorvância e COT. Também se realizou

a medição destes parâmetros do efluente bruto para compará-los com os obtidos nas amostras tratadas com carvão. Nesta etapa utilizou-se a bombona de efluente coletada em 16/04/2015. O quadro V.3 apresenta os dados obtidos.

**Quadro V.3: Medidas do efluente bruto e das amostras tratadas com diferentes massas de carvão.**

M = Massa de carvão (g)/ 250 mL de efluente	C <sub>e</sub> = COT (mg/L)	Turbidez (NTU)	Absorbância (254 nm)
Efluente bruto	14,88	6,61	0,394
0,01	11,77	<0,10	0,267
0,02	11,31	<0,10	0,214
0,04	7,45	<0,10	0,140
0,10	6,61	0,17	0,117
0,20	5,26	<0,10	0,093
0,40	5,14	<0,10	0,093
0,70	4,32	<0,10	0,070
0,80	5,29	<0,10	0,077
1,00	4,33	0,13	0,067

### V.2.1. Isotermas de adsorção

Para obter as isotermas utilizaram-se os dados experimentais contidos no quadro V.4 abaixo.

**Quadro V.4: Dados experimentais para a obtenção das isotermas.**

M = Massa de carvão (g)/ 250 mL de efluente	C <sub>e</sub> = COT (mg/L)	X = Massa de adsorvato adsorvido (mg)	q <sub>e</sub> = X/M (mg/g)
0,01	11,77	0,778	77,750
0,02	11,31	0,893	44,625
0,04	7,45	1,858	46,438
0,10	6,61	2,068	20,675
0,20	5,26	2,405	12,025
0,40	5,14	2,435	6,088
0,70	4,32	2,640	3,771
0,80	5,29	2,398	2,997
1,00	4,33	2,638	2,638

A figura V.2 apresenta a relação entre a quantidade de matéria orgânica adsorvida por massa de carvão e a concentração de equilíbrio. Observa-se que seu perfil se assemelha

aos das isotermas desfavoráveis por apresentar uma curvatura côncava, conforme a classificação proposta por Çeçen e Aktas (2012).



Figura V.2: Isoterma não linearizada para tratamento do efluente com Norit 1240 a 25°C.

Para traçar as isotermas de Langmuir (Figura V.3) e Freundlich (Figura V.4) utilizaram-se as fórmulas linearizadas destes modelos, representadas pelas equações IV.2 e IV.3.

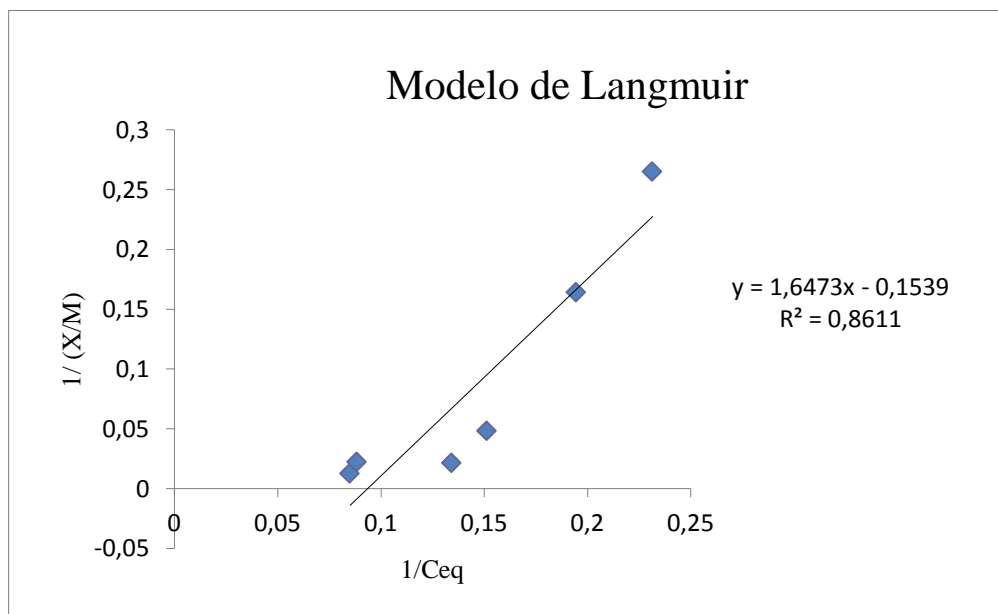
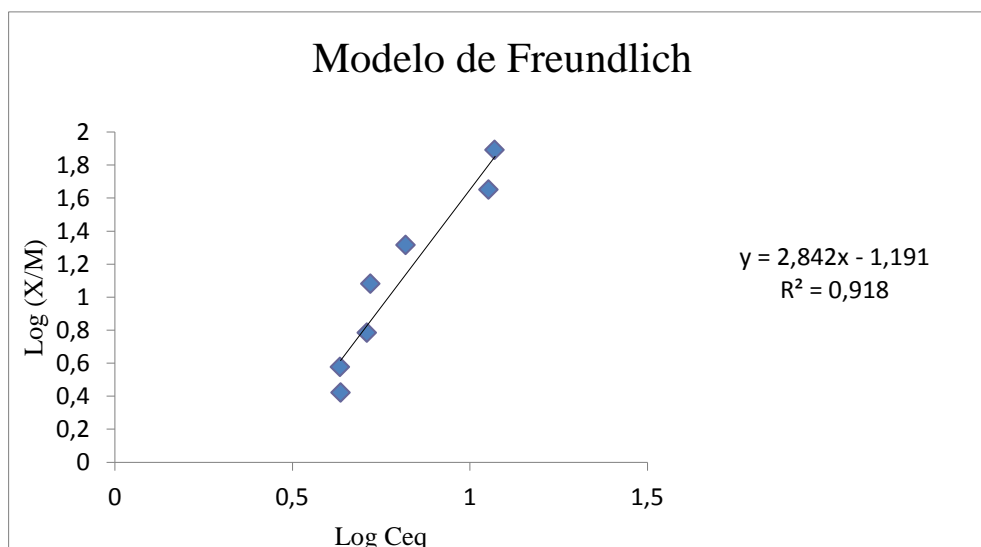


Figura V.3: Isoterma de Langmuir linearizada para o efluente tratado com carvão Norit 1240 a 25°C.



**Figura V.4: Isoterma de Freundlich linearizada para o efluente tratado com carvão Norit 1240 a 25°C.**

A partir das equações das retas obtidas, calcularam-se os parâmetros referentes a cada um dos modelos de isotermas. Estes parâmetros estão representados no quadro V.5.

**Quadro V.5: Parâmetros e ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich.**

Isoterma Langmuir			Isoterma Freundlich		
R <sup>2</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	R <sup>2</sup>	<i>1/n</i>	<i>K<sub>f</sub></i>
0,861	-6,497	-0,093	0,918	2,842	0,304

No modelo de Langmuir obteve-se valores muito pequenos para os parâmetros *a* e *b*, mostrando que, respectivamente, a capacidade de adsorção e a energia de adsorção, previstas por esse modelo, não são favoráveis para este efluente.

A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou ao sistema, porém os parâmetros novamente indicam que a intensidade da adsorção (*1/n*) e a capacidade de adsorção (*K<sub>f</sub>*) do carvão para este efluente é baixa.

Apesar das análises das isotermas indicarem que o carvão testado não é adequado para o tratamento deste efluente, ao compararem-se os valores de COT e turbidez obtidos após os ensaios de adsorção dos efluentes tratados com diferentes massas de carvão com os do efluente bruto (quadro V.3), percebeu-se que houve uma redução significativa destes parâmetros. E que, portanto o carvão utilizado foi capaz de remover a matéria orgânica recalcitrante presente no efluente.

### **V.3. Clarificação química**

Como previamente descrito, a clarificação consiste da união dos processos de coagulação, floculação e sedimentação. Nesta etapa, visam-se determinar as dosagens do coagulante Cloreto de Polialumínio (PAC) e do Polímero Aniônico Kuriflock PA 329 que promoverão uma ótima clarificação do efluente em estudo. Para estes testes utilizou-se o efluente coletado em 02/12/2013.

Neste projeto, não foram estudados a influência do pH e da temperatura na clarificação. Pois de acordo com Flórez (2010), o coagulante aplicado (PAC) possui uma menor dependência em relação a estes parâmetros quando comparado aos outros tipos de coagulantes.

#### **V.3.1. Dosagem do agente coagulante PAC**

Fez-se um estudo com a adição de diferentes concentrações do agente coagulante ao efluente bruto para a determinação da dosagem ótima a ser aplicada no processo de coagulação. As concentrações utilizadas nos ensaios foram: 8, 10, 12, 16, 20 e 25 mg/L.

Após os testes realizados no equipamento Jar Test, conforme a metodologia descrita em IV.4.1.1, alíquotas foram retiradas para medida de turbidez (demonstradas no quadro V.6 e figura V.6).

Para avaliar a possibilidade de se desenvolver incrustações nas membranas de eletrodialise reversa (contidas nas unidades de tratamento terciário da indústria petrolífera) e verificar a eficiência das diversas concentrações de coagulantes testadas realizaram-se ensaios de microfiltração no equipamento de SDI para a obtenção das curvas de decaimento. As curvas de decaimento fornecem um parâmetro importante, o MFI, descrito no item IV.2.5, que será utilizado para analisar as possíveis incrustações e a eficiência das concentrações de coagulante. Abaixo se apresentam a figura V.5 com as curvas de decaimento obtidas e o quadro V.6 com os MFI referentes a cada curva. Os resultados dos efluentes tratados são demonstrados juntamente com os do efluente bruto para que haja uma comparação da efetividade do processo. Ressalta-se que todas as análises foram realizadas no mesmo dia.

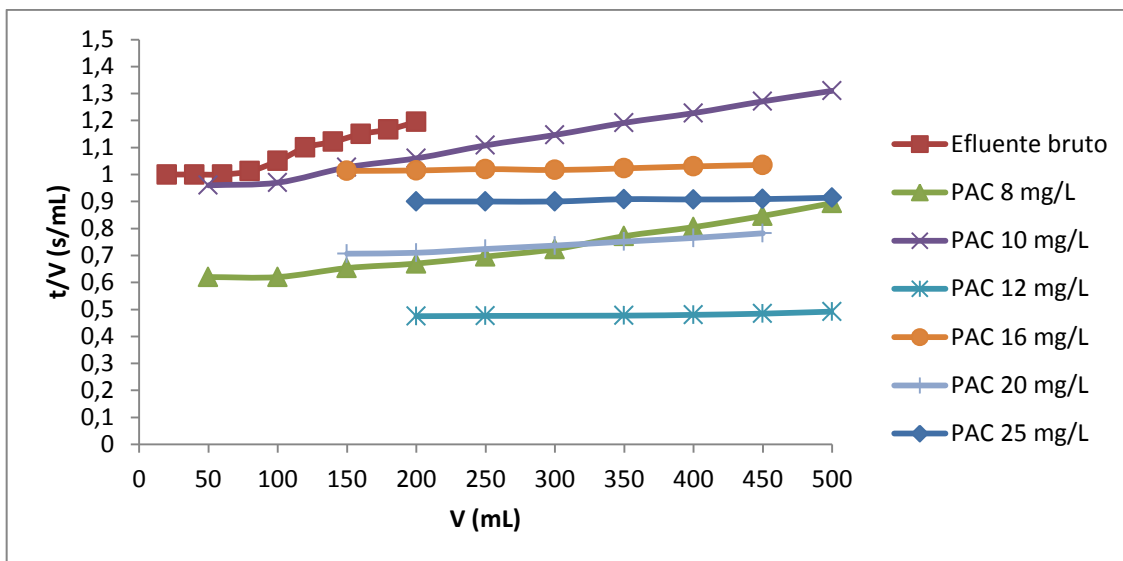


Figura V.5: Curvas de decaimentos dos efluentes tratados com PAC.

Quadro V.6: Valores de MFI, R<sup>2</sup> e turbidez dos efluentes tratados com PAC.

Amostras	MFI	R <sup>2</sup>	Turbidez (NTU)
Efluente bruto	0,00120	0,9477	9,25
PAC = 8 mg/l	0,00060	0,9687	4,85
PAC = 10 mg/l	0,00080	0,9961	3,25
PAC = 12 mg/l	0,00006	0,8355	2,03
PAC = 16 mg/l	0,00007	0,8735	3,56
PAC = 20 mg/l	0,00030	0,9834	4,53
PAC = 25 mg/l	0,00005	0,8604	4,28

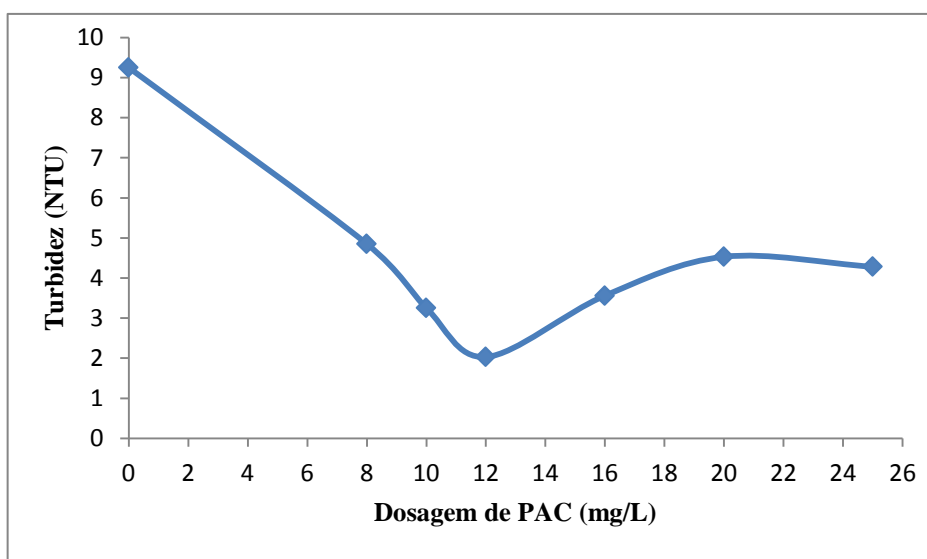


Figura V.6: Comportamento da turbidez com o tratamento com PAC.

Amostras que possuem boa filtrabilidade, baixa capacidade de incrustação e de formação de torta sobre a membrana apresentarão os menores valores de MFI. Pela análise das curvas de decaimento e das medidas dos parâmetros de turbidez e MFI constata-se que a melhor dosagem de coagulante foi a de 12 mg/L, pois apresentou a menor turbidez pós teste de coagulação/floculação e sua curva de decaimento demonstrou que foram gastos menores tempos para realizar a filtração. Seu MFI foi o segundo melhor evidenciando que ocorre pouca incrustação.

As dosagens de 16 mg/L, 20 mg/L e 25 mg/L proporcionaram valores de MFI intermediários e curvas de decaimento com aspectos razoáveis. No entanto os valores de turbidez encontrados para estas concentrações apresentaram uma elevação em relação às outras concentrações (8 mg/L, 10 mg/L e 12 mg/L), o que pode ser concluído que talvez haja um excesso de produtos químicos. Portanto, não serão utilizadas estas concentrações, pois se tem o objetivo de utilizar menores concentrações de produtos químicos no processo industrial.

As dosagens de 8 mg/L e 10 mg/L apresentaram os piores valores de MFI e suas curvas de decaimento demonstram uma tendência a incrustação com o aumento do volume de filtrado.

Baseado nestas observações, decidiu-se dar continuidade ao trabalho usando as concentrações de 8 mg/L, 10 mg/L e 12 mg/L (melhor condição). Apesar de 8 mg/L e 10 mg/L terem sido as piores condições em relação aos parâmetros analisados, escolheu-se utilizá-las nas próximas etapas para avaliar o efeito dos outros produtos químicos que serão utilizados somado ao efeito destas dosagens.

### **V.3.2. Dosagem de polímero aniônico**

Esta etapa visa determinar a dosagem de polímero aniônico (Kuriflock PA 329), que ao ser adicionada às concentrações de coagulante selecionadas na etapa anterior (8 mg/L, 10 mg/L e 12 mg/L), proporcionará uma melhor qualidade do efluente tratado, em relação aos parâmetros de turbidez, curva de decaimento e MFI. Para isso, foram realizados testes com concentrações de polímero iguais a 0,3 mg/L, 0,5 mg/L e 0,7 mg/L.

Abaixo são apresentados as curvas de decaimento do PAC 8 mg/L, 10 mg/L e 12 mg/L com as diferentes dosagens do polímero kuriflock (Figura V.7, Figura V.8, Figura V.9, respectivamente) e as tabelas que relacionam os valores de MFI e turbidez para cada teste realizado (quadro V.7, quadro V.8 e quadro V.9, respectivamente).



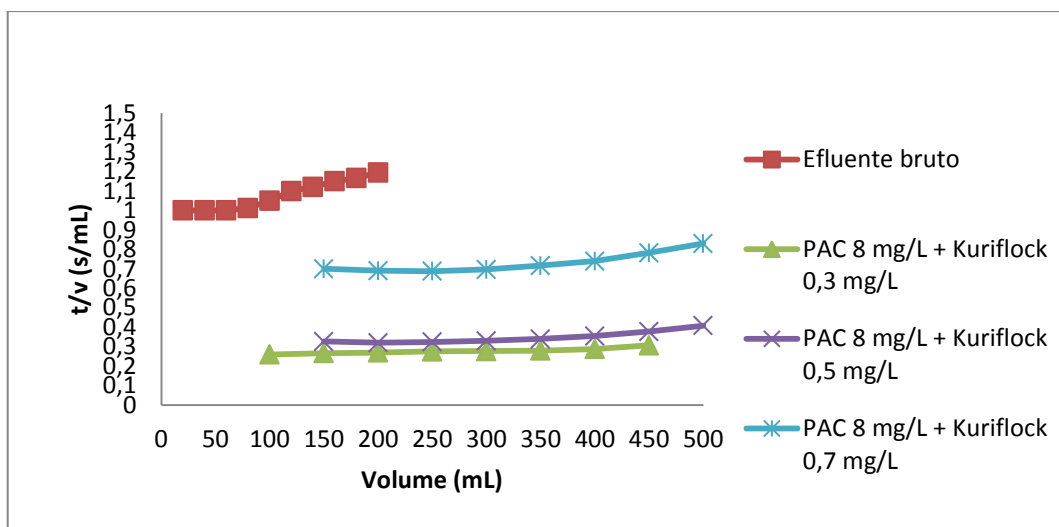


Figura V.7: Curvas de decaimento do PAC 8 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock.

Quadro V.7: Valores de MFI e turbidez para o PAC 8 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock.

PAC	Polímero	MFI	R <sup>2</sup>	Turbidez (NTU)
8 mg/	---	0,0006	0,9687	4,85
	0,3 mg/L	0,0001	0,8822	0,47
	0,5 mg/L	0,0002	0,8142	0,38
	0,7 mg/L	0,0004	0,7764	0,23

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que a adição de polímero foi bastante eficaz na redução da turbidez. E a condição que apresentou a melhor filtrabilidade, menor MFI, foi obtida quando se adicionou a menor dosagem de polímero aniônico (0,3 mg/L).

Conforme a dosagem do polímero Kuriflock foi aumentando houve uma piora na filtrabilidade. Isto ocorre porque existe uma relação direta entre as concentrações de polímero e de coagulante, permitindo que as partículas desestabilizadas pelo coagulante sejam adsorvidas pelo polímero adicionado. Se houver um excesso de polímero e não existir partículas suficientes para se ligarem, haverá uma reestabilização das partículas coloidais, que não irão sedimentar e, portanto promoverão incrustação na membrana. Além de que a adição de polímeros com grupos aniônicos pode ocasionar reação com polieletrólitos catiônicos ou cátions multivalentes formando gomas. Sendo assim, dosagens exageradas devem ser evitadas.

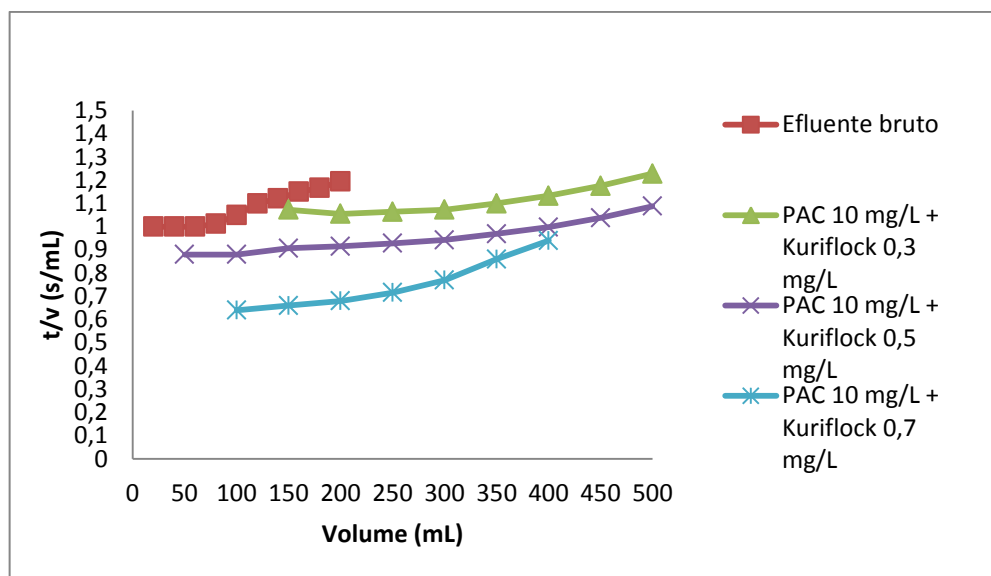


Figura V.8: Curvas de decaimento do PAC 10 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock.

Quadro V.8: Valores de MFI e turbidez para o PAC 10 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock.

PAC	Polímero	MFI	R <sup>2</sup>	Turbidez (NTU)
10 mg/L	---	0,0008	0,9961	3,25
	0,3 mg/L	0,0005	0,8244	1,61
	0,5 mg/L	0,0004	0,9260	1,49
	0,7 mg/L	0,0010	0,9223	0,20

Com o aumento da dosagem do coagulante para 10 mg/L, existem mais partículas coloidais desestabilizadas para que o polímero aglomere e aumente o tamanho dos flocos para facilitar a sedimentação. Portanto, neste caso, uma maior concentração do polímero (0,7 mg/L) resulta, a princípio, na melhora da filtrabilidade ( aumentando a vazão de filtrado), mas ao longo da filtração vai ocorrendo uma redução da vazão de permeado devido à formação de incrustações, aumentando seu MFI. Constatou-se também que a dosagem de 0,7 mg/L de Kuriflock foi a que obteve o melhor resultado quanto a diminuição da turbidez.

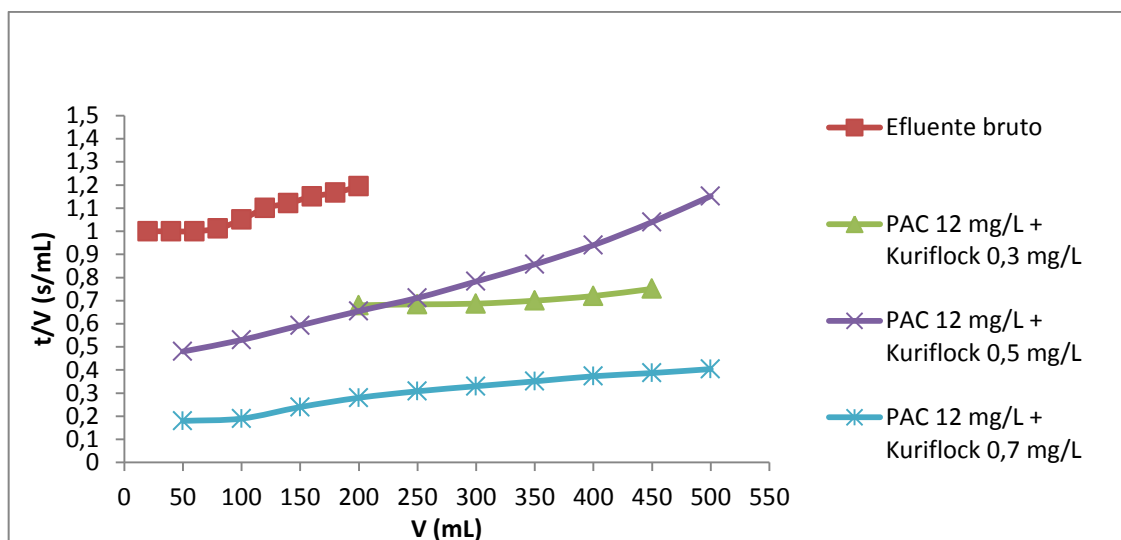


Figura V.9: Curvas de decaimento do PAC 12 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock.

Quadro V.9: Valores de MFI e turbidez para o PAC 12 mg/L com as diferentes dosagens de Kuriflock.

PAC	Polímero	MFI	R <sup>2</sup>	Turbidez (NTU)
12 mg/L	---	0,00006	0,8350	2,03
	0,3 mg/L	0,00030	0,8646	0,14
	0,5 mg/L	0,00150	0,9857	0,98
	0,7 mg/L	0,00050	0,9706	0,45

Como já foi discutido anteriormente, a concentração de PAC ótima foi de 12 mg/L. No entanto, observa-se que a adição de qualquer dosagem de polímero aniônico a esta concentração ótima de PAC causou um aumento do MFI, indicando uma piora na filtrabilidade.

Apesar de o menor valor MFI ter sido obtido para a dosagem de polímero Kuriflock igual a 0,3 mg/L, ao se analisar as curvas de decaimento conclui-se que o melhor resultado obtido foi para o Kuriflock 0,7 mg/L. Pois esta dosagem apresentou uma maior vazão de permeado que a dosagem de 0,3 mg/L. Todos os ensaios realizados apresentaram uma queda da vazão ao longo da filtração devido as incrustações, porém obtiveram bons resultados quanto a redução da turbidez.

Para avaliar melhor os resultados obtidos, reuniu-se na figura V.10 e quadro V.10 abaixo as melhores condições obtidas nos ensaios de cada dosagem de PAC com as diferentes concentrações de polímero Kuriflock.

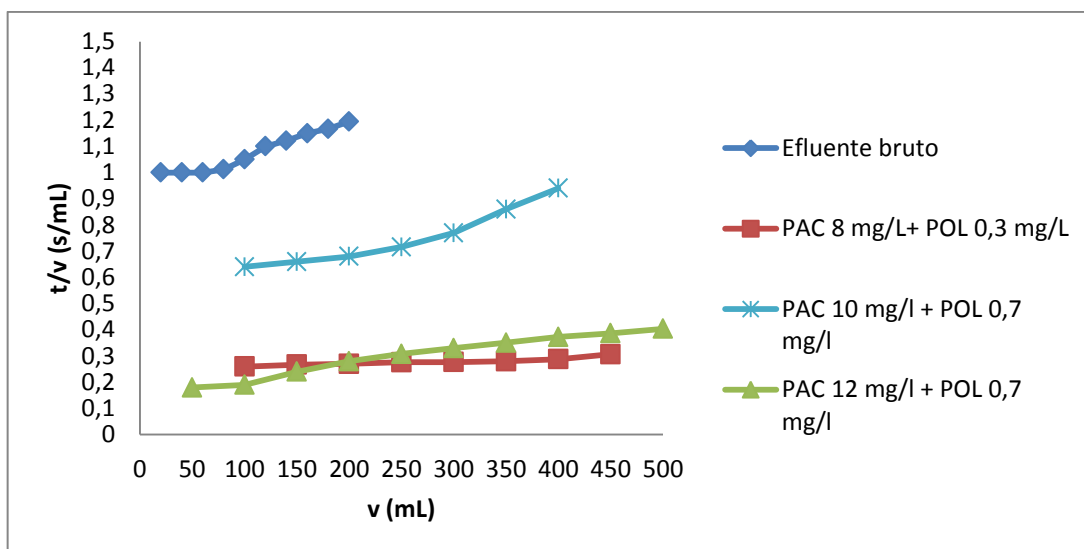


Figura V.10: melhores condições obtidas nos ensaios de cada dosagem de PAC com as diferentes concentrações de Kuriflock.

Quadro V.10: Comparação dos resultados obtidos das melhores dosagens.

Amostra	MFI	R <sup>2</sup>	Turbidez (NTU)
PAC 8 mg/L + POL 0,3 mg/L	0,0001	0,8822	0,47
PAC 10 mg/L + POL 0,7 mg/L	0,0010	0,9223	0,20
PAC 12 mg/L + POL 0,7 mg/L	0,0005	0,9706	0,45

Os resultados apresentados indicam que a melhor condição testada foi a de PAC 8 mg/L com 0,3 mg/L de polímero, pois esta possui o menor MFI. Portanto é a que menos causou incrustações e foi a que apresentou a maior vazão de filtrado. Apesar da turbidez não ter sido a mais baixa dentre as outras obtidas, a redução da mesma foi significativa. Portanto escolheu-se trabalhar com estas dosagens na próxima etapa, pois apresentou bons resultados nos parâmetros analisados, além de se utilizar menores concentrações de produtos químicos.

#### V.4. Avaliação do processo de adsorção em CAP associado ao físico-químico

Após a determinação da melhor dosagem do coagulante PAC e do polímero aniônico Kuriflock nas etapas anteriores, fez-se a associação do processo de clarificação com o de adsorção em carvão ativado em pó (CAP) Norit 1240, seguindo a metodologia descrita no item IV.4.2.

Inicialmente, as dosagens de CAP escolhidas para serem adicionadas ao efluente bruto foram baseadas em estudos realizados em efluentes têxteis (disponível no site [www.tratamentodeagua.com.br](http://www.tratamentodeagua.com.br)), os quais determinam a adição de 2 a 4 gramas de carvão para cada grama de COT contido no efluente bruto. Sendo assim, selecionou-se as massas de 2 e 4 gramas de CAP por grama de COT para serem utilizadas. O efluente utilizado nesta etapa foi o da bombona coletada em 16/04/2015.

A avaliação da associação destes processos foi feita com base nas curvas de decaimento (Figura V.11 e Quadro V.12) e nos valores de turbidez, absorvância e COT (Quadro V.11).

**Quadro V.11: Valores de turbidez, absorvância e COT para os testes da melhor condição de clarificação junto com CAP.**

Amostra	Turbidez (NTU)		Absorvância		COT (mg/L)	
	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L	0,46	0,33	0,300	0,292	16,48	13,30
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L + 2 g CAP/ g COT	1,40	0,57	0,284	0,201	15,75	11,97
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L + 4 g CAP/ g COT	1,47	0,24	0,510	0,245	26,05	13,97
Efluente bruto	11,2		0,325		17,62	

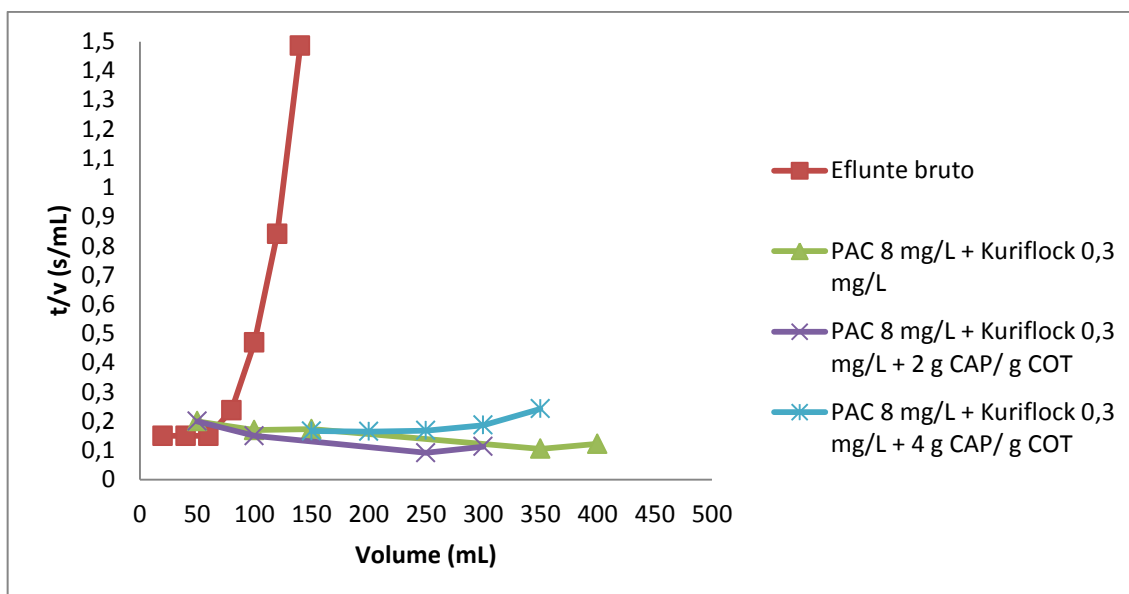


Figura V.11: Curvas de decaimento para a melhor condição de clarificação junto com as diferentes concentrações de CAP.

Quadro V.12: Valores de MFI para a melhor condição do físico-químico junto com as diferentes concentrações de CAP.

Amostra	MFI	R <sup>2</sup>
Efluente Bruto	0,0102	0,7634
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L	0,0002	0,9005
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L + 2 g CAP/ g COT	0,0004	0,8084
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L + 4 g CAP/ g COT	0,0003	0,6929

A partir dos resultados obtidos, observou-se que a adição do CAP, independente da massa utilizada, juntamente ao processo de clarificação com as dosagens ótimas determinadas não implicou em uma melhora significativa de nenhum dos parâmetros analisados (MFI, curva de decaimento, turbidez, absorvância e COT), quando comparado aos resultados obtidos com o efluente tratado somente pelo físico-químico. Percebeu-se, também, a tendência de incrustação em todas as membranas conforme se aumentava o volume de filtrado do efluente.

Pela observação destes dados e dos anteriores que não continham a presença do carvão, pode-se sugerir que a incrustação que estava ocorrendo poderia estar sendo causada pelo polímero residual e não pela matéria orgânica recalcitrante presente no efluente. E que as duas concentrações de carvão utilizadas talvez não apresentassem uma proporção adequada para promover uma elevada diminuição do COT. Pois o efluente tratado somente com o físico-químico apresentou uma remoção de COT de 24,5% e a adição de CAP fez essa remoção aumentar para no máximo 32%, havendo assim um ganho na redução de COT de apenas 7,5% relacionado à adição do CAP.

Novos testes foram realizados com o intuito de investigar se as incrustações estavam realmente sendo causadas pelo polímero e se a adição do carvão estava ajudando no tratamento do efluente. Assim repetiram-se algumas das condições já testadas anteriormente e testou-se novas condições na qual não havia a presença do polímero, para avaliar o efeito deste sobre a filtrabilidade do efluente tratado. Abaixo se apresenta o quadro V.13, que expõe os valores de turbidez, absorvância e COT para os efluentes brutos comparados ao do efluente bruto, e a figura V.12 e quadro V.14, que ilustram as curvas de decaimento e os respectivos valores de MFI.

**Quadro V.13: Valores de turbidez, absorvância e COT do efluente bruto e dos tratados.**

Amostra	Turbidez (NTU)		Absorvância		COT (mg/L)	
	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia
PAC 8 mg/L	1,04	0,19	0,320	0,291	17,39	16,07
PAC 8 mg/L + 4 g CAP/g COT	0,40	0,31	0,235	0,191	13,52	11,51
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L	0,52	0,13	0,326	0,309	17,66	16,89
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L + 4 g CAP/g COT	0,53	0,12	0,236	0,226	13,56	13,12
Efluente bruto	11,70		0,388		20,48	

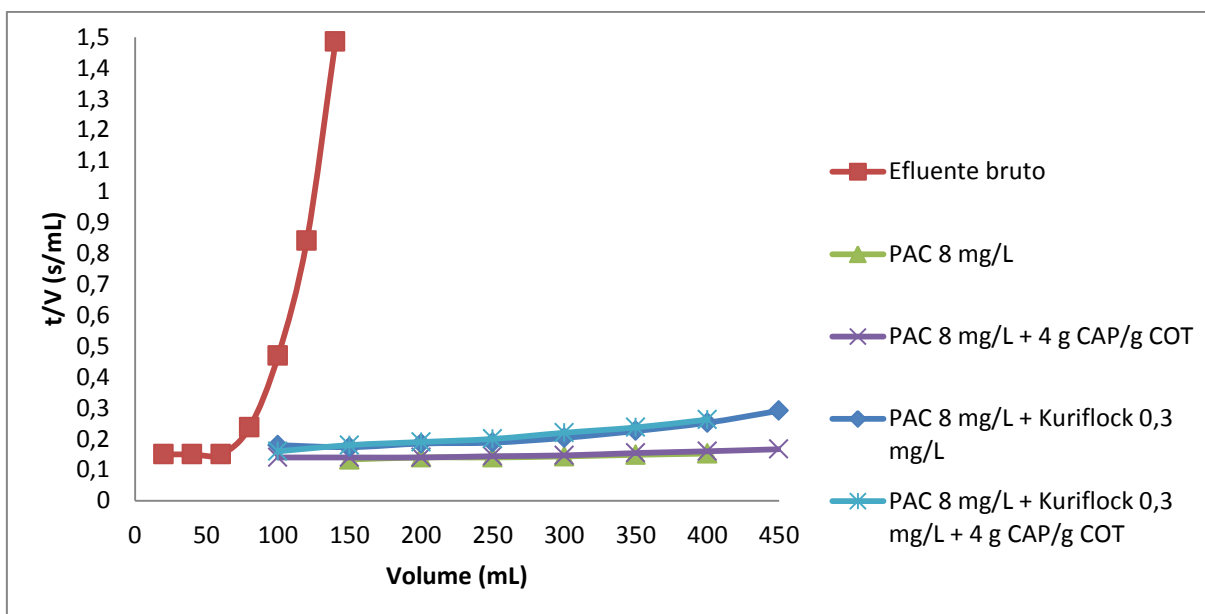


Figura V.12: Curvas de decaimento de testes para verificar a incrustação causada pelo polímero.

Quadro V.14: Dados referentes à investigação da incrustação causada pelo polímero.

Amostra	MFI	R <sup>2</sup>
Efluente bruto	0,01020	0,7634
PAC 8 mg/L	0,00007	0,9569
PAC 8 mg/L + 4 g CAP/ g COT	0,00008	0,8943
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L	0,00030	0,8537
PAC 8 mg/L + Kuriflock 0,3 mg/L + 4 g CAP/ g COT	0,00030	0,9806

Verifica-se que nos ensaios com adição de polímero houve um aumento no valor do MFI indicando a presença de incrustações, evidenciada pelo aparecimento de uma curvatura na reta do gráfico, no final da filtração. Esta incrustação pode estar relacionada às cargas presentes no polímero aniônico, que podem coagular na superfície da membrana, ou mesmo interagir com a mesma, reduzindo assim a filtrabilidade do efluente.

Verifica-se ainda que a adição de carvão não favorece a filtrabilidade do efluente, fato este evidenciado pela sobreposição das curvas de decaimento das mesmas condições do físico-químico quando estas foram testadas com e sem a presença de CAP.

A remoção de COT do processo de clarificação foi de 17,5%, quando houve a adição de CAP a remoção de COT foi para 36%, assim conseguiu-se aumentar o ganho de remoção de COT, relacionado à adição do CAP, para 18,5%.



Visando aumentar a adsorção da matéria orgânica pelo carvão ativado, foram testadas outras quantidades de carvão no tratamento do efluente. Essas massas foram retiradas de uma relação dos resultados obtidos nos ensaios realizados para a obtenção das isotermas.

No ensaio escolhido como referência, adicionava-se 0,04 gramas de CAP em 250 mL de efluente e obteve-se uma redução de 50% do COT, isto resulta em uma relação da concentração de CAP adicionada ser 10 vezes o valor da concentração do COT presente no efluente bruto. Esta relação foi repetida nos testes a seguir. O quadro V.15 expõe os valores de turbidez, absorvância e COT encontrados e a Figura V.13 e Quadro V.16 as curvas de decaimento e valores de MFI, respectivamente.

**Quadro V.15: Resultados obtidos para os testes com relação maior de carvão/COT**

Amostra	Turbidez (NTU)		Absorvância		COT (mg/L)	
	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia	Pós Jar Test	Pós Filtro de areia
PAC 10 mg/l	5,50	0,34	0,349	0,303	18,71	16,61
PAC 10 mg/l + Kuriflock 0,3 mg/l	1,85	0,58	0,322	0,291	17,48	16,07
PAC 10 mg/l + Kuriflock 0,3 mg/l + 10 g CAP/ g COT	10,70	0,29	0,378	0,146	20,03	9,46
Efluente bruto	12,70		0,373		19,80	

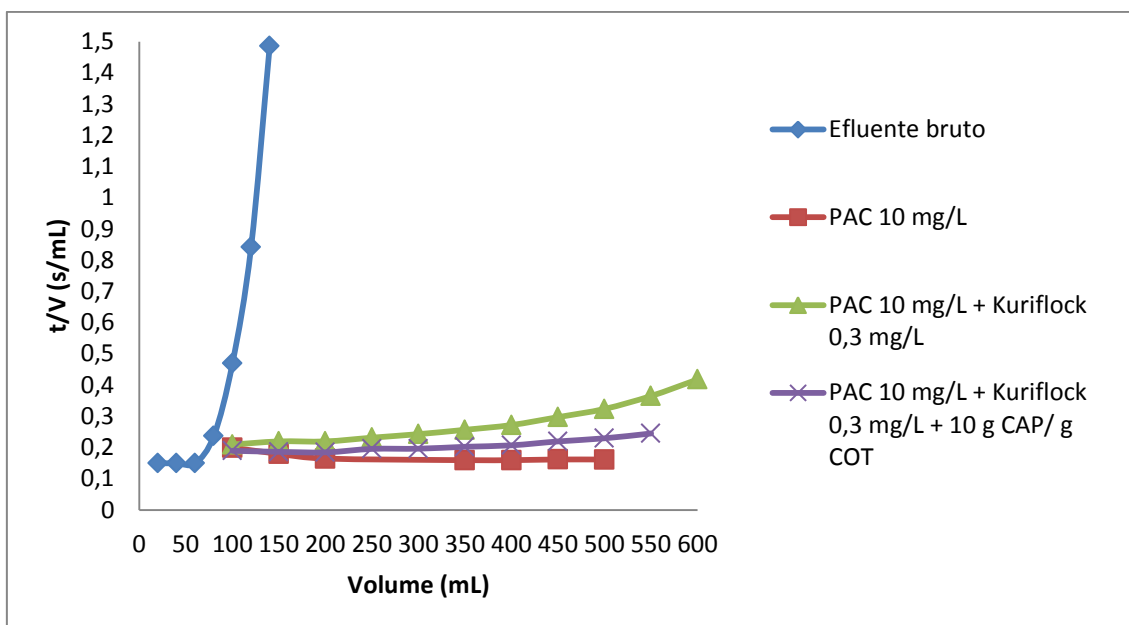


Figura V.13: Curvas de decaimento dos testes para avaliação da nova concentração de CAP.

Quadro V.16: Valores de MFI dos testes para avaliação da nova concentração de CAP

Amostra	MFI	R <sup>2</sup>
Efluente bruto	0,01020	0,7634
PAC 10 mg/l	-0,00008	0,6380
PAC 10 mg/l + Kuriflock 0,3 mg/l	0,00004	0,8880
PAC 10 mg/l + Kuriflock 0,3 mg/l + 10 g CAP/ g COT	0,00010	0,8730

A adição desta massa de carvão promoveu uma remoção de 52% do COT, enquanto o processo físico-químico removeu somente 18,8% do COT, aumentando o ganho na remoção relacionado a adição do CAP para 33,2%. Entretanto, não foi observada variação significativa no MFI da amostra. De qualquer maneira, verifica-se que todos os valores de MFI obtidos são muito baixos, indicando que o efluente tratado apresenta características favoráveis para tratamento por membranas. Observa-se, nas curvas de decaimento apresentadas na figura anterior, que para a amostra tratada apenas com o processo físico-químico com a adição de 10 mg/L de PAC e com adição de 0,3 mg/L de polímero (curva verde) há uma tendência a redução na vazão após a filtração de 500mL de efluente. Este fato pode estar associado ao acúmulo de polímero na superfície da membrana.

## Capítulo V - Conclusão

Dentro do escopo deste projeto, conclui-se que o pré-tratamento proposto para o tratamento do efluente, visando uma melhora na qualidade deste para posteriormente ser tratado em processos de eletrodialise reversa (presente em estações de tratamento de refinarias de petróleo), apresenta resultados bastante satisfatórios. Conseguiu-se uma redução de matéria orgânica em torno de 52% e uma remoção da turbidez em mais de 90%. Verificou-se uma melhora significativa da filtrabilidade, evidenciado pelos baixos valores de MFI obtidos.

Melhores resultados poderiam ter sido alcançados quanto à diminuição da matéria orgânica, pois como foi avaliado no trabalho o carvão utilizado não apresentou elevada capacidade adsorptiva para este efluente em estudo.

Em relação aos testes de microfiltração para analisar a possibilidade de ocorrer incrustações nas membranas, percebeu-se que em todos os testes mostrava-se que com o decorrer da filtração ocorreria à formação de incrustações (fouling) nas membranas. No entanto, as incrustações nas membranas não ocorrem devido à matéria orgânica residual presente no efluente, e sim pela adição do polímero aniônico Kuriflock utilizado durante o tratamento do efluente, que pode estar coagulando sobre as membranas. Além disso, este possui cargas que podem interagir com a superfície da membrana ocasionando fouling.

Baseado em tudo que foi analisado e discutido, conclui-se que há aplicabilidade para este sistema nas estações de tratamento terciário de efluentes visando o reuso em torres de resfriamento. No entanto, pode ser feito um estudo mais detalhado, buscando-se testar outros tipos de floculantes e carvões que possam melhorar ainda mais a eficiência do processo de tratamento proposto.

- **Sugestões para trabalhos futuros:**

Sugere-se que novos estudos sejam realizados com este efluente avaliando o tratamento deste frente a outros tipos de floculantes e carvões. Também se recomenda que verifique a interferência ou não do pH da amostra.

Como foi demonstrado por resultados ao trocar-se as bombonas, este efluente possui grande variabilidade de suas características que podem ocasionar mudanças nas respostas das tecnologias de tratamentos estudadas. Sendo assim, recomenda-se que haja um estudo contínuo das características deste efluente e que se utilizem amostras coletadas em diferentes épocas. Também se recomenda um estudo mais detalhado na caracterização deste

efluente, avaliando-se um número maior de parâmetros, como DQO, SDT, potencial Zeta, entre outros.

## Referências bibliográficas

- APHA - AWWA – WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- ARAÚJO, A. B. L. Tratamento do efluente da produção de biodiesel a partir do rejeito de óleo de soja. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – UFRJ, Rio de Janeiro.
- BANSAL, Roop Chand. GOYAL, Meenakshi. Activated carbon adsorption. Taylor & Francis Group, LLC. United States of America, 2005.
- BENEFIELD, Larry D.; JUDKINS, Joseph F.; WEAND, Barron L. Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1982
- COSTA, R. H. P. G.; NUVOLARI, A. et al. Reúso da água: conceitos, teorias e práticas. 1.ed. São Paulo: Blucher, 2007. 309 p.
- COUTO, J. M. S. Estudos de tratabilidade do efluente da indústria petroquímica com vistas ao reúso. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – UFRJ, Rio de Janeiro.
- ÇEÇEN, Ferhan; AKTAS, Özgür. *Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- DI BERNADO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água. Rio de Janeiro: Abes, 1993. 496 p. vol 1.
- FLÓREZ, J. M. C. Clarificación de aguas usando coagulantes polimerizados: caso Del hidroxiclорuro de aluminio. Medellín. 2010.

- 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 ao reúso*. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012
- HILSDORF, Sérgio. Tratamento Terciário Actiflo™Carb: Remoção De Orgânicos Solúveis Refratários. Disponível em [http://www.tratamentodeagua.com.br/R10/Biblioteca\\_Detalhe.aspx?codigo=1832](http://www.tratamentodeagua.com.br/R10/Biblioteca_Detalhe.aspx?codigo=1832). Acessado em maio 2015
- LIBÂNIO, M. Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água. São Paulo: Átomo, 2005.
- MACHADO, Bernardo José Farah. Reuso de efluentes em torres de resfriamento – estudo de caso: Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005
- MACHADO, Larisse Maria de Oliveira. Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Dissertação de Mestrado( Programa de Engenharia Ambiental) - Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013
- MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino do petróleo. 2001. 289 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – UFRJ, Rio de Janeiro.
- MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. Água na indústria: uso racional e reúso. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.
- MIRRE, R. C.; Recuperação e reúso de água na indústria de petróleo: Síntese de redes de transferência de massa. 2007. 215 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – UFRJ, Rio de Janeiro.

- OLIVEIRA, Daniela Roumão. Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. Dissertação de mestrado (Programas de pós-graduação de engenharia) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007
- PARK, C.; KIM, H.; HONG, S.; LEE, S.; CHOI, S-I. Evaluation of organic matter fouling potential by membrane fouling index. Water Science & Technology: Water Supply, v. 7, n. 5-6, p. 27-33, 2007.
- PETROBRAS. Relatório de sustentabilidade: Edição 2013. Disponível em: <  
<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-de-sustentabilidade/>>. Acessado em: 2 jun. 2015.
- PUPPI, I. C. et al. Planejamento de sistemas de abastecimento de água. UFPR, OPS, 1973.
- RAMALHO, R. S. Tratamiento de aguas residuales. Faculty of Science and Engineering Laval University, Quebec - Canada. Editorial Reverté S.A, 1983.
- RICHTER, C. A. Água: métodos e tecnologia de tratamento. 1.ed. São Paulo: Blucher, 2009.
- SANTOS FILHO, D. F. Tecnologia de tratamento de água. Rio de Janeiro: Almeida Neves, 1976.
- SANTOS, G. R. Estudo de clarificação de água de abastecimento público e otimização da estação de tratamento de água. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – UFRJ, Rio de Janeiro.

- SANTOS, R. V. G.; FLORES, R. O. Estudo de viabilidade econômica do emprego de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de petróleo. 2014. 70 f. Projeto final – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro.
- TOUMA, Silvia Lima. Testes acelerados em colunas de pequena escala: o uso de carvão ativado granular em projetos de reuso de efluentes de refinarias de petróleo. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013
- VEIGA, Andrea Azevedo. Estudo do efeito biocida do cloro e do peróxido de hidrogênio em sistemas de resfriamento com reuso de efluente como água de reposição. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010
- WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. Handbook of environmental engineering: Physicochemical Treatment Processes. New Jersey: Humana Press, 2005. vol 3.
- WEBER, Walter J. . Physicochemical process for water quality control. John Wiley & Sons, Inc., Canadá, 1972



**Anexo A:**

**- Tabela com os tempos e volumes para as curvas de decaimento do efluente bruto:**

V (mL)	Efluente antigo		Efluente novo	
	t (s)	t/V (s/mL)	t (s)	t/V (s/mL)
20	20	1,00	3	0,15
40	40	1,00	6	0,15
60	60	1,00	9	0,15
80	81	1,01	19	0,24
100	105	1,05	47	0,47
120	132	1,10	101	0,84
140	157	1,12	208	1,48

**- Tabela com os tempos e volumes para as curvas de decaimento do efluente tratado com PAC (nestes testes utilizou-se a bombona coletada em 02/12/2013):**

V (ml)	PAC 8 mg/l		PAC 10 mg/l		PAC 12 mg/l	
	t (s)	t/V	t (s)	t/V	t (s)	t/V
50	31	0,620	48	0,960	29	0,580
100	62	0,620	97	0,970	50	0,500
150	98	0,653	154	1,027	73	0,487
200	134	0,670	212	1,060	95	0,475
250	174	0,696	277	1,108	119	0,476
300	217	0,723	344	1,146	141	0,470
350	270	0,771	417	1,191	167	0,477
400	322	0,805	491	1,227	192	0,480
450	381	0,847	572	1,271	218	0,484
500	447	0,894	655	1,310	246	0,492

V (ml)	PAC 16 mg/l		PAC 20 mg/l		PAC 25 mg/l	
	t (s)	t/V	t (s)	t/V	t (s)	t/V
50	53	1,060	37	0,740	47	0,940
100	103	1,030	71	0,710	91	0,910
150	152	1,013	106	0,707	137	0,913
200	203	1,015	142	0,710	180	0,900
250	255	1,020	181	0,724	225	0,900
300	305	1,016	221	0,737	270	0,900
350	358	1,023	263	0,751	318	0,908
400	412	1,030	306	0,765	363	0,907
450	466	1,035	352	0,782	409	0,909

500	522	1,044	522	1,044	457	0,914
-----	-----	-------	-----	-------	-----	-------

- Tabela com os tempos e volumes para as curvas de decaimento do efluente tratado com PAC + Kuriflock (nestes testes utilizou-se a bombona coletada em 02/12/2013):

Kuriflock (mg/l)	PAC 8 mg/l					
	0,3		0,5		0,7	
	t (s)	t/V (s/ml)	t (s)	t/V (s/ml)	t (s)	t/V (s/ml)
V (ml)						
50	14	0,280	19	0,380	39	0,780
100	26	0,260	33	0,330	72	0,720
150	40	0,267	49	0,327	105	0,700
200	54	0,270	64	0,320	138	0,690
250	69	0,276	81	0,324	172	0,688
300	83	0,277	99	0,330	209	0,697
350	98	0,280	119	0,340	251	0,717
400	115	0,288	142	0,355	296	0,740
450	138	0,307	170	0,378	352	0,782
500	166	0,332	204	0,408	415	0,830

Kuriflock (mg/l)	PAC 10 mg/l					
	0,3		0,5		0,7	
	t (s)	t/V (s/ml)	t (s)	t/V (s/ml)	t (s)	t/V (s/ml)
V (ml)						
50	58	1,160	44	0,880	35	0,700
100	108	1,080	88	0,880	64	0,640
150	161	1,073	136	0,907	99	0,660
200	211	1,055	183	0,915	136	0,680
250	266	1,064	232	0,928	179	0,716
300	322	1,073	283	0,943	231	0,770
350	385	1,100	339	0,969	301	0,860
400	453	1,133	399	0,998	376	0,940
450	529	1,176	467	1,038	-	-
500	614	1,228	544	1,088	-	-

Kuriflock (mg/l)	PAC 12 mg/l					
	0,3		0,5		0,7	
V (ml)	t (s)	t/V (s/ml)	t (s)	t/V (s/ml)	t (s)	t/V (s/ml)
50	43	0,860	24	0,480	9	0,180
100	73	0,730	53	0,530	19	0,190
150	104	0,693	89	0,593	36	0,240
200	136	0,680	131	0,655	56	0,280
250	171	0,684	178	0,712	77	0,308
300	206	0,687	235	0,783	99	0,330
350	245	0,700	300	0,857	123	0,351
400	288	0,720	376	0,940	149	0,373
450	338	0,751	468	1,040	174	0,387
500	-	-	576	1,152	202	0,404