

II-481 – ENSAIO EM COLUNA RÁPIDA DE PEQUENA ESCALA COM CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Larisse Maria de Oliveira Machado⁽¹⁾

Engenheira Ambiental – UFT. Mestra em Engenharia Ambiental – Escola Politécnica/UFRJ.

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo

Engenheira Química – UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ. Professor Adjunto do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química/UFRJ.

Lídia Yokoyama

Engenheira Química – UFPA. Mestre em Engenharia Metalúrgica – PUC/RJ. Doutora em Química – PUC/RJ. Professor Adjunto do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química/UFRJ.

Priscilla Lopes Florido

Engenheira Química – UERJ, Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos – PUC-Rio e doutora pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ (2011). Consultora Petrobras.

Kleby Soares do Nascimento

Aluno do curso de graduação em Engenharia Química – Escola de Química/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Rio de Janeiro - Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia - Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes, Bloco I, sala I-124 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - e-mail: englarisse@poli.ufrj.br.

RESUMO

O processo de refino de petróleo demanda uma elevada quantidade de água em quase todos os processos. O uso de variados tipos de solventes aliado a alta utilização da água geram efluentes com uma vasta diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos que podem ser recalcitrantes e tornam-se residuais do tratamento secundário. Efluentes com alto teor de matéria orgânica se lançados em corpos hídricos sem tratamento geram impactos ambientais. A adsorção em carvão ativado pode ser utilizada como alternativa para remoção desses compostos de difícil degradação. A capacidade de adsorção do carvão ativado foi medida em batelada através das isotermas de adsorção e de forma contínua utilizando coluna rápida de pequena escala que resultam nas curvas de ruptura. Para o carvão virgem foi encontrada uma capacidade de adsorção de 35,61 mg COT/g CAG. O carvão regenerado a 0,5% de NaOH a 80°C apresentou uma capacidade de 20,74 mg COT/g CAG superior a do carvão saturado com 4,68 mg COT/g CAG.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão Ativado Granular, Carbono Orgânico Total, Curva de Ruptura.

INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é a principal fonte de energia do mundo moderno. Em seu estado bruto, o petróleo apresenta poucos usos e para ser potencialmente utilizado necessita de uma série de beneficiamentos realizados nas refinarias. O refino do petróleo engloba múltiplas etapas físicas e químicas de separação e fracionamento do óleo bruto e obtém além da gasolina outros derivados como, por exemplo, o gás natural, GLP, solventes, óleos lubrificantes, óleo diesel e combustível de aviação (MARIANO, 2001; PEDROSO, 2002).

O processo de refino do petróleo utiliza grandes quantidades de água, e segundo Alva-Argáez; Kokossis e Smith (2007) são gastos em média 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru. Essa vasta utilização da água na refinaria aliada a utilização de diversos tipos de solventes geram efluentes que apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos. Compostos orgânicos residuais não biodegradáveis podem ainda permanecer no efluente mesmo após o tratamento secundário, especialmente os hidrocarbonetos solúveis de difícil degradação biológica.

O lançamento contínuo de efluentes com alto teor de matéria orgânica em corpos d'água pode causar a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido na água e consequentemente gerar a morte de peixes e demais seres vivos.

A tecnologia de adsorção em filtro de carvão ativado desponta como uma alternativa na remoção de matéria orgânica recalcitrante atuando na remoção dos compostos orgânicos dissolvidos e o processo de remoção se dá pela adsorção do poluente na superfície dos poros do carvão ativado. O carvão ativado granular (CAG) é amplamente utilizado como adsorvente devido a sua elevada área superficial e estrutura porosa, podendo assim, adsorver gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (MATSON e MARK, 1971).

A capacidade teórica de adsorção do carvão para um contaminante específico pode ser determinada pelo cálculo da sua isoterma de adsorção nos testes em batelada. O teste em coluna rápida de pequena escala – *rapid small-scale column test* (RSSCT) – tem sido utilizado para avaliar a adsorção em carvão ativado granular (CAG) dos poluentes solúveis em água. Esta prática pode ser utilizada para estimar as capacidades operacionais dos carvões ativados granular virgem e reativados. Uma forma direta de quantificar a matéria carbonácea é determinar o carbono orgânico total (COT) presente no efluente.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo realizar o ensaio em coluna rápida de pequena escala para determinar a remoção do carbono orgânico total presente no efluente de refinaria utilizando os carvões virgem, saturado e os regenerados com soluções de 0,5% de NaOH em temperaturas de 25°C, 50 °C e 80C.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado neste trabalho é proveniente da refinaria de petróleo. A amostra de efluente foi coletada após o tratamento biológico em sistema biodisco e posteriormente passou por uma filtração em membrana de ultrafiltração visando a remoção de sólidos suspensos e coloidais.

O carvão ativado granular em estudo foi o Brascarbo Hidroactiv HC 900 (8x30) feito da casca de côco. Os ensaios das isotermas de adsorção foram realizados em temperatura ambiente utilizando o carvão virgem, saturado e os regenerados em pó na granulometria de 325 Mesh conforme a ASTM 3860-98. A isoterma de Freundlich foi utilizada para interpretação dos dados.

As amostras de carvão ativado utilizadas foram moídas, peneiradas e lavadas com água deionizada para remover as partículas finas agregadas ao carvão moído. Em seguida, o carvão foi colocado na estufa e seco a 80°C por 16 horas e em seguida, a 100°C durante 4 horas. Os ensaios de adsorção foram realizados em coluna rápida de pequena escala com os carvões virgem, saturado e com os regenerados com solução de 0,5% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C. Este método de ensaio que avalia a adsorção de poluentes solúveis em carvão ativado granular (CAG) foi realizado de acordo com a metodologia adaptada da norma ASTM 6586 – 03.

Na Figura 1 pode-se observar o esquema do funcionamento do sistema de micro coluna de adsorção. A coluna possui diâmetro de 5,9 mm, altura de 0,1 m e preenchida com carvão ativado com granulometria de 60x80 mesh. O tempo de contato na coluna ($EBCT_{sc}$) foi de 1,68 min utilizando uma carga hidráulica de 3,59 m/h.

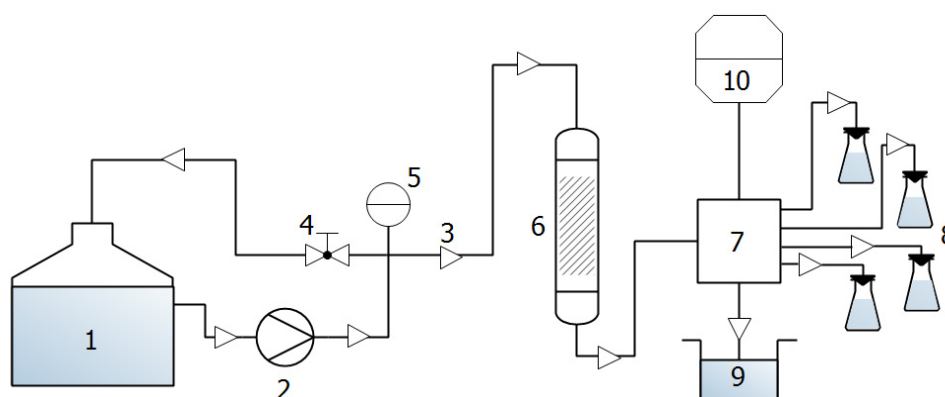


Figura 1: Sistema de adsorção em coluna rápida de pequena escala utilizando carvão ativado.

O efluente armazenado no reservatório (1) foi levado para a coluna de carvão ativado (6) por meio da bomba (2) com vazão de 1,7 mL/min. Após o tratamento na coluna, o efluente foi direcionado para o coletor automático (7) que distribuía as amostras em diversos erlenmeyers (8) de acordo com o programa estabelecido

no computador (10). Para diminuir a vazão da bomba foi necessário utilizar um *bypass* (4) para dividir a corrente de efluente sendo que uma parte (3) seguia para a coluna e a outra retornava para o reservatório de efluente. Todas as amostras coletadas foram caracterizadas quanto ao carbono orgânico total (COT) e a absorvância em UV 254 nm.

Para o cálculo do balanço de massa de cada coluna de adsorção foi utilizado o programa OriginPro versão 8.6 aplicando-se a linha de tendência função sigmoidal do tipo logística. A partir da integral da função sigmoidal foi possível calcular a área acima da curva de ruptura e as variáveis necessárias para determinar o volume de efluente tratado e o COT adsorvido.

RESULTADOS

O efluente estudado foi caracterizado através dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Turbidez, Absorvância a 254nm (UV) e pH. Tais análises foram realizadas em triplicata e a média aritmética de cada parâmetro é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do efluente de saturação do carvão ativado granular (CAG).

<i>Parâmetros</i>	<i>Efluente</i>
COT (mg/L)	15,4
DQO (mg/L)	71,5
Absorvância	0,32
Turbidez (NTU)	0,47
Amônia [N-NH₃] (mg/L)	5,97
Fenóis Totais (mg/L)	1,72

Os gráficos das isotermas de adsorção dos carvões virgem, saturado e dos regenerados com solução de 0,5% de hidróxido de sódio a 25°C, 50°C e 80°C, apresentados na Figura 1, expressam os resultados em termos de COT removido por unidade de massa de carvão (X/M) em função da concentração de COT na fase líquida em equilíbrio (Ce).

A capacidade de adsorção do carvão virgem encontrada, segundo isoterma de Freundlich foi de 713 mg COT/g carvão. O carvão saturado apresentou o menor valor da constante, $k=0,0063$, se comparada com a do virgem $k=10,13$ e sua capacidade de adsorção foi considerada baixa com 76 mg COT/g carvão, visto que este carvão já está com poucos sítios ativos de adsorção.

A capacidade de adsorção dos carvões regenerados com 0,5% de NaOH aumentou à medida que a temperatura de regeneração foi elevada, sendo que o carvão regenerado a 25°C obteve a menor capacidade de adsorção com 54 mg COT/ g carvão. Pode-se notar que essa capacidade é inferior à capacidade de adsorção do carvão saturado.

Os demais carvões regenerados nas temperaturas de 50°C e 80°C obtiveram capacidades de adsorção favoráveis, em relação ao carvão saturado, com 81 mg COT/ g carvão e 112 mg COT/ g carvão, respectivamente.

O aumento da temperatura de regeneração do carvão de 25°C para 50°C e depois para 80°C contribuiu para a diminuição do valor da constante k , passando de 0,92, para 0,29 e 0,17, respectivamente. Nota-se que a temperatura de regeneração do carvão a 80°C aproximou a isoterma do carvão regenerado à isoterma do carvão virgem. A constante n manteve-se estável para os carvões regenerados mesmo com a mudança da temperatura.

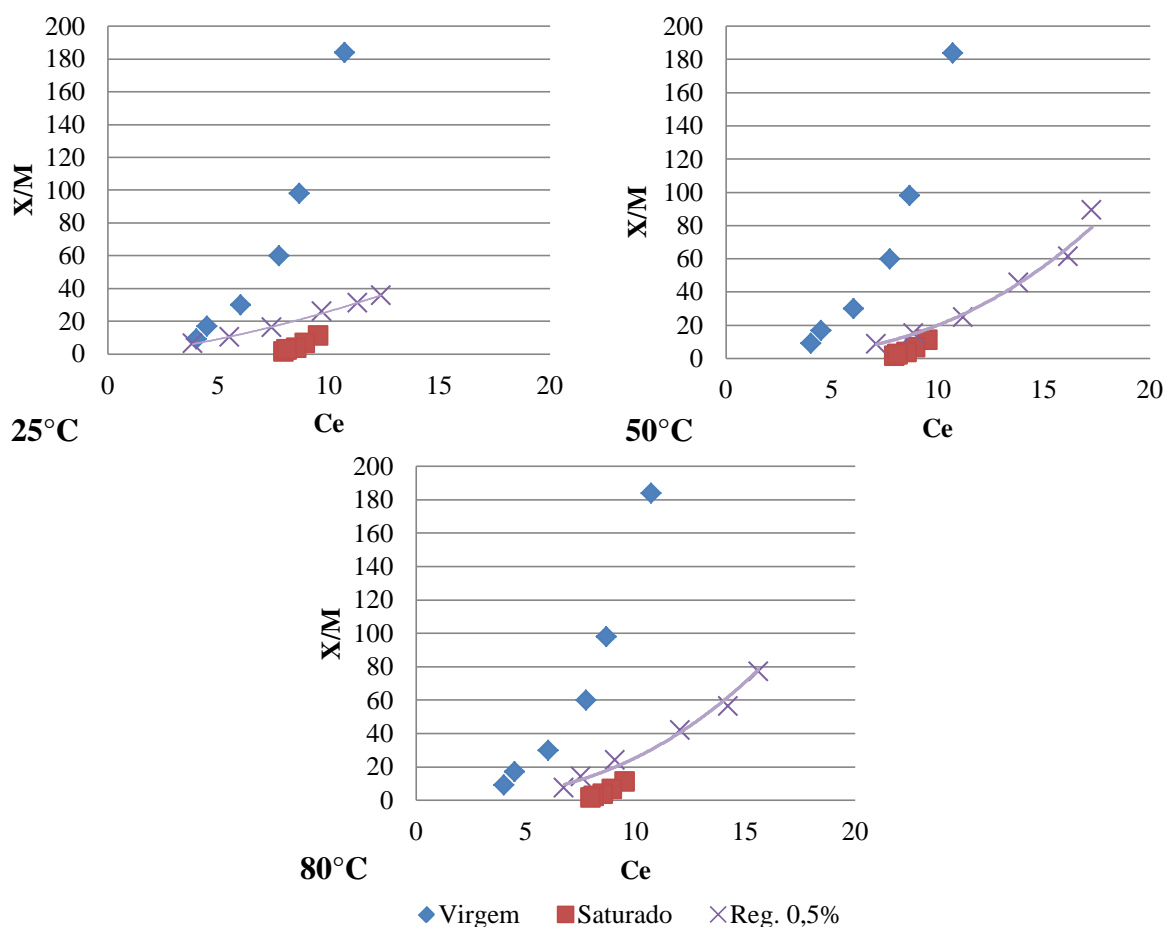


Figura 2: Isotermas de adsorção dos carvões virgem, saturado e dos regenerados com solução de 0,5% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.

As constantes k e n podem ser utilizadas para inferir sobre a natureza do carvão e do adsorvato e, quando seus valores apresentam-se elevados indicam adsorção elevada, assim como baixos valores indicam baixa adsorção. Normalmente, essas constantes diminuem com o aumento da complexidade do efluente (ECKENFELDER, 1980). O efluente de refinaria de petróleo normalmente possui compostos orgânicos recalcitrantes como, por exemplo, os hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos. Essa complexidade do efluente em estudo pode interferir na adsorção do carvão o que justificaria os baixos valores de k e n encontradas pelas isotermas.

As curvas de ruptura do carbono orgânico total e da absorvância a 254nm dos carvões virgem e saturado, obtidas nos ensaios em coluna rápida, estão apresentadas na Figura 3.

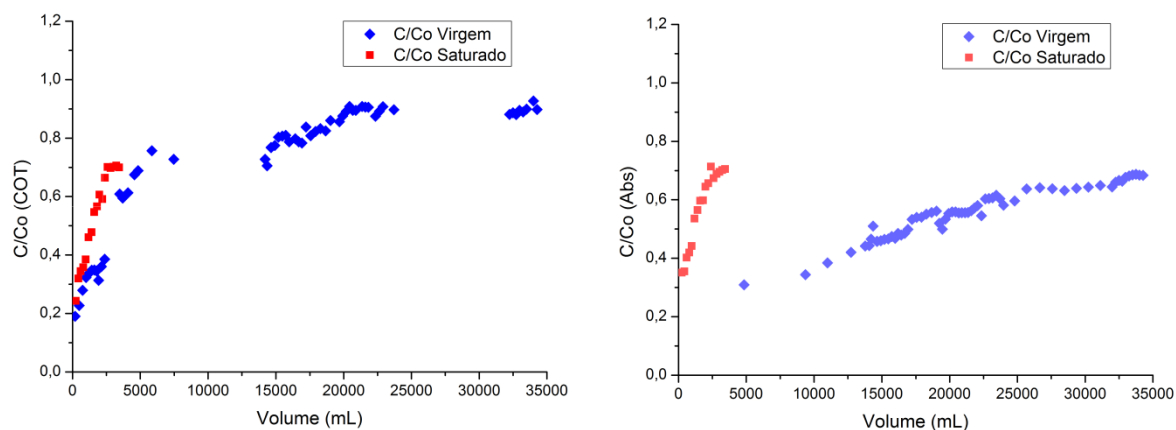


Figura 3: Curva de ruptura em coluna rápida de pequena escala.

Os carvões ativados geralmente apresentam grandes capacidades de adsorção e para atingir o valor de saturação total de 100% ou seja, $C/C_0=1$, seria necessário um tempo longo. Por isso, as curvas de ruptura foram obtidas até que a concentração do efluente de saída da coluna atingisse 70% da concentração inicial ($C/C_0 = 0,7$).

Após 103 horas de ensaio da curva de COT o carvão virgem atingiu a saturação e obteve um volume de efluente tratado de 5.243 mL e uma massa de 65,06 mg de COT adsorvido. Já para a curva de absorvância UV a 254nm, a saturação ocorreu após 223 horas de operação da coluna e tratando 8.439 mL de efluente.

Já o carvão saturado atingiu a saturação em apenas 23 horas de operação da coluna e obteve apenas 8,8 mg de COT adsorvido em relação ao carvão virgem após tratar 709 mL de efluente. A capacidade de adsorção do carvão virgem e do saturado foi de 35,61 mg COT/g CAG e 4,68 mg COT/g CAG, respectivamente.

A figura 4 apresenta as curvas de ruptura de COT e absorvância UV a 254nm dos carvões regenerados com solução de 0,5% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.

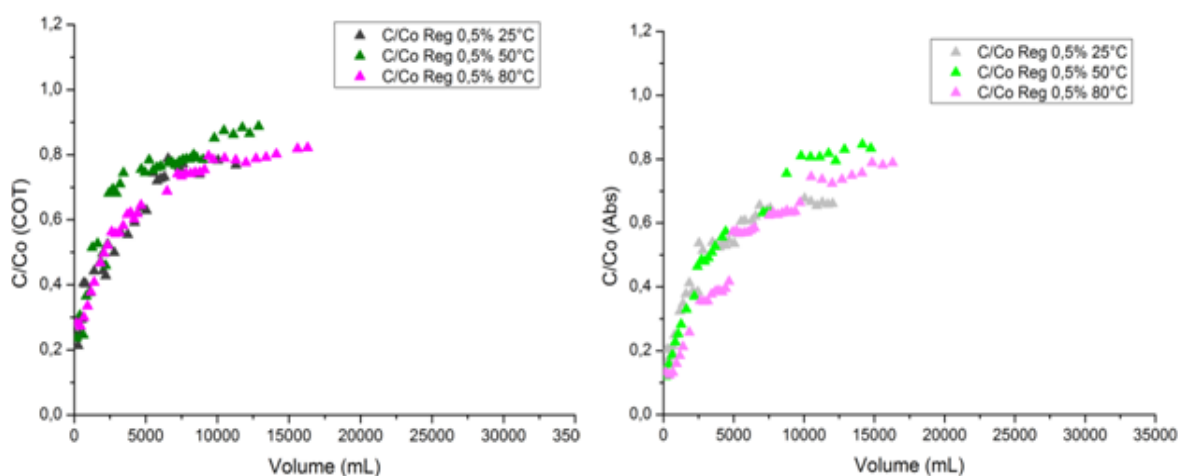


Figura 4: Curva de ruptura em coluna rápida de pequena escala.

Na curva de ruptura de COT, os volumes de efluente tratado dos carvões regenerados com 0,5% de NaOH correspondente a 1.653 mL, 1.910 mL e 2.323 mL aumentaram à medida que a temperatura da solução regenerante foi elevada em 25°C, 50°C e 80°C, respectivamente.

A quantidade de COT adsorvido pelos carvões regenerados a 25°C, 50°C e 80°C foram de 24,10, 27,85 e 37,75 mg COT, respectivamente. A capacidade de adsorção dos carvões regenerados foram respectivamente 13,02, 15,02 e 20,74 mg COT/g CAG. Observa-se que os carvões regenerados com soluções de mesma concentração, porém com temperaturas mais elevadas pode remover maior massa de carbono orgânico do efluente.

A massa de COT adsorvido assim como a capacidade de adsorção dos carvões regenerados foram superiores ao carvão saturado, demonstrando que a regeneração de carvão saturado granular com NaOH pode ser uma alternativa para o tratamento de

Nota-se que para todos os tipos de carvão as curvas de ruptura da absorvância levaram um tempo maior para atingir a saturação e, isso pode estar ocorrendo devido a elevada adsorção de compostos aromáticos.

A determinação da absorvância a 254 nm tem por base a capacidade da matéria orgânica de absorver a luz neste comprimento de onda correspondendo principalmente aos compostos aromáticos. Caso haja uma alteração na composição do efluente essa mudança pode ser detectada pela absorvância em luz UV (PENITSKY, 2003).

CONCLUSÕES

O carvão regenerado com hidróxido de sódio mostrou ser uma alternativa para a recuperação do carvão saturado Hidroactiv HC 900, visto que sua capacidade de adsorção recuperada demonstrou melhor remoção de COT que a do carvão saturado.

Os ensaios de isotermas de adsorção bem como as curvas de rupturas dos carvões regenerados mostraram que o carvão regenerado com concentração de 0,5% de NaOH em temperatura de 80°C obteve uma re-adsorção de COT de 58% enquanto o saturado apenas adsorveu 13,5% em relação ao carvão virgem.

Os ensaios para determinação das curvas de ruptura indicam a evolução da adsorção em carvão ativado, onde o carvão saturado atinge 70% da sua saturação em apenas 23 horas, diferente do carvão regenerado a 80°C, que levou um pouco mais de tempo, 51 horas, e principalmente do virgem que demorou 103 horas.

A adsorção em carvão ativado mostra-se uma tecnologia altamente adequada para remoção de compostos de difícil degradação que não são removidos pelo tratamento biológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, n. 1, p. 33-46, 2007.
2. ECKENFELDER, W. W., *Principles of Water Quality Management*. 1 ed. Boston, USA, CBI Publishing Company Inc. 1980.
3. MARIANO, JACQUELINE BARBOZA. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Dissertação (Mestrado) em Planejamento Energético, COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. 216 p.
4. MATSON, P., MARK, H.B. *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*. Marcel Dekker, New York. 1971.
5. PEDROSO, M. F. M., BARBOSA, E. M., CORSEUIL, H. X., SCHENEIDER, M. R. e LINHARES, M. M. *Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo*. Centro de Recursos Ambientais, Salvador, 2002.
6. PENITSKY, D. J. *Proceedings, Technology Transfer Conference*. Universidade de Calgary, Alberta, Canadá, 2003.