



II-054 - AVALIAÇÃO DA INTRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA PETRÓLEO

Juacyara Carbonelli Campos ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Química/UFRJ.

Doutora em Engenharia Química/Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química- UFRJ

Lídia Yokoyama

Mestrado em Engenharia Metalúrgica - PUC-RJ

Doutorado em Química (Química Analítica Inorgânica)- PUC-RJ

Professora Adjunta do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

Vânia Maria Junqueira Santiago

Engenheira Química com especialização em Engenharia Ambiental pelo IHE, Holanda.

Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais - CENPES Engenheira Química com especialização em Engenharia Ambiental pelo IHE, Holanda, atuando há 27 anos na área de tratamento de efluentes hídricos do Centro de Pesquisas da PETROBRAS- RJ, coordenadora do projeto de Reuso de Efluentes. (PETROBRAS)

Alexandre Ornellas do Valle

Engenheiro Químico pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

André Lopes de Souza

Graduando em Químico Industrial pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Processos Inorgânicos. Escola de Química - UFRJ. Centro de Tecnologia - Bloco E - sala E 206 Ilha do Fundão - CEP 21949-900. Tel. (21) 2562-7640. Fax. (21) 2562-7596 e-mail. juacyara@eq.ufrj.br.

RESUMO

O processamento de refino de petróleo gera efluente contendo substâncias que conferem toxicidade, como hidrocarbonetos de alta massa molecular que apresentam toxidez ou são recalcitrantes à degradação biológica. O presente trabalho estudou a introdução de carvão ativado em pó (CAP) no sistema de lodo ativado utilizado no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. O processo foi conduzido em biorreatores contínuos, com capacidade de 2L – um para monitorar o desempenho do sistema de lodo ativado sem adição de CAP e outro para monitorar o desempenho do tratamento biológico com adição de CAP. A degradação da matéria orgânica através do sistema de lodo ativado associado à adsorção física com a adição de CAP promoveu a redução dos valores de DQO em torno de 90% com aumento de eficiência de remoção em torno de 12% quando comparado com o sistema sem CAP. O efeito sinérgico entre CAP e o sistema biológico promoveu o aumento de 12% na biodegradabilidade do efluente tratado com adição de CAP, medido pela razão DBO₅/DQO e um aumento de 7% no teor de carbono orgânico total removido que, por hipótese, pode corresponder à porção da matéria orgânica persistente que não é degradada pelo sistema biológico sem CAP.

PALAVRAS-CHAVE: Reúso de Efluentes, carvão ativado em pó, lodos ativados . Químico.

INTRODUÇÃO

A água é um elemento vital para a humanidade e possui a sua disponibilidade limitada. Segundo números da UNESCO, 97% da água disponível no mundo é salgada e apenas 3% correspondem à água doce. Desses 3% apenas 1% está disponível em rios, lagos e aquíferos. É esse mesmo 1% que sofre ação das atividades humanas. Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos eficientes de tratamento de efluentes industriais.

A proposta de reúso da água é uma alternativa para minimizar o consumo dos recursos hídricos e a degradação ambiental, além de ser economicamente vantajoso devido ao alto custo do abastecimento de água. A presença de compostos orgânicos e sais dissolvidos são identificados como parâmetro crítico e limitante para o reúso da água.



O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, a nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em uma operação um pouco mais sofisticada e em maiores consumos de energia elétrica (VON SPERLING, 1997).

O objetivo do processo de lodos ativados é remover a matéria orgânica solúvel e em suspensão presente nos efluentes e converter esse material em flocos microbianos para enfim, serem separados da mistura pelo método gravitacional. Diferentes modificações ou variantes neste processo tem sido desenvolvido desde o experimento original de Arden e Lockett em 1914 (ECKENFELDER, 1989).

A adsorção com carvão ativado é freqüentemente empregada para a remoção de constituintes orgânicos de efluentes. Suas principais aplicações incluem a remoção de substâncias não-biodegradáveis tais como compostos que produzem cor e pesticidas, a redução de constituintes orgânicos específicos, como fenóis, e compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente pequenas na corrente residual.

Maes et al (2005) estudaram a remoção de dioxinas e PCB (bifenilas policloradas) de óleos de peixes pela utilização de carvão ativado. Após o tratamento do óleo contaminado utilizando 0,5% de carvão ativado, foi removido um teor acima de 80% de PCB. Aghamohammadi et al (2007) avaliaram a aplicação de carvão ativado em pó (CAP) no processo de lodo ativado conduzido em processo semi-aeróbico e constataram altos teores de remoção de DQO, cor e nitrogênio amoniacal.

De uma forma geral, as plantas de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo compreendem as etapas de remoção de óleo por separadores de água e óleo e tratamento secundário com processo biológico – lagoas aeradas, lodo ativado ou reatores de biomassa fixa. Em geral, após o tratamento biológico o efluente apresenta uma composição adequada para descarte, atendendo à legislação ambiental. Há casos em que após as etapas de tratamento os efluentes ainda apresentam compostos orgânicos recalcitrantes à degradação biológica, tais como os hidrocarbonetos de alta massa molecular, hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos dissolvidos.

Portanto, para o reúso do efluente tratado, seja no sistema de refrigeração (principal consumo de água em uma refinaria de petróleo) ou em outra etapa do processo de refino, se faz necessário o polimento do efluente tratado para a remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes. Existem algumas alternativas utilizadas para esse fim, tais como a utilização de CAP, processos com membranas, troca iônica e oxidação química. Um dos fatores que determina o tipo de processo de polimento a ser aplicado é o seu custo relativo.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de carvão ativado em pó (CAP) na etapa de tratamento biológico, na degradação de matéria orgânica biodegradável. Associado a isso, espera-se obter melhoria na estabilidade do processo, que pode ser vantajoso para o tratamento de um efluente complexo e de características variáveis, como no caso de um efluente de refinaria de petróleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente de Refinaria

No presente trabalho, o efluente em estudo foi proveniente de uma refinaria de petróleo e foi coletado após a etapa de tratamento físico-químico e antes da etapa de tratamento biológico (na entrada das lagoas aeradas). As amostras foram acondicionadas em geladeira até seu uso em temperatura de 4 °C (APHA, 2005). As características do efluente de refinaria estudado são apresentadas na Tabela 1. Observa-se que o valor da DQO é variável, por se tratar de um efluente gerado por várias etapas do processo de refino do petróleo.

**Tabela 1. Ensaios de caracterização do efluente de refinaria de petróleo.**

| Ensaios | Amostras | | | |
|---------------------------------------|----------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| pH | 6,4 | 7,9 | 8,5 | 9,3 |
| Cloreto (mg/L) | 110 | 100 | 99 | 115 |
| DQO (mg/L) | 280 | 290 | 380 | 360 |
| N-NH ₄ ⁺ (mg/L) | 2,8 | 3,5 | 2,6 | 3,5 |
| Óleos e Graxas* (mg/L) | 11 | - | 11 | - |

* limite de detecção: 10 ppm

Experimentos

Foram avaliados dois biorreatores com o objetivo de avaliar a influência da adição de CAP no tratamento biológico. No primeiro, foi avaliado o desempenho do sistema de lodo ativado sem adição de CAP e no segundo, o desempenho do tratamento biológico auxiliado com adição de CAP.

Foram utilizados biorreatores com capacidade de 2L e operados sob o regime contínuo com o Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) de 8 horas, similar ao utilizado na ETE da refinaria. O desenho do reator seguiu modelo descrito em Eckenfelder (1989). Utilizou-se lodo ativado em concentração adequada para fornecer SST de 5.000mg/L, o CAP na concentração de 2g/L e a vazão de alimentação dos biorreatores foi mantida na faixa de 4,0mL/min, condições pré-determinadas em trabalhos anteriores (VALLE, 2008). A aeração e a agitação do conteúdo do reator foram realizadas por borbulhamento de ar utilizando compressores de aquário de 2,5 W.

Em ambos os biorreatores foram monitorados tanto a remoção da matéria orgânica no efluente tratado, quanto os demais parâmetros de controle operacional do sistema de lodo ativado.

Métodos Analíticos

Para avaliar a remoção da matéria orgânica nos biorreatores as análises foram realizadas no efluente antes e após o tratamento biológico. Foram avaliados os principais indicadores globais de poluição: DQO (Demanda Química de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total). As análises de DQO foram realizadas pelo método espectrofotométrico das amostras digeridas com solução de dicromato de potássio. A DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e a análise de compostos orgânicos pelo método espectrofotométrico em 254 nm seguiram o método descrito em AWWA (APHA, 2005). As análises de COT foram realizadas em analisador de COT Shimadzu modelo 500 A, com filtração prévia em membrana 0,45 mm Millipore. O teor de nitrogênio amoniacal foi determinado através de medidas potenciométricas usando eletrodo de íon seletivo. O pH foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando eletrodo de Ag/AgCl.

Foram avaliados ainda o teor de óleos e graxas que seguiram os procedimentos descritos em AWWA (APHA, 2005), além das análises de toxicidade aguda em relação a *Danio rerio*, que seguiu a metodologia descrita em ABNT (2004), com adaptações. O ensaio consiste na exposição de peixes a diferentes diluições da amostra, num sistema estático por um período de 48 horas e foram realizados com amostras do efluente bruto e do efluente tratado nos biorreatores operados com e sem CAP e os resultados foram expressos em termos de percentagem de organismos afetados em 24 e 48 h e o respectivo grau de toxicidade.

A determinação de SST e SSV (Sólidos Suspensos Totais e Voláteis), o IVL (Índice Volumétrico do Lodo), a turbidez, a razão A/M (Alimento/Microrganismo) e a TCO (Taxa de Consumo de Oxigênio) seguiram os métodos descritos pela AWWA (APHA, 1998). A TCO foi baseada na determinação do oxigênio dissolvido a cada 30 segundos, utilizando o oxímetro WTW, mantendo-se a amostra agitada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros de Qualidade do Efluente Tratado

O resultado da verificação do teor de matéria orgânica através da análise da DQO pode ser visto na Figura 1. Observou-se que o biorreator adicionado de CAP atingiu uma redução de DQO em torno

de 90%, permanecendo estável nessa faixa de remoção quando comparado com o biorreator sem adição de CAP. Esse resultado pode ser um indicativo de que o sistema biológico se apresentou mais estável na remoção da DQO quando auxiliado com adição de CAP. Após o tratamento biológico, ambos os biorreatores apresentaram valores de DQO residual abaixo do limite de descarte determinado pela legislação estadual (250mg/L – FEEMA), como mostra a Figura 2.

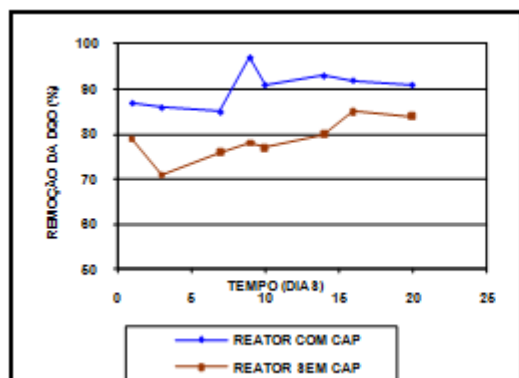


Figura 1. Perfil da remoção da DQO nos biorreatores em função do tempo.

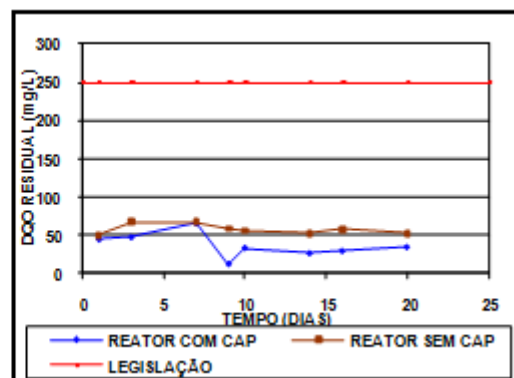


Figura 2. Perfil da DQO residual nos biorreatores em função do tempo.

A avaliação de Carbono Orgânico Total (COT) realizada nos biorreatores é apresentada na Figura 3. O sistema biológico adicionado de CAP apresentou um aumento predominante no teor de remoção de COT, atingindo valor máximo superior a 80%. O sistema biológico com CAP removeu em média 77% do COT contra 70% removidos pelo sistema biológico sem CAP – aumento efetivo de 7% de remoção de compostos orgânicos.

Com o objetivo de complementar a avaliação de remoção do carbono orgânico presente nas amostras de efluente tratado, foi monitorado o teor de compostos orgânicos remanescentes ao tratamento biológico através da espectrometria na região do ultravioleta, com a seleção do comprimento de onda em 254 nm – faixa específica de absorção de compostos orgânicos.

De acordo com a Figura 4, observa-se que o sistema biológico com CAP apresentou maior remoção percentual de compostos orgânicos do que o sistema sem CAP, alcançando valor médio de remoção de 81% que representa um aumento de 5% em relação à remoção alcançada com o sistema sem CAP. Este resultado é consistente com a remoção do teor de COT observada no sistema com CAP. É notável que o reator auxiliado com CAP manteve uma remoção relativa superior ao reator sem CAP durante a maior parte do tempo de operação.

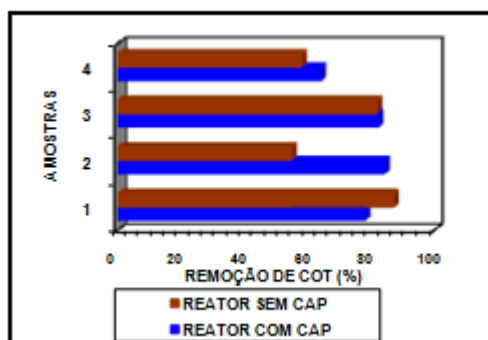


Figura 3. Avaliação da remoção percentual de COT nos biorreatores.

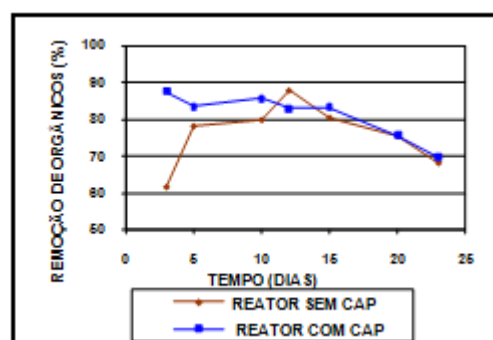


Figura 4. Avaliação do percentual de remoção de compostos orgânicos em 254 nm.



A avaliação da remoção de óleos e graxas em ambos os reatores se fez necessário pelo fato do efluente em estudo ser proveniente de refinaria de petróleo, que gera uma quantidade considerável de óleo e graxa nas diversas etapas do processo de refino. O teor de óleos e graxas no efluente, antes da etapa de tratamento biológico (com e sem CAP), constatou que o efluente já apresentava um teor muito pequeno, quase no limite de detecção analítico, como pode ser visto na Tabela 2. Esse baixo teor é coerente, uma vez que o efluente em estudo foi coletado após as etapas de tratamento primário físico-químico para a remoção de óleo livre com uso de separadores gravimétricos do tipo API.

Tabela 2. Remoção de óleos e graxas nos biorreatores.

| Biorreator | Amostra de efluente | Teor de óleos e graxas (mg/L) |
|------------|----------------------|-------------------------------|
| Sem CAP | Bruto ¹ | 11 |
| | Tratado ² | < 10 |
| Com CAP | Bruto | 11 |
| | Tratado | < 10 |

¹ Efluente antes do tratamento biológico; ² Efluente após o tratamento biológico.

A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de toxicidade aguda com peixes *Danio rerio*, estimado pelo valor de CL₅₀(%), que é a concentração letal de contaminantes para 50% dos organismos testados. Observa-se que os biorreatores com e sem CAP apresentaram resultados similares para os efluentes bio-tratados, não apresentando efeito agudo para *Danio rerio*.

Tabela 3. Ensaios de toxicidade aguda com *Danio rerio* para ambos os biorreatores.

| Biorreator | Amostra de efluente | Toxicidade Aguda (CL ₅₀ (%); 48h) | Padrão de descarte FEEMA ³ (CL ₅₀ (%); 48h) |
|------------|----------------------|--|---|
| Sem CAP | Bruto ¹ | 35,33 | ≤ 8 |
| | Tratado ² | Não apresentou | |
| Com CAP | Bruto | 35,33 | ≤ 8 |
| | Tratado | Não apresentou | |

¹ Efluente antes do tratamento biológico; ² Efluente após o tratamento biológico. ³ Órgão ambiental estadual.

Parâmetros de Controle Operacional dos Biorreatores

O crescimento do lodo ativado nos reatores com e sem CAP foi monitorado com as medidas de SST e SSV durante o período operacional, como mostra a Figura 5. Observa-se que a adição de CAP pode ser o responsável pelo ligeiro aumento dos valores de SST e SSV.

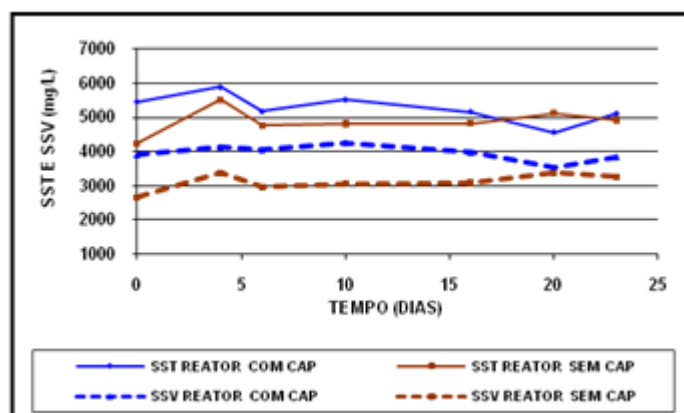


Figura 5. Determinação de SST e SSV nos biorreatores durante o período de operação.

A relação SSV/SST também foi avaliada e o resultado é apresentado na Figura 6. Ambos os reatores apresentaram valores da razão SSV/SST dentro da faixa ideal de operação para a modalidade de aeração prolongada (0,60 – 0,75). De acordo com Von Sperling (1997), a relação entre SSV e SST é função da idade

do lodo, de forma que elevadas idades do lodo implicam em maiores remoções da fração orgânica, fato observado no reator com adição de CAP.

A Figura 7 mostra a relação A/M (alimento/microrganismo) que foi determinada para ambos os reatores. Ainda segundo Von Sperling (1997), este parâmetro varia de acordo com a idade do lodo e a faixa ideal encontra-se entre 0,08 e 0,15 kgDQO/kgSSV.d para sistemas de aeração prolongada. As flutuações observadas neste parâmetro podem estar associadas à carga variada de alimentação dos biorreatores e à oscilação dos valores de SSV.

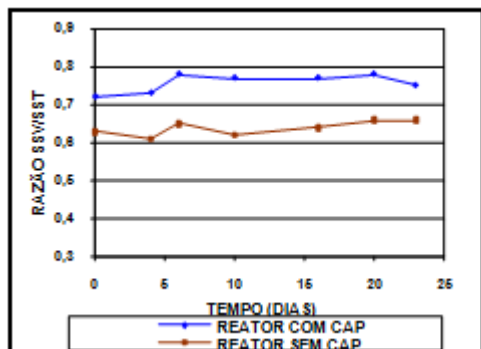


Figura 6. Relação SSV/SST para os biorreatores.

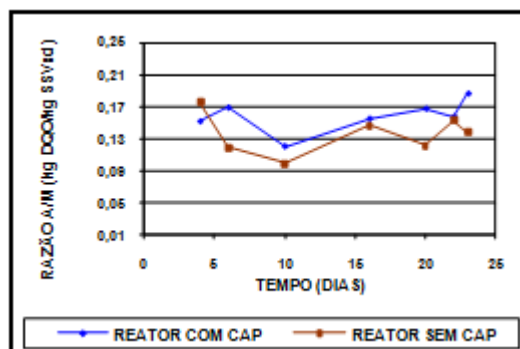


Figura 7. Relação A/M para os biorreatores.

A Figura 8 apresenta os resultados para o ensaio de TCO, que representa a taxa na qual o oxigênio é utilizado pelos microrganismos atuantes no processo e indica o nível da atividade biológica. De acordo com Schuyler et al (1996), a faixa ideal para o sistema de aeração prolongada está compreendida entre 6,0 e 12,0 mgO₂/h x SSV. Durante o monitoramento dos biorreatores foram observados valores de TCO acima de 12 mgO₂/h x SSV para o sistema sem CAP e valores entre 8,0 e 12,0 mgO₂/h x SSV para o sistema biológico adicionado de CAP. Os valores deste parâmetro podem variar devido às flutuações nos valores de SSV.

O monitoramento do parâmetro IVL (índice volumétrico do lodo) fornece informações importantes sobre a sedimentabilidade do lodo. Quanto menor o valor de IVL, melhor a sedimentação do lodo, gerando um efluente com baixa turbidez após o tratamento biológico. Segundo Von Sperling (1997), o valor de IVL ideal se encontra na faixa de 50 – 100mL/g. A Figura 9 apresenta o resultado do monitoramento do IVL para os biorreatores com e sem CAP. Observa-se que em ambos o valor de IVL se encontra dentro da faixa considerada ideal, com valores entre 50 e 70mL/g.

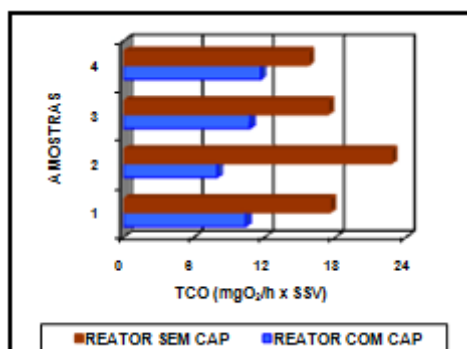


Figura 8. Valores de TCO para os biorreatores.

Foram realizadas medidas de turbidez com o sobrenadante dos efluentes bio-tratados a fim de complementar o teste de sedimentabilidade, conforme é apresentado na Figura 9. Observa-se que a sedimentabilidade do lodo foi mais eficiente no sistema biológico adicionado com CAP, atingindo remoção da turbidez acima de 95% relativo às amostras de efluente anteriores ao tratamento biológico. Parece que a adição de CAP no sistema biológico melhorou a sedimentabilidade do lodo gerando um efluente bio-tratado com baixa turbidez (Figura 10).

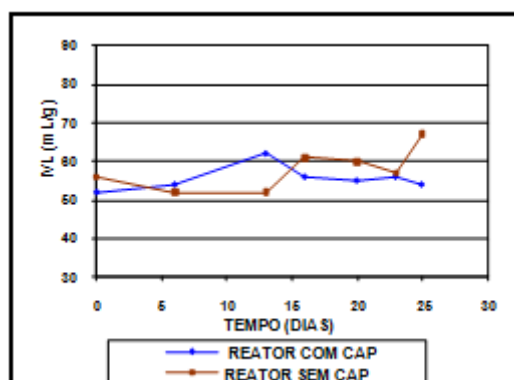


Figura 9. Monitoramento do IVL nos biorreatores.

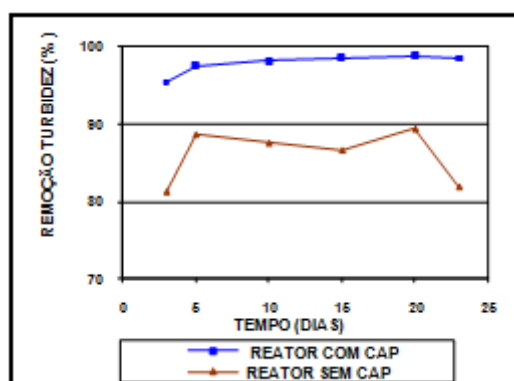


Figura 10. Avaliação da turbidez nos sobrenadantes bio-tratados.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nos indicadores globais de poluição dos efluentes bio-tratados (DQO, e COT), pode-se concluir que a adição de CAP no sistema biológico melhorou a remoção da matéria orgânica presente no efluente em estudo. O sistema biológico com adição de CAP alcançou os seguintes valores percentuais de remoção: 90% da DQO (13% maior que o sistema sem CAP); o aumento da biodegradabilidade em 28% (13% maior que o sistema sem CAP); 77% de compostos orgânicos totais (7% maior que o sistema sem CAP); 81% compostos orgânicos que absorvem 254nm (5% maior que o sistema sem CAP) – esse último foi maior que o alcançado pelo reator sem CAP durante a maior parte do tempo de operação. Esses resultados evidenciam o aumento da eficiência de remoção da matéria orgânica presente no efluente objeto de estudo.

O carvão adsorve rapidamente compostos tóxicos à biomassa e a atividade biológica é potencializada. Baseando-se nessa assertiva, acredita-se que o valor de 7% de aumento na remoção de COT observado no sistema com CAP possa corresponder à remoção de compostos persistentes à degradação biológica. Essa hipótese foi reforçada através da confirmação do aumento de remoção de compostos orgânicos pela análise espectrométrica em 254 nm.

A toxicidade aguda também foi reduzida ao mínimo, não sendo observado efeito agudo nos peixes utilizados no ensaio em ambas as amostras de efluente bio-tratado (com e sem CAP), apesar do efluente antes do tratamento apresentar toxicidade CL_{50} em torno de 30%.

A adição de CAP no sistema biológico melhorou alguns parâmetros operacionais do sistema de lodo ativado, além de não prejudicar a atuação do consórcio microbiano. Destaca-se a razão SSV/SST maior que o sistema de lodo sem CAP, o que implica em maior remoção da carga orgânica; a estabilidade da TCO dentro da faixa ideal para sistema de aeração prolongada e a ótima sedimentabilidade do lodo observado pelo baixo valor de IVL, o que foi comprovado pela avaliação da turbidez no efluente bio-tratado com valores acima de 95% de remoção em relação ao efluente bruto.



Finalmente, pode-se concluir que a adição de CAP no sistema de lodos ativados mostrou-se como uma alternativa viável para aumentar a eficiência e a estabilidade dos sistemas biológicos de tratamento de efluentes de refinaria, uma vez que tais efluentes são de características variáveis e geralmente apresentam compostos complexos e não-biodegradáveis.

AGRADECIMENTOS

Ao CENPES pelo fornecimento dos diferentes tipos de carvão ativado utilizado no trabalho, e particularmente, à Priscilla Florido pelas informações cedidas.

Aos responsáveis pelo fornecimento dos efluentes utilizados durante o trabalho, particularmente o Sr. Castelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. New York: 21th ed., 2005.
2. AGHAMOHAMMADI, N. et al. Powdered Activated Carbon Augmented Activated Sludge Process for Treatment of Semi-aerobic Landfill Leachate Using Response Surface Methodology, *Bioresour. Technol.* (2007).
3. COSTA, F.C., Avaliação do Processo de Lodos Ativados e Aplicação de Carvão Ativado para o Tratamento de um Efluente da Indústria Química, *Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE*, 2002.
4. COSTA, F.C., et al, Aplicação de Carvão Ativado em pó (CAP) ao Processo Biológico de Tratamento de um Efluente da Indústria Química, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol 9, No 2, 170-176, 2003.
5. FEEMA, 1986, Critérios e Padrões para lançamento de efluentes Líquidos, Norma Técnica NT- 202. R-10, *Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente*, Rio de Janeiro, Brasil.
6. FEEMA, 1991, “Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial”, DZ - 205. R-5, *Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente*, Rio de Janeiro, Brasil.
7. MAES, J., et al, Removal of Dioxins and PCB from Fish Oil by Activated Carbon and Its Influence on the Nutritional Quality of the Oil, *JAOCs*, Vol. 82, No 8 , 2005.
8. MARTIN, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D., Rigola, M., Enhancement of the activated sludge process by activated carbon produced from surplus biological sludge, *Biotechnology Letters*, 24, 163-168, 2002.
9. METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering – Treatment. Disposal and Reuse*, 4th edition, McGraw-Hill, USA, 2003.
10. POTIGIETER, J.H., et al, Removal of Iron and Manganese from Water with a High Organic Carbon Loading. Part II: The Effect of Various Adsorbents and Nanofiltration Membranes. *Water, Air and Pollution*, 162: 61-70 (2005).
11. SCHUYLER, R. G., MARSHALL, L. S., 1996, In: V Seminário de Transferência de Tecnologia – Controle do Processo de Lodos Ativados, *ABES/WEF*, pp. 1-257.
12. VALLE, A. O., 2008, “Avaliação preliminar do processo PACT® no tratamento de efluente de refinaria”. Projeto Final de Curso. Escola de Química. UFRJ. Disponível na Biblioteca da EQ/UFRJ.