

II-005 - PROCESSO DE LODOS ATIVADOS COMBINADO COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Carla Rênes de Alencar Machado

Química pelo Instituto de Química – UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ. Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ

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

Priscilla Lopes Florido

Engenheira Química pela UERJ. Mestre em Engenharia Metalúrgica pela PUC-Rio. Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Química de Petróleo Pleno do Centro de Pesquisas da PETROBRAS – RJ.

Ana Cláudia F. P. de Cerqueira

Engenharia Química pela UFRJ. Mestre e Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Engenheira de Meio Ambiente Pleno do Centro de Pesquisa da PETROBRAS - RJ

Vânia Maria Junqueira Santiago

Engenheira Química pela UFRJ com especialização em Engenharia Ambiental pelo IHE, Holanda, atuando há 30 anos na área de tratamento de efluentes hídricos, Consultora Sênior do Centro de Pesquisas da PETROBRAS- RJ

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco E – Centro de Tecnologia – sala 206. Ilha do Fundão. CEP 21941-909. Tel e Fax: +55 (21) 2562-7640 - e-mail: juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT®- *Powdered Activated Carbon Treatment*) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo avaliando a remoção de DQO, COT, substâncias orgânicas que absorvem em 254 nm, fenol, toxicidade aguda e crônica e qualidade do lodo. O trabalho foi constituído de diferentes etapas, escolha do carvão mais adequado dentre 4 diferentes amostras de carvões ativado e avaliação do tratamento biológico em sistema contínuo. Nesta última etapa, foram testadas quatro diferentes condições operacionais, para avaliar TRH, reposição de carvão e idade do lodo. Nos ensaios em sistema contínuo, utilizando lodo ativado e carvão da Norit (SAE Super 94009-7), as condições que apresentaram melhores resultados (TRH=24h, idade do lodo= 30d, reposição de carvão de 150 mgcarvão/L de efluente e teor de carvão acumulado no reator de 4,5 g/L) mostraram eficiência de 98% de remoção de DQO, 99% de remoção de compostos fenólicos, atingindo padrão requerido para o descarte. Além disso, o sistema com lodo e carvão apresentou maior estabilidade de operação quando comparado com reator controle (lodos ativados sem carvão).

PALAVRAS-CHAVE: Lodos ativados, efluente de refinaria, carvão ativado em pó.

INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos que recebem rejeitos industriais tem aumentado significativamente, o que pode causar além de impactos ambientais, problemas patológicos para a saúde humana com reflexo na qualidade de vida da população, tornando o recurso da água mais escasso. Diversos tipos de processos industriais se concentram numa refinaria, os quais demandam grande quantidade de água, gerando proporcionalmente rejeitos que necessitam de tratamento para serem descartados num corpo hídrico.

O setor petroquímico apresenta grande volume gerado de rejeitos, e também costumam apresentar grande variabilidade na composição de substância orgânica, devido à multiplicidade de processos, com substâncias de difícil tratamento e separação, com contaminantes em baixa concentração, hidrocarbonetos específicos e fenóis, tornando o efluente resultante recalcitrante. A recalcitrância dificulta o tratamento do efluente pelos processos

convencionais utilizados, tais como lodos ativados, havendo assim a necessidade de um tratamento terciário para polimento do efluente.

Dentro da perspectiva de se obter efluente tratado com maior qualidade, o sistema operando com maior estabilidade e possivelmente gerando água para reúso, e que se insere o processo de lodos ativados adicionado de carvão ativado em pó (PACT®). Neste sistema, há um efeito sinérgico de adsorção em carvão ativado e de biodegradação pelo lodo biológico. Como resultado, há uma significativa redução dos níveis de DQO, COT, cor, turbidez (pela melhora da sedimentação do lodo), além da toxicidade crônica do efluente tratado.

O processo “PACT” (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT) foi desenvolvido pela DuPont no princípio dos anos 70. Esse processo combina o uso do CAP com o processo de lodos ativados, onde o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. Uma vantagem desse processo é que o mesmo pode ser integrado ao sistema de lodos ativado já existente, com um custo relativamente baixo (ECKENFELDER, 1999).

A biomassa contendo carvão e a idade do lodo são diretamente proporcionais, pois o descarte diário para manter a idade do lodo é constituído de partículas de carvão aglomeradas aos flocos microbianos, o que diminui a concentração acumulada no reator. Esse balanço pode ser representado pela equação 1.

$$X_{ca} = \frac{X_{ci} \times IL}{TRH} \quad (1)$$

Onde X_{ca} = concentração de carvão no interior do reator; X_{ci} = reposição de carvão (por volume de efluente); IL = idade do lodo e TRH = tempo de retenção hidráulica.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a adição de carvão ativado em pó no processo de lodos ativados tendo como metas a remoção de substâncias refratárias, a redução da toxicidade e o polimento final do efluente para reúso.

MATERIAS E MÉTODOS

A seguir são apresentadas todas as etapas envolvidas no estudo.

a) Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado

Para seleção do carvão ativado a ser utilizado como adsorvente nos ensaios do reator biológico em sistema contínuo, foram realizados experimentos para obtenção de isotermas de adsorção conforme a metodologia ASTM 3860-98. Para isso, foi utilizado o efluente tratado proveniente das unidades de tratamento biológico da refinaria. O objetivo deste ensaio foi avaliar a remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico em contato com o carvão ativado em pó (CAP). Foram testados 4 carvões, dois de origem importada (betuminoso) e dois de origem nacional (vegetal). Nos experimentos foram utilizadas as seguintes concentrações de carvão ativado: 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 3,0 e 5,0 g/L e um volume de amostra de 100mL. Os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora microprocessada, sob agitação de 300 rpm e com tempo de contato de duas horas. A variável de resposta escolhida para avaliação das isotermas de adsorção foi a absorvância no comprimento de onda de 254nm, pois a DQO não apresentou sensibilidade suficiente, visto que a amostra utilizada foi um efluente biotratado. A Tabela 1 ilustra a especificação dos carvões utilizados neste trabalho.

Tabela 1. Descrição dos carvões ativados utilizados neste trabalho

Carvão	Origem	Marca
A	Betuminoso	Norit (SAE Super 94009-7)
B	Vegetal (madeira)	Carbomafra(118CB AS)
C	Vegetal (nó de pinho)	Crossfilter(PWI 125-7 – Calgon)
D	Betuminoso	Brasilac (kapa L)

b) Ensaios em Sistema Contínuo

Esta etapa foi dividida em 4 períodos diferentes, de acordo com a avaliação de diferentes condições operacionais. O efluente utilizado como alimentação foi oriundo de uma mistura de duas correntes da refinaria para que gerasse um efluente com determinada DQO de alimentação, conforme especificado na Tabela 2. As Figuras 1a e 1b ilustram um desenho esquemático do reator montado, baseado em Eckenfelder (1999) e a foto dos reatores, respectivamente.

Os reatores foram fabricados em acrílico. A aeração era feita por meio de compressores de aquário e a alimentação por bombas peristálticas da marca MILAN, modelo 626. O volume da câmara de aeração era de dois litros e o volume do decantador de um litro. A retirada diária de lodo, para manutenção da idade do lodo especificada, era realizada do interior do tanque de aeração. O lodo acumulado no decantador era continuamente retornado ao tanque de aeração, manualmente e diariamente. A reposição de carvão era realizada manualmente, duas a três vezes ao dia, onde o total diário adicionado correspondia ao valor especificado na etapa de operação. Era realizado ajuste de fósforo, para manutenção da relação DBO:N:P (100:5:1), através da adição de fosfato de sódio dibásico. Carbonato de sódio era adicionado para corrigir a alcalinidade, para fins de suprir condições para nitrificação, na relação de 7,14 mg CaCO₃/mg de N oxidado (ECKENFELDER, 1999).

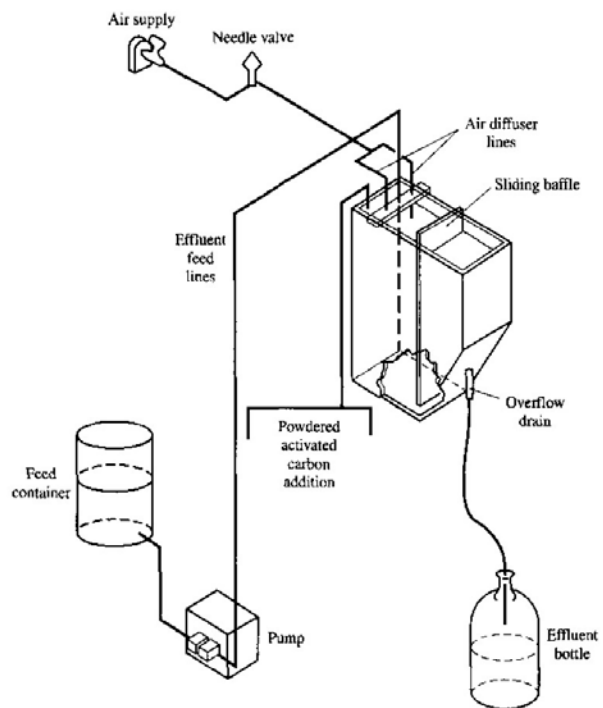
A alimentação dos reatores era uma mistura da corrente oriunda do sistema de craqueamento catalítico e torre de destilação de lubrificantes da refinaria (corrente D) e do afluente da estação de tratamento de efluentes da refinaria, para gerar uma corrente de DQO 1000 ou 1500 mg/L, conforme descrito na Tabela 2.

Neste estudo foram avaliados os seguintes parâmetros: DQO, COT, DBO, absorvância em 254nm, fenol, sólidos, toxicidade aguda e crônica.

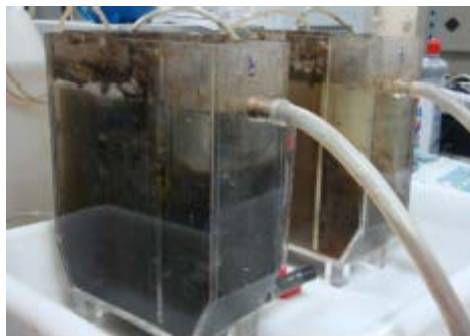
Tabela 2– Condições Etapas do Ensaio de Biotratabilidade em Sistema Contínuo.

Etapas do Sistema Contínuo	Sistemas Estudados	Condições	Tempo de Operação
Etapa I	<u>Biorreatores:</u> Controle Carvão B (CB)	TRH = 12h IL=15dias Xci = 100mg/L* Xca = 3g/L** DQO _{inicial} = 1500mg/L	44dias
Etapa II	<u>Biorreatores:</u> Controle Carvão B (CB)	TRH = 24h IL = 15 dias Xci = 300 mg/L Xca = 4,5g/L DQO _{inicial} = 1500mg/L	37dias
Etapa III	<u>Biorreatores:</u> Controle Carvão A (CA) Carvão B (CB)	TRH = 24h IL = 15 dias Xci = 300 mg/L Xca = 4,5g/L DQO _{inicial} = 1000mg/L	75 dias
Etapa IV	<u>Biorreatores:</u> Controle Carvão A (CA)	TRH = 24h IL = 30 dias Xci = 150 mg/L Xca = 4,5 g/L DQO _{inicial} = 1000mg/L	70 dias

* mg de carvão por litro de efluente alimentado; **g de carvão por litro de volume útil do reator; TRH: Tempo de retenção hidráulica; IL: Idade do lodo; Xci: reposição de carvão diária; Xca : Concentração de Carvão acumulado no reator.



(a)



(b)

Figura 1. Projeto do reator. (a) Desenho esquemático, segundo Eckenfelder (1999). (b) Foto ilustrativa dos reatores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 ilustra a caracterização do efluente de alimentação no período dos experimentos.

Tabela 3. Caracterização das correntes e da mistura da alimentação dos reatores.

Parâmetro	Corrente D	Corrente L	Mistura
DQO (mg.L ⁻¹)	1100-1800	230-920	950-1590
COT (mg.L ⁻¹)	250-520	75-200	170-480
Abs 254 nm	4,55-10,50	1,20-8,30	3,55-7,05
DBO (mg.L ⁻¹)			250-600
Fenol (mg.L ⁻¹)	114-400	13-22	126-220
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	15-30	2,0-8,5	12-20
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	90-155	15-35	70-140
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	65-110	80-160	102-145
Turbidez (NTU)	50-95	30-150	80-130
Fósforo dissolvido P-PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	0.08-0.2	0.6-1.4	0.2-0.75
NTK (mg.L ⁻¹)			50-78

a) Escolha do Carvão Ativado

A Tabela 4 apresenta os resultados dos experimentos de adsorção, em relação às medidas da absorbância em 254 nm. Pelos resultados, ficou evidente que os carvões A e B mostraram maior capacidade de remover as substâncias orgânicas recalcitrantes.

Tabela 4. Resultados das isotermas de adsorção utilizando a corrente L, em termos de absorbância em 254 nm no equilíbrio.

Dose de Carvão (g/L)	Carvão A	Carvão B	Carvão C	Carvão D
0,1	0,1499	0,2368	0,2454	0,2831
0,3	0,0845	0,1173	0,1921	0,1704
0,5	0,0472	0,0659	0,1374	0,1317
0,8	0,045	0,0374	0,1113	0,093
1,0	0,0444	0,0298	0,1147	0,1061
3,0	0,052	-	0,1187	0,0975
5,0	0,0465	-	0,1148	0,0931

b) Resultados da Operação dos Reatores em Sistema Contínuo

As Figuras 2 (a, b e c) ilustram os resultados obtidos de DQO total nas Etapas I, II, III e IV.

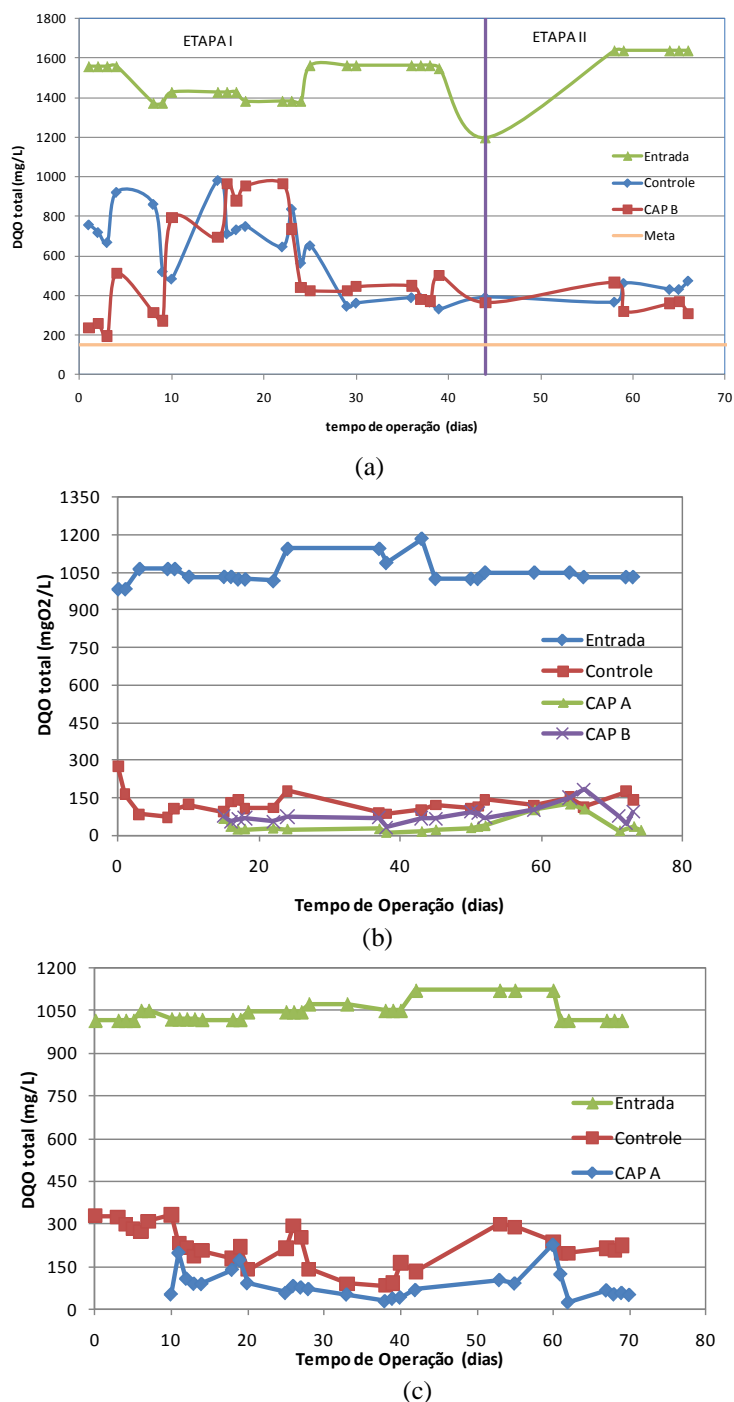


Figura 2 – Resultados de monitoramento da DQO total nos experimentos (a) Etapa I e II (b) Etapa III (c) Etapa IV.

Na Etapa I, o TRH foi de 12 h e a reposição do carvão foi de 100 mg/L. Como os resultados não foram satisfatórios, o TRH e a reposição de carvão foram aumentadas para 24h e 300 mg/L, respectivamente. No gráfico da Figura 1(a), foi observado que nos primeiros 10 dias, há uma diferença significativa nas eficiências dos reatores, sendo o reator com carvão ativado o que apresentou melhor desempenho em relação ao reator controle. A partir do 10º dia, ambos os sistemas não mostram eficiência em remover a matéria orgânica, devido a provavelmente alguma substância tóxica presente na alimentação nesse período. A partir do 25º dia, a DQO total estabiliza-se em torno de 400 mg/L, não havendo diferença no desempenho de ambos reatores.

Assim sendo, na Etapa III a carga de alimentação foi diminuída e a DQO de entrada foi fixada em 1000 mg/L. No gráfico da Figura 1 (b), observa-se exceto para alguns pontos do final do monitoramento, ambos os reatores

com CAP atingiram a meta de 150 mg/L (meta de descarte definida pela refinaria). Para o reator controle, os valores do efluente tratado oscilaram em torno de 150 mg/L, sendo bastante variáveis.

Na etapa IV, a carga de DQO da alimentação foi mantida e foi diminuída a reposição do carvão. O gráfico da Figura 1 (c) mostra que durante o período de operação, somente em 3 diferentes dias, o efluente tratado do reator contendo CAP A não atingiu a meta de 150 mg/L, considerando a análise de DQO total. Os valores de DQO total para a saída do reator Controle ficaram, na maioria do tempo, fora da meta. A cada mudança do efluente de alimentação, pode-se verificar que a sensibilidade do biorreator Controle é maior que o biorreator com CAP A. Este fato pode ser verificado na re-estabilização do reator contendo carvão que é mais rápida do que o primeiro. Estes resultados mostram que o carvão exerce uma função importante na eficiência do tratamento, mantendo a estabilização do biorreator em situações operacionais adversas, já que no reator sem carvão o comportamento se mostrou diferente.

Os resultados obtidos para análises de Carbono Orgânico Total apresentaram a mesma tendência verificada para a DQO total, com 70 % de remoção para o reator controle e 80 % para o reator com CAP, chegando a valores finais de COT de 150 e 100mg/L, respectivamente. Adicionalmente, análises de DBO mostraram que na etapa I, a remoção ficou em torno de 85% e na etapa II, em torno de 89%, levando a valores no efluente tratado de 104 e 67 para os reatores.

As Figuras 3 e 4 ilustram o monitoramento e o percentual de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) nos reatores. Os resultados obtidos nesta análise mostram que os reatores com carvão ativado apresentaram maiores percentuais de remoção quando comparado ao reator com lodo ativado. Ambos os carvões apresentaram eficiências semelhantes na remoção de carbono orgânico total.

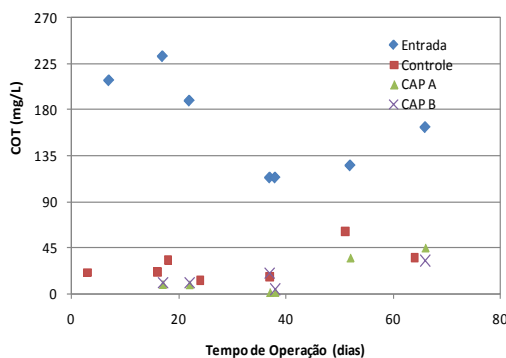


Figura 3. Resultados do monitoramento de COT nos reatores na etapa III.

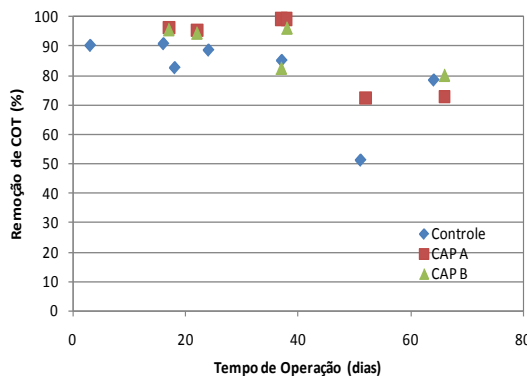
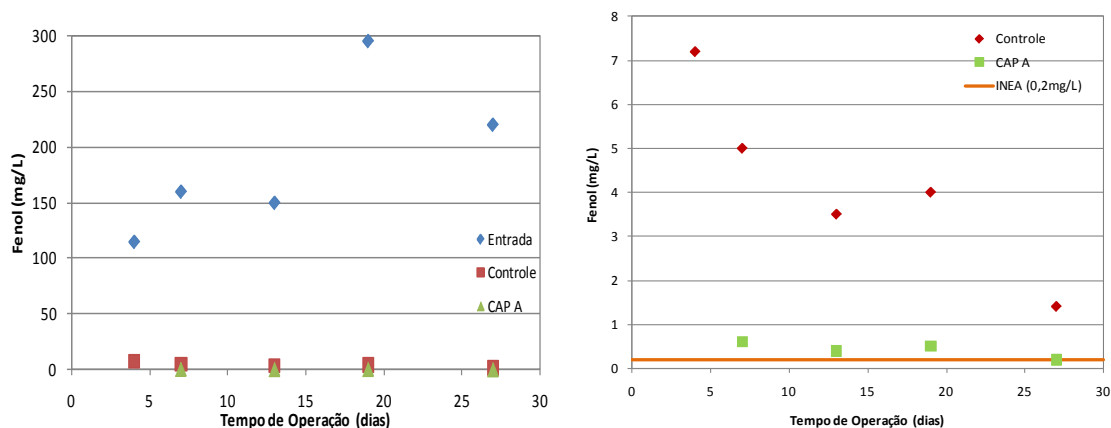


Figura 4. Resultados de eficiência de remoção de COT nos reatores na etapa III.

Nesta etapa, houve aumento na remoção de substâncias biodegradáveis, visto que a DBO alcançou 98% de remoção, sendo a concentração no efluente final de 12,5 mg/L.

Na etapa IV, foi realizado o monitoramento de fenol. As Figuras 5 (a) e (b) mostram os resultados obtidos para análise de fenóis no efluente de alimentação dos biorreatores.



Figuras 5– (a) Monitoramento do Teor de Fenóis nos Biorreatores e (b) Detalhamento do teor de fenóis.

A Figura 5 (a) mostra que devido à variabilidade na composição do efluente da refinaria, o teor de fenol apresenta valores dentro de uma faixa bastante ampla, entre 115-300mg/L de fenol. No detalhamento do teor de fenol mostrado na Figura 5(b), para os efluentes tratados nos biorreatores mostrou que apenas o efluente tratado pelo biorreator com CAP A apresentou o valor requerido para descarte de 0,2 mg/L de fenol, após 27 dias de operação. Infere-se que durante esse período, os microrganismos estavam se aclimatando à elevada concentração de fenol, potencializado pelo efeito sinérgico da presença de carvão ativado.

Nas etapas III e IV, a absorbância 254nm foi monitorada. Essa medida diz respeito ao conteúdo aromático das amostras analisadas. Para a etapa III, os resultados estão mostrados na Figura 6. Nesta etapa, os resultados corroboram com os resultados observados no monitoramento da DQO total e de Carbono Orgânico Total, apresentando a redução do teor de matéria orgânica no efluente tratado.

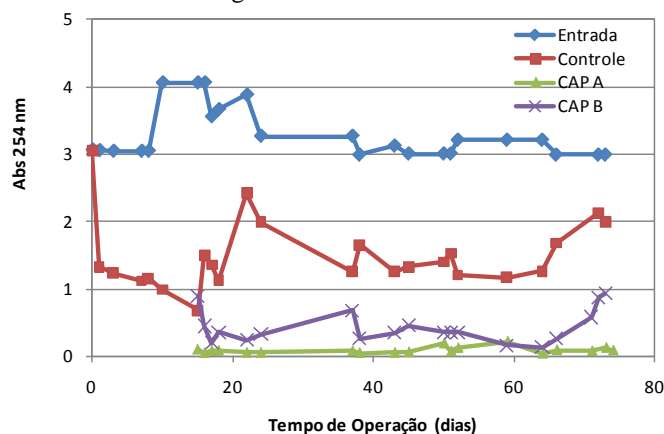


Figura 6. Resultados do Monitoramento de Absorbância 254nm na etapa III.

Cabe ressaltar que ao fim de cada etapa estudada, o reator Controle, constituído apenas de lodo ativado, apresentava dificuldade de sedimentação, com lodo de aspecto gelatinoso, apresentando grande quantidade de bactérias filamentosas presentes nos flocos microbianos. Nessas ocasiões, o IVL atingia valores > 200 mL/g, enquanto para os reatores contendo carvão ativado (A ou B, independente da etapa), os valores de IVL se situaram na faixa de 40 a 60 mL/g. As Figuras 7 e 8 mostram algumas microscopias realizadas durante a operação dos reatores.

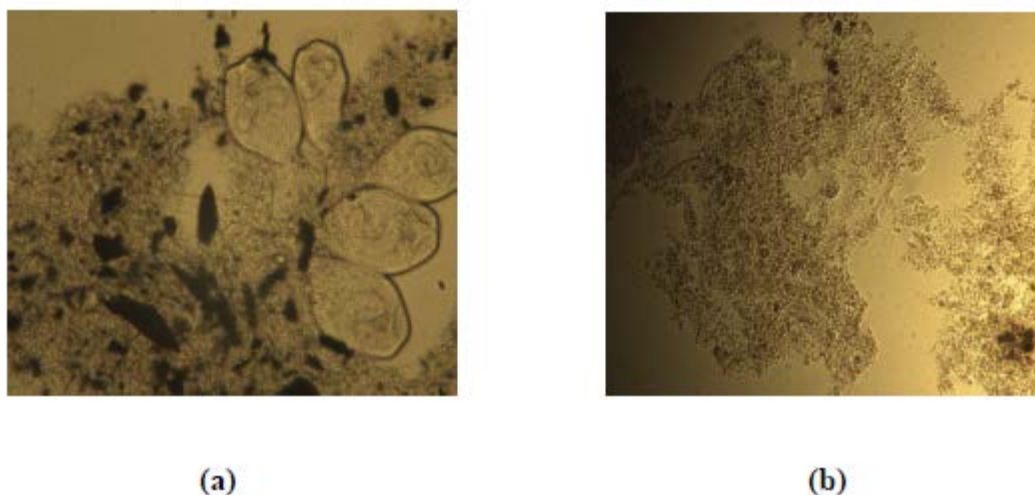


Figura 7.(a) Microscopia do interior do reator contendo carvão ativado B na etapa I, aumento de 200 X. (b) microscopia do lodo ativado na etapa II, aumento de 200 X.

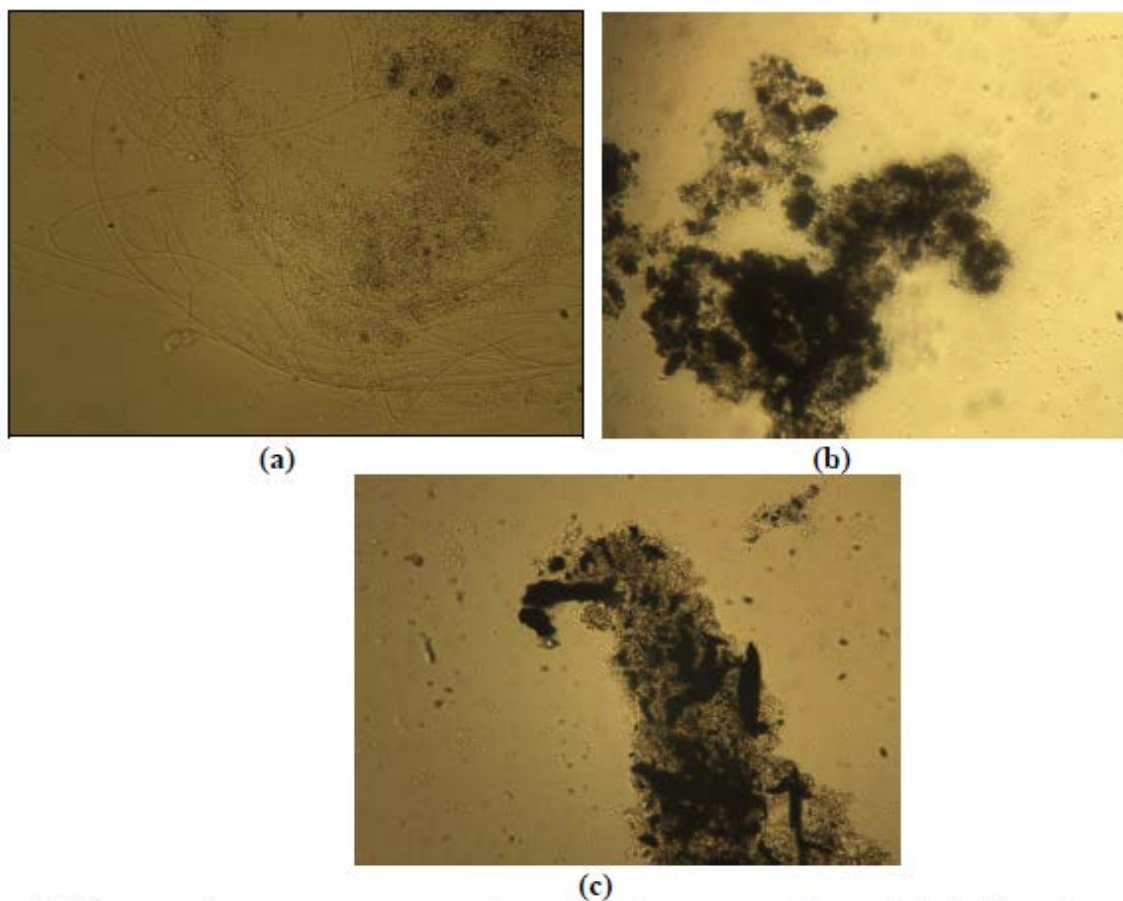


Figura 8. (a)Microscopia para o reator Controle durante a Etapa III indicando presença de filamentosos, aumento de 100 X e (b) Microscopia para o reator contendo o carvão ativado B, aumento de 100 X

Nas análises de quantificação de carvão acumulado no interior dos reatores, verificou-se que o teor de carvão no sistema apresentou-se próximo do esperado para a quantidade calculada, como mostra a Tabela 6, que apresenta também resultados de valores médios de sólidos nos reatores nas diferentes etapas.

Tabela 5. Teor de carvão e valores médios de biomassa nos biorreatores.

Etapa do Sistema Contínuo	Biorreator CAP + Lodo Ativado		Biorreator Controle	
	Teor de Carvão (mg/L)	SSV Biomassa (mg/L)	SST (mg/L)	SSV(mg/L)
Etapa I	2900	2750	2500	2000
Etapa II	4200	1700	2100	1800
Etapa III	4550	1800	1200	1000
Etapa IV	4450	2500	2750	2500

Por fim, foram realizadas, nesta quarta etapa, ensaios de toxicidade crônica e aguda com os efluentes tratados pelos biorreatores. Os resultados de toxicidade aguda e crônica estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. Adicionalmente, são apresentados resultados de DQO e abs 254 nm para as mesmas amostras.

Tabela 6. Análise de Toxicidade Aguda (*Danio rerio*) para a alimentação e efluentes dos reatores na etapa IV.

Parâmetros	Alimentação	Efluente tratado Reator Controle	Efluente tratado Reator PACT A
CL (I) 50	9,47%	65,98%	70,10%
DQO _{total} (mg/L)	1019	241,7	123,5
Abs 254 nm	9,46	1,29	0,332

Tabela 7. Análise de Toxicidade Crônica (*Ceriodaphnia dubia*) para a alimentação e efluentes dos reatores na Etapa IV.

Parâmetros	Alimentação	Efluente tratado Reator Controle	Efluente tratado Reator PACT A
CENO (I)	0,39%	0,78%	25%
CEO (I)	0,78%	1,56%	50%
VC (I)	0,55%	1,10%	35,5%
Abs. 254 nm (média)	3,875	1,691	0,387
DQO média (mg/L)	1028	153	24

CENO (I) – maior concentração nominal da amostra no início do ensaio que não causa efeito diferente do controle

CEO (I) – menor concentração nominal da amostra no início do ensaio que causa efeito significativamente diferente do controle

VC(I) – valor crônico inicial – média geométrica de CENO (I) e CEO(I)

Efeito: reprodução dos organismos em comparação com o controle

Para a toxicidade aguda, os efluentes dos reatores não apresentam muita diferença, porém uma diferença mais significativa é revelada nos ensaios de toxicidade crônica.

CONCLUSÕES

A seguir estão elencadas as principais conclusões do presente trabalho:

- Dentre os quatro carvões utilizados no ensaio de isotermas de adsorção, o carvão A de origem betuminosa e fabricação importada e o carvão B, produzido a partir de madeira e fabricação nacional, mostraram melhor desempenho na adsorção de matéria orgânica mais resistente ao tratamento biológico, nos efluentes estudados oriundos da refinaria;
- No monitoramento dos sistemas, foi possível verificar que a DQO para os efluentes tratados com carvão alcançou a meta requerida de descarte de DQO (150 mg/L). Além disso, em algumas etapas, foi observado que a DQO atingiu valores em torno de 25mg/L. De maneira geral, devido à maior estabilidade do sistema com carvão A, foram observados melhores resultados para o seu efluente tratado;

- No decorrer dos ensaios em sistema contínuo, pode ser observado que o lodo do reator controle apresentou baixa sedimentabilidade. Em investigações microscópicas, verificou-se que nestes períodos os flocos de lodo apresentaram alta concentração de organismos filamentosos, dificultando a sedimentação;
- Para se obtenção de efluente tratado com elevadas porcentagens de remoção de matéria orgânica e alta qualidade, foi necessário estudar vários tipos de condições operacionais. Sendo assim, dentre as condições estudadas, cuja apresentou melhor rendimento foi o tempo de retenção hidráulica de 24 horas, idade do lodo de 30 dias, reposição de carvão de 300mg/L de efluente tratado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CENPES/PETROBRAS pelo suporte à pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.
2. ECKENFELDER JR., W.W., Industrial Water Pollution Control, Mc Graw Hill, 1989.