



USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ PARA ADEQUAÇÃO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO PARA REÚSO

Jarina Maria Souza Couto – jarinacouto@gmail.com
Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química
Av. Athos da Silveira Ramos, 149 bloco E 206 – Cidade Universitária
21211-006 – Rio de Janeiro - RJ

Juacyara Carbonelli Campos – juacyara@eq.ufrj.br
Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química

Resumo: Este trabalho avaliou o tratamento de efluente de refinaria de petróleo utilizando carvão ativado em pó (CAP) para adequação do efluente que posteriormente será tratado pelo processo de eletrodialise reversa para gerar água de reúso. Foram avaliados dois carvões ativados em pó (Carbomafra e Norit) e o tempo de equilíbrio de adsorção. Por último, foi realizado fracionamento por membrana do efluente bruto, biotratado e após adsorção para avaliar as faixas de massa molar removidas nos tratamentos. O tempo de 15 minutos para adsorção do CAP Carbomafra e Norit foi selecionado devido ao equilíbrio ter sido alcançado nos parâmetros de DQO e absorbância 254 nm. O carvão com melhor eficiência alcançada foi o CAP Norit na concentração de 150 mg/L com resultado de 3,3 mg/L de COD. As caracterizações feitas por membrana demonstraram que o efluente bruto possui maior contribuição de fração molar na faixa de > 1000 Da e < 400 Da. Após o tratamento terciário com carvão ativado em pó, a fração molar < 400 Da foi reduzida. Esses resultados mostram que a adsorção em carvão ativado foi eficiente para adequar o efluente ao processo de dessalinização por eletrodialise reversa.

Palavras-chave: dessalinização, reúso, adsorção

USE OF POWDERED CARBON ACTIVATED FOR OIL REFINERY EFFLUENT ADEQUACY TO REUSE

Abstract: This study evaluated the treatment of oil refinery wastewater using activated carbon (PAC) to adjust the effluent that will be subsequently treated by reverse electro dialysis process to generate reuse water. We evaluated two powdered activated carbon (Norit and Carbomafra brands) and the time of adsorption equilibrium balance. Finally, membrane fractionation of raw effluent, biotreated effluent, and after adsorption were performed to evaluate the molecular weight ranges removed in treatments. Equilibrium time of 15 minutes for adsorption of the CAP Carbomafra and Norit was selected because the equilibrium has been achieved in COD parameter and 254 nm absorbance. The carbon with the best efficiency achieved was PAC Norit the concentration of 150 mg/L with the result of 3.3 mg/L COD. The characterizations made by membrane showed that the raw effluent has a higher molar fraction of contribution in the range of > 1000 Da and < 400 Da. After tertiary treatment with powdered activated carbon molar fraction < 400 Da was reduced. These results show that the activated carbon adsorption was effective to adequate the effluent to the desalination process by reverse electro dialysis.

Keywords: desalination, reuse, adsorption



1. INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais, sem dúvida que a água constitui-se no mais importante. A água é um recurso natural finito, porém renovável. Por ser o elemento fundamental tanto à vida do ser humano, a sua falta provoca a debilidade e morte dos seres vivos em geral, e o desequilíbrio na manutenção dos ecossistemas do planeta.

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva: no homem mais de 60% do seu peso é constituído por água, e em certos animais aquáticos 98% (VON SPERLING, 1996). Qualidade e quantidade se constituem em requisitos básicos relacionados à água, onde é utilizada em: abastecimento humano, abastecimento industrial, irrigação, geração de energia elétrica, navegação, preservação da flora e da fauna, aquicultura, recreação e diluição de despejos. Em todos os processos citados, são geradas águas residuárias que necessitam de tratamento, tanto para não poluir os corpos hídricos e fazer o reúso para diminuir os impactos ambientais.

Por esta razão, as indústrias têm considerado o reúso da água como uma meta importante, não por razões econômicas ou por cobrança dos órgãos ambientais, mas para enquadrar a atividade industrial aos princípios de química verde.

O processamento do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos nos quais as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, as quais provocam danos ao meio ambiente. As águas residuárias petrolíferas contêm diversos contaminantes como hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados e fenóis. Estes compostos não são totalmente removidos por tratamentos biológicos, permanecendo no efluente. Deve-se então buscar formas de reduzir a concentração destas substâncias tóxicas recalcitrantes nos efluentes da indústria de petróleo. Nos últimos anos, pesquisas para vários tratamentos de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados para que o reúso da água possa ser realizado.

O processo de lodo ativado é amplamente usado nas refinarias, removendo matéria orgânica, porém não remove com eficiência os compostos recalcitrantes, poluentes mais tóxicos que prejudicam a sobrevivência dos micro-organismos. Para alcançar os padrões estabelecidos pelos os órgãos ambientais, é preciso outro tratamento para o polimento final do efluente.

A adsorção em carvão ativado é uma técnica utilizada como tratamento terciário de efluentes. Possui propriedades específicas dependendo do material de origem e do modo de ativação no processo de fabricação. A adsorção em carvão ativado tem sido uma técnica bastante utilizada para remoção de compostos recalcitrantes, mesmo quando presentes em pequenas concentrações.

Devido ao grande consumo de água nas refinarias de petróleo, o reúso é o grande objetivo para a diminuição deste consumo. Para ser reutilizado, o efluente de quaisquer das operações da refinaria sofrerá um tratamento para remoção de contaminantes, para que atinja um nível de contaminantes permissível a seu destino para a entrada em outro processo. Com o reúso, além da diminuição do consumo primário de água a diminuição de efluente ocorrerá simultaneamente, evitando o descarte e acúmulo de poluentes nos corpos hídricos.

Existem diversos parâmetros de qualidade que possam ser utilizados para identificação e aplicação de reúso de efluentes. A concentração de sais dissolvidos totais (SDT) é o mais requisitado na remoção do efluente para reúso, por ser um padrão restritivo para uso de água nas diversas aplicações indústrias e a limitação de tratamento de efluente mais utilizado para a remoção de SDT (MACHADO, 2008).

As técnicas de tratamento para a retirada de SDT têm diversas exigências de limites de poluentes orgânicos e inorgânicos, a necessidade da remoção destes poluentes ocorre para que o efluente não venha danificar o equipamento de dessalinização. A eletrodialise reversa (EDR) será utilizada após o tratamento terciário utilizado neste estudo (a técnica de adsorção por carvão ativado), então o efluente será adequado para a próxima etapa de tratamento na refinaria a dessalinização e neste estudo o objetivo principal é a remoção de substâncias que prejudicam o equipamento de EDR.



Este trabalho tem como objetivo avaliar o tratamento terciário utilizando carvão ativado em pó para efluente biotratado de refinaria de petróleo, tendo como meta a sua adequação ao sistema de dessalinização por eletrodíálise reversa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização do efluente biotratado de refinaria de petróleo utilizado

Este projeto utilizou o efluente derivado de processos de refino de petróleo após a saída do tratamento por lodo ativado. O objetivo foi tratar o efluente biotratado, em nível terciário, com carvão ativado em pó. Para caracterização do efluente biotratado foram realizadas análises de DQO (demanda química de oxigênio), COD (carbono orgânico dissolvido), absorvância 254 nm, nitrogênio amoniacal, pH e alcalinidade. Todos os métodos utilizados conforme APHA (2005).

2.2 Adsorção do carvão ativado em pó

Para seleção do carvão ativado em pó a ser utilizado como adsorvente no tratamento terciário foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98, utilizando os Carvões Ativados em Pó (CAPs) das marcas Carbomafra e Norit, um de origem vegetal e outro de origem betuminosa, respectivamente.

Ensaio tempo de equilíbrio com os carvões ativados em pó

O objetivo deste ensaio foi avaliar o menor tempo para a maior remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico em contato com o carvão ativado em pó (CAP).

O ensaio cinético foi realizado em bateladas com concentração fixa 50 mg/L de carvão ativado em pó que foi definido conforme ensaios de trabalhos anteriores. Os ensaios foram realizados nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 minutos em triplicatas com efluentes biotratados filtrados em papel filtro de dias diferentes.

Foi utilizado o volume de 100 mL de efluente biotratado filtrado que foi transferido para o erlenmeyers com capacidade de 250 mL, o equipamento utilizado neste ensaio foi à mesa agitadora (Shaker).

Neste ensaio os efluentes biotratados foram utilizados em dias diferentes, devido à observação que ao armazenar o efluente biotratado filtrado à temperatura onde ocorria o congelamento do efluente, após o descongelamento para a utilização no ensaio de equilíbrio, o mesmo apresentava muitos sólidos suspensos. Este comportamento ocorreu mesmo com o efluente biotratado filtrado. Diante deste ocorrido foi decidido utilizar o efluente biotratado filtrado de dias diferentes. Foram utilizados os parâmetros de DQO e absorvância 254 nm para verificar o equilíbrio da adsorção.

Ensaio de adsorção dos carvões ativados em pó

Foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98 e o menor tempo em minutos com maior adsorção que foi verificado no ensaio de tempo equilíbrio determinada no tópico anterior.

Neste ensaio foram utilizadas as concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L de carvão ativado em pó Norit e para o carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações de 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L. As concentrações foram selecionadas conforme avaliação da eficiência dos CAPs no ensaio de tempo de equilíbrio.

O polimento final do efluente foi realizado com o tempo ótimo obtido no ensaio de equilíbrio, com o melhor adsorvente encontrado no ensaio de isoterma de adsorção e a concentração onde a adsorção dos poluentes é suficiente para os parâmetros da refinaria que solicita que o teor menor ou igual a 10 mg/L de COD no efluente de saída do tratamento terciário.

Os experimentos foram realizados na mesa agitadora (Shaker) em erlenmeyers com capacidade de 250 mL com um volume de 100 mL de efluente biotratado filtrado.

Processos de membranas para fracionamento de moléculas

Após o tratamento terciário o efluente tratado passará pelo tratamento de Eletrodialise Reversa na refinaria de petróleo para reúso.

O objetivo do fracionamento foi avaliar as faixas de massas molares nos efluentes (biotratado e após carvão ativado) a fim de verificar se há remoção de substâncias orgânicas com massa molar de 200-400 Da, que segundo Machado (2008) é prejudicial à operação da Eletrodialise.

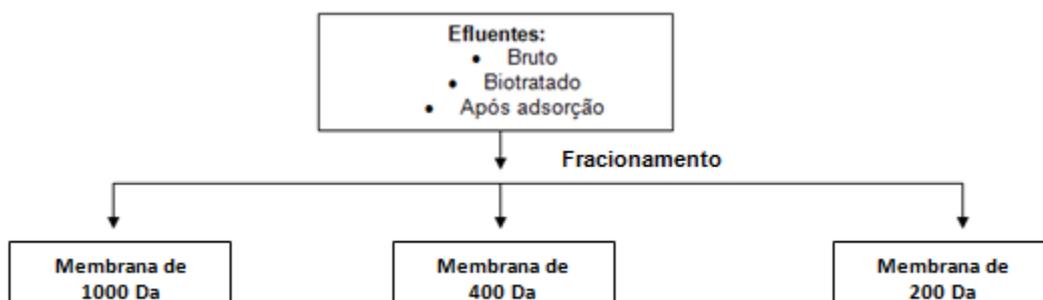
Foram utilizadas membranas de 1000, 400 e 200 Dalton (Da) em um sistema de filtrações em batelada com recirculação de fluxo contínuo utilizando nitrogênio para pressurizar o sistema. Esse método foi escolhido para demonstrar a eficiência do tratamento com carvão ativado em pó, na remoção de moléculas que prejudicam o funcionamento do sistema de Eletrodialise Reversa, conforme é ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Foto do equipamento de filtração por membranas utilizadas no fracionamento.



Foi utilizada a metodologia de fracionamento proposta por Wang et al. (2006). A Figura 2 apresenta a metodologia utilizada para este ensaio.

Figura 2. Fluxograma de metodologia de fracionamento com membranas. Adaptado de Wang et al. (2006).

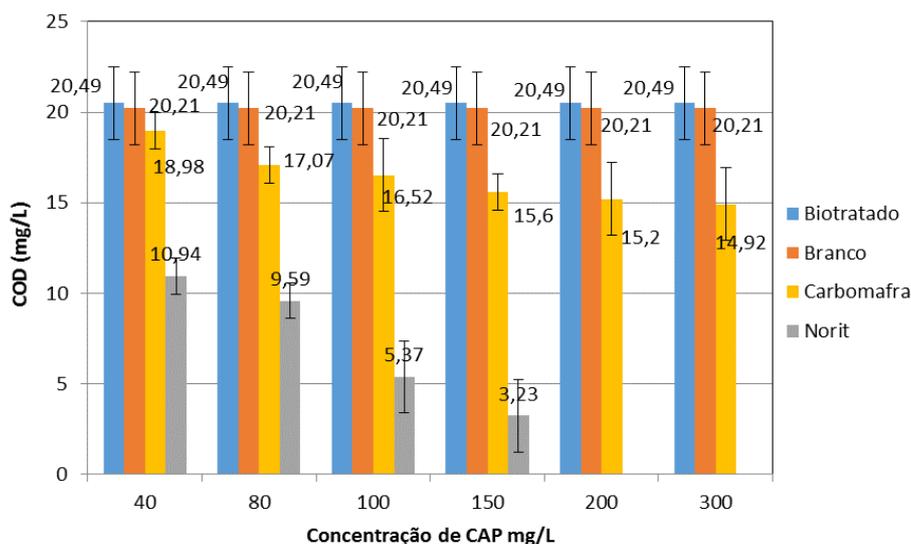


3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do efluente biotratado apresentaram resultados em média de 129,3 mg/L DQO bruta (sem filtração); absorvância de 254 nm com média de 0,4003; média de 20,6 mg/L para COD (Carbono Orgânico Dissolvido); média de 9,9 mg/L de nitrogênio amoniacal e média de 100,5 mg/L de alcalinidade.

A avaliação do tempo de equilíbrio para os carvões testados mostrou que em 15 minutos a adsorção atinga o equilíbrio, apesar da norma ASTM 3860 sugerir o tempo de 120 minutos. O carvão Norit foi mais eficiente na remoção dos poluentes alcançando valores de 67% de remoção de DQO no tempo de 15 minutos e 70 % em 120 minutos na concentração de 150 mgCAP/L. A Figura 3 apresenta os valores de COD obtidos no ensaio de adsorção para 15 minutos.

Figura 3. Resultados de COD para ensaios de adsorção utilizando carvão ativado em pó Carbomafra nas concentrações 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L e carvão ativado em pó Norit nas concentrações de 40, 80, 100 e 150 mg/L ambos no tempo de 15 minutos.

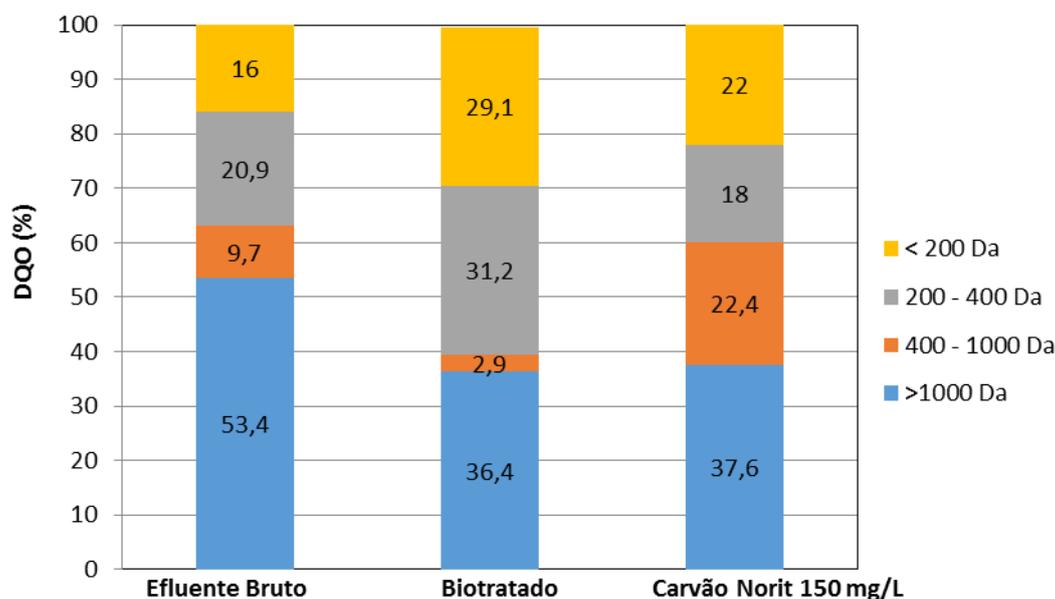




Onde: Biotratado → Efluente biotratado sem agitação; Branco → Efluente biotratado com agitação; Carbomafra → Efluente biotratado com CAP Carbomafra e Norit → Efluente biotratado com CAP Norit.

As Figuras 4, 5 e 6 demonstram a caracterização realizada por fracionamento de moléculas do efluente bruto (efluente de refinaria), efluente Biotratado, e efluente após adsorção nos parâmetros de DQO, absorvância 254 nm e COD respectivamente.

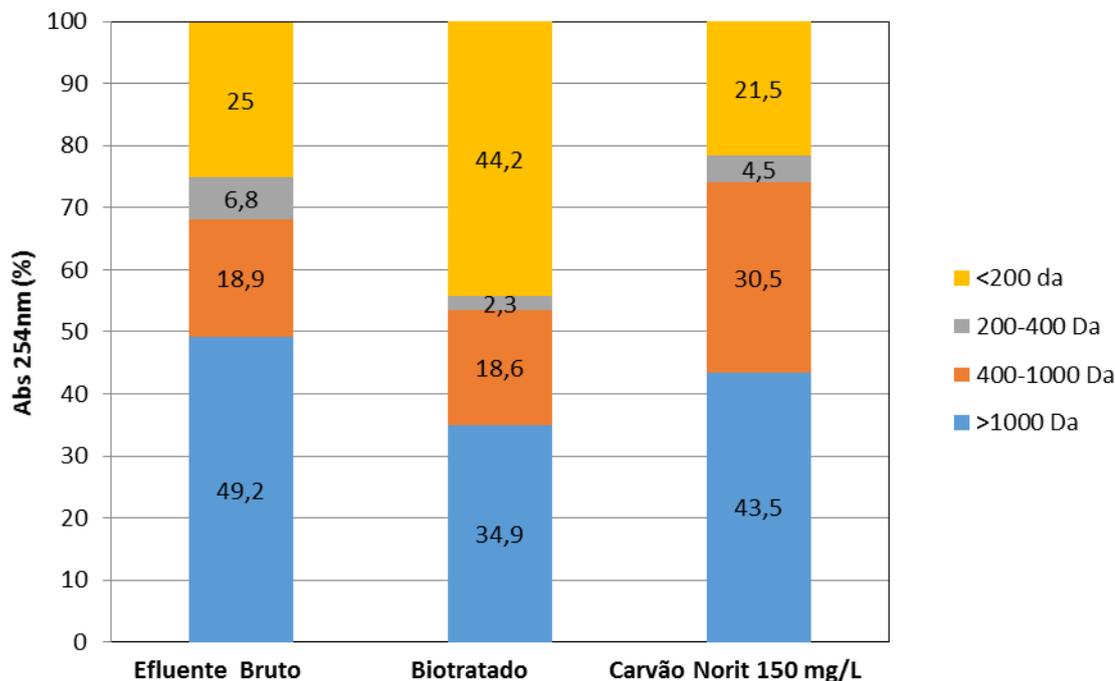
Figura 4. Resultados da contribuição da DQO nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.



Na Figura 4 pode-se verificar que o efluente bruto ao ser caracterizado por fracionamento com membranas há maior porcentagem de moléculas que constitui na faixa de tamanho maior que 1000 Da no parâmetro de DQO. O efluente bruto ao ser tratado pelo processo de lodos ativados observa-se que há uma remoção ou transformação das moléculas, aumentando as frações < 400 Da em detrimento ao consumo das moléculas > 1000 Da. Após o efluente biotratado ter passado pelo tratamento terciário com carvão ativado em pó, ocorre à diminuição das faixas de moléculas nas faixas menores que 400 Da, podendo-se presumir que estas ficaram adsorvidas no carvão ativado.

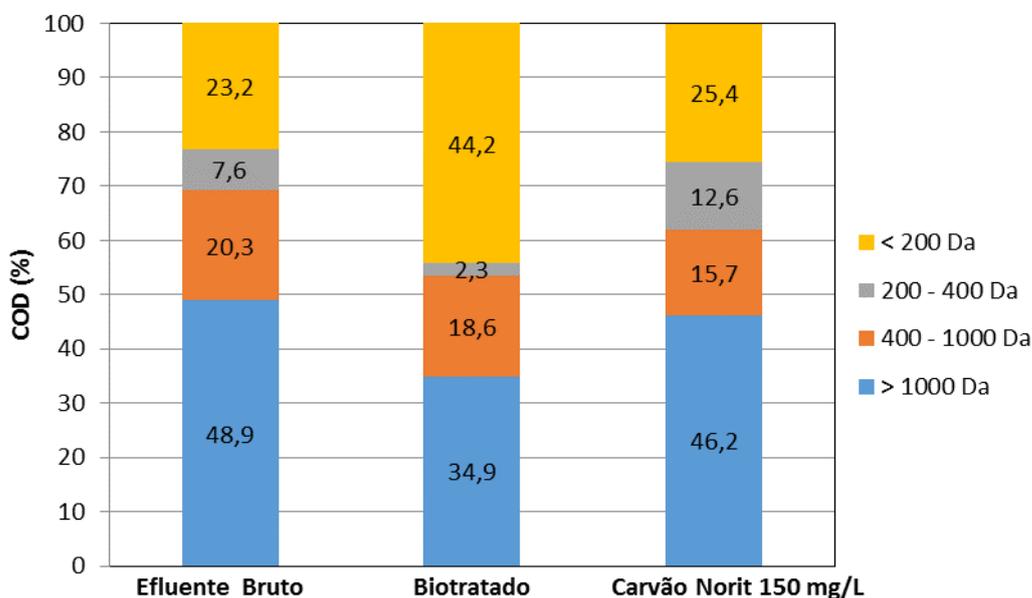
A Figura 5 ilustra os resultados do fracionamento molecular dos efluentes bruto, biotratado e após adsorção no parâmetro de absorvância 254 nm.

Figura 5: Resultados da contribuição da absorbância 254 nm nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.



No parâmetro de abs 254 nm avalia-se que o tratamento com carvão ativado em pó adsorve com mais eficiência as moléculas na fração menor que 200 Da comparado ao efluente biotratado. A Figura 6 ilustra os resultados do parâmetro de carbono orgânico total do fracionamento por membranas do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

Figura 6. Resultados da contribuição do COD nas diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.



Segundo informações fornecidas por Machado (2008), o efluente para ser tratado por eletrodialise reversa necessita da diminuição do tamanho das moléculas na faixa de 200 – 400 Da. Já Machado (2008), cita que solutos em um efluente com peso molecular de até 100 Da podem ser tratados por EDR. Através dos resultados de fracionamento com membranas, foram demonstrados que a remoção de faixas de tamanho de moléculas variou em cada parâmetro no tratamento com carvão ativado em pó.

Para remoção de poluentes observados pelo parâmetro COD, nota-se que o tratamento biológico remove e/ou transforma as moléculas maiores de 1000 Da em menores moléculas que 1000 Da e o tratamento terciário com carvão ativado em pó adsorveu com mais eficiência as moléculas na faixa menor que 1000 Da. Pode-se observar que no tratamento por adsorção houve uma redução nas faixas onde o tratamento biológico não apresentou maiores remoções no balanço de massa.

A Equação 1 relaciona o tamanho da molécula em Daltons com o tamanho do poro da membrana (ERICKSON, 2009). Sendo assim 400 Da equivalem a 4,86 nm.

$$R = 0,66 MW^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Onde:

R = tamanho do poro em nanômetro e;

MW, massa molar em Daltons.

Segundo Machado (2010), o carvão Norit possui característica mesoporoso/microporoso, já que o diâmetro médio de seus poro é de 2,81 nm. Diante dessa característica, acredita-se que as moléculas menores que 400 Da sejam preferencialmente adsorvidas pelo carvão. A Tabela 1 apresenta os valores de DQO, absorbância 254nm e COD do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção nas diferentes frações.



Tabela 1: Resultados dos parâmetros de DQO, Absorbância 254 nm e COD para as diferentes frações do efluente bruto, efluente biotratado e efluente após adsorção.

	Efluente Bruto			Efluente Biotratado			Efluente após adsorção		
	DQO (mg/L)	Abs 254 nm	COD (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs 254 nm	COD (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs 254 nm	COD (mg/L)
In natura	340	0,7700	126	110	0,4300	25	20	0,1440	14
<1000 Da	215	0,5300	87	41	0,2800	20	13	0,0847	8
< 400 Da	205	0,4000	63	39	0,2000	15	10	0,0468	6
<200 Da	99	0,3500	53	39	0,1900	11	5,5	0,0387	4

Os resultados alcançados durante o fracionamento de moléculas mostraram valores menores para permeados de membranas de menor tamanho de poro, devido que membranas de menor poro concentraram maiores quantidades de moléculas, como era esperado.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o efluente biotratado, foram realizados experimentos simulando tratamento terciário de adsorção em CAP. A avaliação do tempo de equilíbrio para os carvões testados mostrou que em 15 minutos a adsorção atingia o equilíbrio, apesar da norma ASTM 3860 sugerir o tempo de 120 minutos. O carvão Norit foi mais eficiente na remoção dos poluentes alcançando valores de 67% de remoção de DQO no tempo de 15 minutos e 70 % em 120 minutos na concentração de 150 mgCAP/L. E ainda, nesta condição, foram obtidos valores de COD < 10 mg/L, que é uma recomendação da refinaria para que o efluente seja dessalinizado por meio de EDR. O carvão Carbomafra, mesmo em concentração de 300 mg/L não atingiu as mesmas remoções, ficando aquém do desempenho do Carvão Norit.

O fracionamento com membranas mostrou que o efluente bruto possui maiores contribuições de moléculas nas frações de: >1000 Da e < 400 Da. Ao ser tratado por processo de lodos ativados, o efluente biotratado apresentou menor contribuição na fração > 1000 Da e maior contribuição na fração < 400 Da, mostrando que houve remoção e/ou transformação das substâncias orgânicas com tamanho >1000 Da. O tratamento terciário com carvão adsorveu com maior eficiência as moléculas na fração menor que 400 Da, condicionando-o para o tratamento na eletrodialise reversa, conforme informação da refinaria, que especifica que o efluente na entrada para o sistema de dessalinização, não deva possuir substâncias orgânicas na faixa 200 – 400 Da.

4. REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA, WEF, 1998, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th edition. Washington American Public Health Association.
- ASTM 3860. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. Designation: D 3860 – 98 (Reapproved 2003).
- ECKENFELDER, W. W. J. **Industrial Water Pollution Control**, Third Edition, The McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 2000
- ERICKSON, H.P. Size and shape of protein molecules at the nanometer level determined by sedimentation, gel filtration, and electron microscopy. **Biological Procedures Online**, 11 (1), 32-51, 2009.



- MACHADO, Carla Rênes de Alencar. Avaliação do Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. 2010; Dissertação (Mestrado – Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química – UFRJ - Rio de Janeiro.
- MACHADO, Mara. Avaliação do Processo de Eletrodialise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2008. 198 f. Dissertação (Mestrado – Escola de Engenharia Programa de pós-Graduação Engenharia de Minas) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul.
- METCALF & EDDY, **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**. 3rd edition, McGraw-Hill, USA. 1991.
- VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal Minas Gerais, 1997.
- WANG F., SMITH D.W., EL-DIN M. G., Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O₃ only and O₃/H₂O₂ oxidation, and molecular size distribution analysis. **Water Research**, 40, 463-474, 2006.