



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

REMOÇÃO DE FENOL DE EFLUENTES DE REFINARIAS DE PETRÓLEO

Laerte de M. Barros Júnior¹ (Bolsista PRH-ANP 14 - DR), Gorete Ribeiro de Macedo¹, Willibaldo Shimidell Netto² e Márcio Silva Bezerra¹ (Bolsista PRH-ANP 14 – IC)

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Departamento de Engenharia Química – DEQ, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Campus Universitário, CEP 59072 – 970, Natal/RN, Brasil, E-mail:gomacedo@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Cidade Universitária, CEP 055800-900, São Paulo/SP, Brasil, E-mail: wschmidell@hotmail.com

Resumo – A remoção de compostos orgânicos refratários aos processos biológicos tradicionais presentes em efluentes de refinarias de petróleo, tem sido considerada um desafio para a indústria de petróleo devido a demanda considerável de oxigênio no corpo receptor e a toxicidade em peixes. Dentro deste enfoque mais amplo, este trabalho pretendeu estudar a remoção do fenol por processos biológico e fotoquímico-biológico com o objetivo de estabelecer a melhor forma de tratamento para remoção deste poluente. O processo fotoquímico – biológico foi o mais eficiente na degradação do fenol, apresentando eficiências de remoção de 95,6% e 80,1% para concentrações de fenol de 60 mg/L e 1000 mg/L, respectivamente, enquanto o processo biológico obteve uma eficiência máxima de remoção de apenas 49,61% para uma carga de 0,13 g de fenol/dia. Este trabalho mostrou o potencial da utilização do tratamento fotoquímico – biológico, em relação ao processo biológico, na remoção de compostos orgânicos refratários presentes em efluentes de refinarias de petróleo.

Palavras-Chave: biológico, fenol, fotoquímico – biológico, remoção

Abstract – The removal of refractory organic compounds through traditional biological processes present in oil industry wastewaters has been considered a challenge to the petroleum industry due to considerable demand of oxygen in the receiving body and toxicity to the fishes. In this wider focus, this essay intends to study the phenol removal through biological and photochemical–biological processes with the aim of establishing the best treatment form to remove this toxic compound. The photochemical–biological process was more efficient in phenol degradation, presenting removal efficiencies of 95,6% and 80,1% to phenol concentration of 60 mg/L and 1000 mg/L, respectively, while the biological process obtained a maximum removal efficiency of only 49,61% for a load of 0,13 g of phenol/day. This essay showed the potential of photochemical–biological treatment use, in relation to the biological process in the removal of refractory organic compounds from oil industry wastewaters.

Keywords: biological, phenol, photochemical–biological, removal

1. Introdução

No decorrer deste século, vários tipos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados, com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo lançamento de águas residuárias industriais em corpos d'água receptores. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os efluentes provenientes de indústrias vêm sofrendo constantes alterações em suas composições, através da inclusão de grande número de compostos químicos utilizados ou gerados na linha de processamento industrial (Costa, 1999).

Sendo um dos setores industriais onde o enquadramento às normas ambientais se torna mais urgente, a indústria do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos onde as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, as quais provocam danos claros ao meio ambiente. Deve-se buscar formas de reduzir a presença destas substâncias nos efluentes da indústria de petróleo ou desenvolver processos que permitam uma segura destruição destas moléculas nestes efluentes.

Com a finalidade de avaliar a possibilidade do tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, foi realizada uma comparação do desempenho do processo biológico em relação ao processo combinado (pré-tratamento fotoquímico com posterior tratamento biológico) de forma que se possa estabelecer a melhor forma de tratamento para remoção de fenol de efluentes de refinarias de petróleo.

2. Metodologia

Foi avaliado o desempenho do processo biológico em relação ao processo combinado (fotoquímico - biológico) para degradação do fenol, cuja concentração presente em efluentes de refinarias de petróleo ultrapassa o limite permitido pela legislação ambiental em vigor.

2.1. Descrições dos Sistemas

As figuras 1 e 2 apresentam os pontos de amostragem para os tratamentos biológico e fotoquímico - biológico, respectivamente. Os parâmetros que foram analisados em cada ponto são discriminados a seguir.

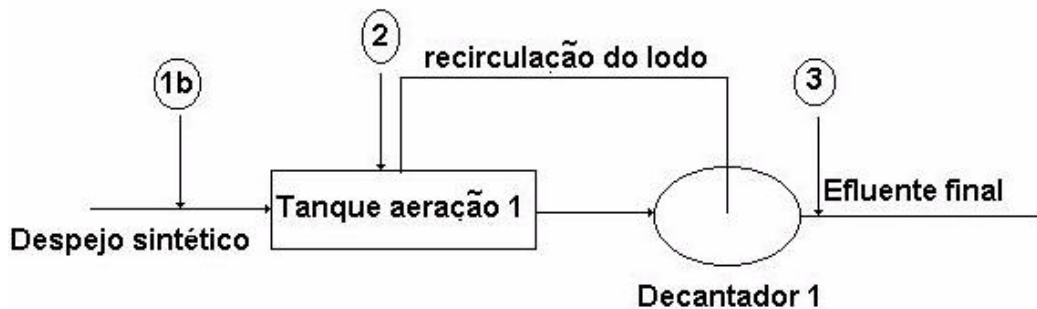


Figura 1. Localização dos pontos de amostragem para o tratamento biológico

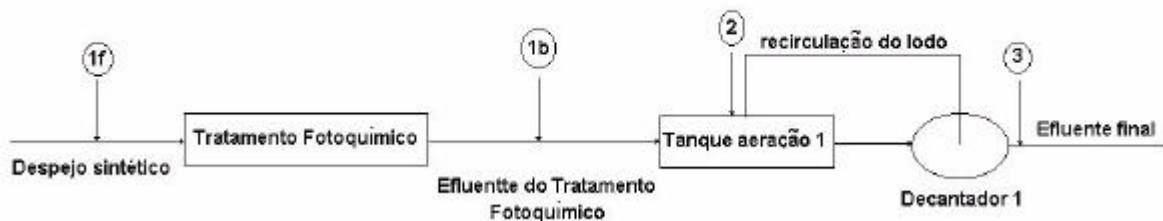


Figura 2. Localização dos pontos de amostragem para o tratamento fotoquímico - biológico

- Ponto 1f (afluente do tratamento fotoquímico): DQO (Demanda química de oxigênio), pH e Temperatura.
- Ponto 1b (efluente do tratamento fotoquímico): DQO, pH e Temperatura.
- Ponto 2 (interior dos tanques de aerção): DQO, SSV (sólidos suspensos voláteis), pH e temperatura. Todas as análises foram realizadas em amostras filtradas
- Ponto 3 (efluente do decantador secundário): DQO e SSV. A DQO nesse ponto foi total.

A alimentação dos sistemas foi realizada através de bomba dosadora tipo peristáltica, de forma contínua.

O despejo sintético foi introduzido nos sistemas por intermédio da bomba já referida, a partir de um balão de fundo chato com capacidade de 10L. Um agitador de eixo vertical com hélice foi instalado no sistema para completa homogeneização do efluente.

A vazão de alimentação da bomba foi ajustada uma vez por dia, para garantir que as carga orgânica e tóxica adicionada ao sistema diariamente, fosse mantida constante.

No processo fotoquímico foram adicionados soluções de ferro e peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1 mM e 100 mM, respectivamente.

A transferência de oxigênio para a massa líquida foi efetuada através de difusores do tipo utilizados para aquários.

A recirculação de lodo dos decantadores aos tanques de aeração foi realizada através de um canal da mesma bomba peristáltica utilizada para alimentação do sistema, caracterizando uma razão de recirculação de 1:1.

O descarte do lodo foi efetuado manualmente nos tanques de aeração por intermédio de copos Griffin, de modo a garantir a manutenção das idades de lodo determinadas para cada tanque. A operação de descarte de lodo foi realizada diariamente.

2.2. Métodos Analíticos

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos foram realizadas de acordo com os ensaios padronizados dos “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Eaton et al, 1995).

3. Resultados e Discussão

Uma pesquisa bibliográfica para determinação dos principais compostos tóxicos presentes em efluentes de refinarias de petróleo foi realizada. De acordo com as diferentes referências encontradas para caracterização de despejos provenientes deste tipo de indústria (Damato, 1997; Vitoratto, 2002), foi possível constatar que as concentrações dos principais constituintes encontram-se dentro da faixa de variação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Faixa de variação dos despejos provenientes de refinarias de petróleo (afluente ao processo biológico)

Compostos (mg/L)	Faixa de variação (mg/L)
Acenafteno	0 – 0,015
Benzeno	0 - 2
Cianetos	0,038 – 3
Cloretos (salinidade)	63 - 277
Compostos fenólicos	0,9 - 60
Nitrogênio amoniacal	3,4 - 50
Naftaleno	0 – 3,7
Nitrato	0,1 – 0,15
Nitrito	0,013 – 0,13
Nitrobenzeno	0,058 – 0,073
Óleos e graxas	28 - 296
Sulfetos	0,5 – 4,5
Tolueno	0 – 0,179
Xileno	0 – 1,25

Segundo Damato (1997), entre os poluentes prioritários que são encontrados mais frequentemente em efluentes de refinarias de petróleo estão: amônia, benzeno, cianeto, fenóis, naftaleno, tolueno e xileno.

Segundo Santiago (2002), os compostos presentes nestes efluentes são medidos por parâmetros globais, DQO e TOC, que variam na faixa de 70 a 100 mg DQO/L e 20 a 35 mg TOC/L e, que a identificação destes compostos é um desafio para a indústria de petróleo.

Resultados preliminares de degradação de uma solução sintética de fenol com um lodo não adaptado serão apresentados, utilizando dois diferentes tipos de tratamentos: biológico e fotoquímico-biológico.

3.1. Remoção de Fenol por Processo Biológico

A primeira etapa do estudo foi constituída de experimentos de degradação de fenol por processo biológico, sendo realizada durante o período compreendido entre 16 e 24 de maio de 2002, com a utilização de um lodo não adaptado cedido pela Chevron Oronite Brasil Ltda como inóculo para o sistema de lodos ativados (Figura 1).

A Figura 3 apresenta a DQO afluente e efluente da solução sintética de fenol empregada nesta etapa do trabalho. Nestes experimentos foram aplicados uma carga de 0,13 g de fenol/dia.

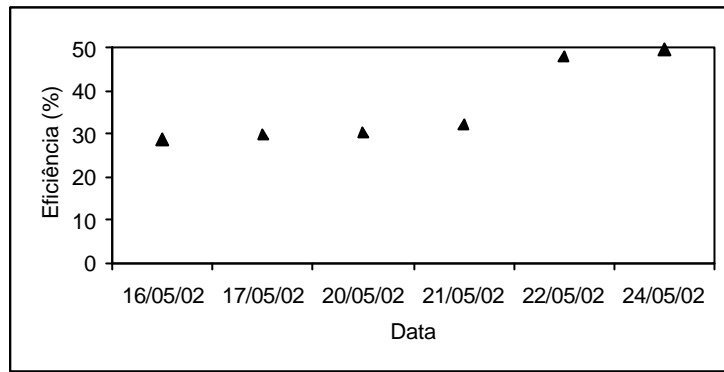


Figura 3. DQO afluente e efluente da solução sintética de fenol para o sistema de lodos ativados

A figura 3 mostra que a degradação biológica de fenol utilizando um lodo não adaptado apresentou um baixo rendimento. A eficiência máxima de remoção de fenol foi de 49,61% o que demonstra o efeito tóxico da utilização de uma carga de 0,13 g de fenol/dia aplicado a um lodo não adaptado.

A Figura 4 mostra a variação da concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) no interior do tanque de aeração para o sistema de lodos ativados da Figura 1

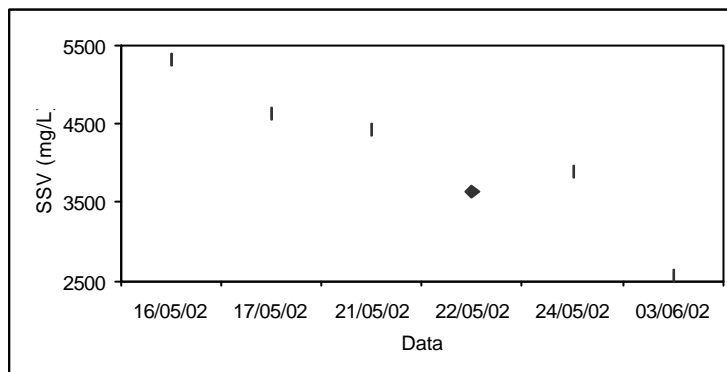


Figura 4. Variação da concentração de SSV no tanque de aeração

A concentração de SSV no interior do tanque de aeração apresentou uma tendência decrescente ao longo do período estudado. Provavelmente, ambas as diminuições foram ocasionadas pela má floculação do lodo biológico devido ao efeito tóxico da aplicação de uma carga de 0,13 g de fenol/dia a um lodo não adaptado, o que ocasionou a perda de sólidos pelo efluente final.

3.2. Remoção de Fenol por Processo Fotoquímico - Biológico

A segunda etapa deste trabalho consistiu na determinação da eficiência do processo combinado fotoquímico-biológico para diferentes cargas de fenol (60 e 1000 mg/L). A Figura 5 apresenta a variação da eficiência de remoção do fenol em função do tipo de processo utilizado.

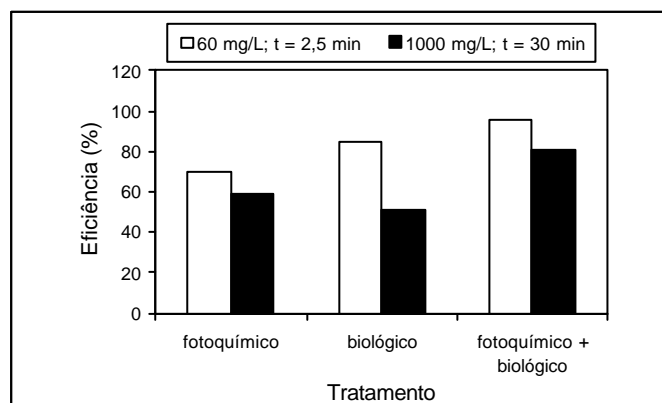


Figura 5. Variação da eficiência de remoção do fenol em função do tipo de processo utilizado

A Figura 5 mostra que a utilização do processo combinado fotoquímico – biológico forneceu elevadas eficiências de degradação do fenol. Para uma concentração inicial de 60 mg/L de fenol com uma duração de 2,5 minutos, o processo fotoquímico (primeira etapa do processo) removeu 70,5% e o processo biológico (segunda etapa do processo) foi responsável pela remoção de 85,20%, o que resultou numa remoção global de 95,63% do fenol utilizado inicialmente. Para uma concentração de 1000 mg/L de fenol com uma duração de 30 minutos, o processo fotoquímico (primeira etapa do processo) foi responsável pela remoção de 59,42% e o processo biológico (segunda etapa do processo) removeu 51,50%, o que resultou numa remoção global de 80,31% do fenol utilizado inicialmente.

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o processo biológico apresentou baixa eficiência na remoção do fenol, enquanto o processo combinado fotoquímico – biológico apresentou elevada eficiência na degradação de fenol para as diferentes concentrações iniciais de fenol estudadas nesta etapa do trabalho, demonstrando o potencial da estratégia de combinar os dois processos fotoquímico e biológico, na remoção de compostos orgânicos refratários presentes em efluentes de refinarias de petróleo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP (Agência Nacional de Petróleo) pelo apoio financeiro dado para realização deste trabalho.

6. Referências

- COSTA, A. J. M. P. Estudo de tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquearias. 1999. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- DAMATO, M. Estudo da influência do nível de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo na sua toxicidade, empregando diferentes espécies indicadora. 1997. 336f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- EATON, A. D., CLESCERI, L. S. Greenberg, A. E. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19.ed. New York: APHA, 1995.
- SANTIAGO, V.M.S. 2002. Informações pessoais.
- VITORATTO, E. 2002. Informações pessoais.