

INSERÇÃO DE REATOR LATERAL ANAERÓBIO EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS TRATANDO EFLUENTE DE REFINARIA PARA MINIMIZAÇÃO DO DESCARTE DE SÓLIDOS

J. P. G. L. MACHADO¹, T. M. S. de CASTRO², V. M. F. ALEXANDRE¹, V. M. J. SANTIAGO³, A. C. F. P. de CERQUEIRA³, M. C. CAMMAROTA¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Universidade do Grande Rio

³ Centro de Pesquisas da Petrobras

E-mail para contato: christe@eq.ufrj.br

RESUMO – A elevada geração de lodo em Lodos Ativados é a principal desvantagem deste sistema de tratamento de efluentes. As refinarias de petróleo geram elevados volumes de efluentes, agravando o problema e tornando necessário o estudo de métodos eficientes de redução da geração de lodo. Uma das alternativas existentes é a inserção de um Reator Lateral Anaeróbico à linha de reciclo de lodo do sistema de Lodos Ativados, pois a alternância de ambientes com abundância e carência de substrato e oxigênio reduz o coeficiente de rendimento celular (Y_{obs}). Neste estudo, esta alternativa foi avaliada no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, sob diferentes idades do lodo e condições de operação, verificando-se que estas influenciam no resultado e atingindo-se um máximo de redução de Y_{obs} de 51%, sem prejuízo da remoção de DQO. Tal resultado, reproduzido em um segundo experimento, comprova a viabilidade desta alternativa em sistemas de tratamento de refinarias de petróleo.

1. INTRODUÇÃO

Em nossa sociedade, o petróleo representa a principal fonte de energia utilizada. Porém, sem passar pelo processo de refino, este apresenta pouco ou nenhum valor agregado. As refinarias, portanto, podem ser consideradas o coração da indústria petrolífera (Mariano, 2005).

O sistema de Lodos Ativados é um dos mais utilizados no tratamento de efluentes domésticos e industriais (Foladori *et al.*, 2010), sendo também muito utilizado nas refinarias de petróleo. Porém, apresenta como desvantagem a elevada produção de lodo, que representa aproximadamente a mesma quantidade de biomassa gerada pelo crescimento (Ma *et al.*,

2012). Apesar de o volume de lodo de excesso representar 1-2% do volume total de efluente tratado em uma estação, o custo com seu gerenciamento pode chegar a 60% do custo total de operação da planta (Foladori *et al.*, 2010). Com a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil (Brasil, 2010), além da questão econômica associada ao gerenciamento do lodo, a questão ambiental se torna um agravante, pois a premissa básica da nova lei é a prevenção da geração dos resíduos, seguida da redução da quantidade, reaproveitamento, tratamento e, só então, disposição final.

Algumas modificações no processo podem ser implementadas para reduzir a geração de lodo, como utilizar aeração prolongada e carga mássica reduzida (MetCalf & Eddy, 2003; von Sperling, 2002). As refinarias brasileiras da Petrobras que tratam os efluentes por Lodos Ativados já produzem naturalmente menos lodo por adotarem essas condições. Contudo, a geração de efluentes em uma refinaria é bastante elevada, pois o consumo de água é elevado, sendo aproximadamente 1:1 em termos de volume de petróleo processado (Petrobras, 2012). Assim, o problema da geração de lodo se agrava e a redução da produção de lodo se torna uma necessidade.

Uma das alternativas estudadas para a redução de lodo é a inserção de um Reator Lateral Anaeróbio ou Anóxico na linha de reciclo do lodo, pois o coeficiente máximo de crescimento heterotrófico assume valores menores em condições anóxicas quando comparado com as condições aeróbias (Foladori *et al.*, 2010). Em anaerobiose, os micro-organismos estão sujeitos a um choque fisiológico criado pela falta de oxigênio e substrato e utilizam ATP como fonte de energia. Quando são submetidos novamente à aerobiose, na presença de substrato exógeno, reconstroem suas reservas energéticas às custas do crescimento, reduzindo a produção de lodo (Foladori *et al.*, 2010).

Chon *et al.* (2011) avaliaram a inserção de um Reator Lateral Anaeróbio em um sistema de bancada comparando os resultados com diversos controles: Reator Lateral Aeróbio, Digestor Aeróbio, Digestor Anaeróbio e um sistema sem descarte de lodo. Os autores concluíram que a alternância dos ambientes com abundância e carência de substrato e oxigênio é necessária para atingir a mais alta redução de sólidos biológicos.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a inserção de um Reator Lateral Anaeróbio em um sistema de Lodos Ativados de bancada tratando efluente de refinaria de petróleo, avaliando o fator de crescimento sob diferentes condições de operação e idade do lodo, de modo a verificar o potencial de aplicação desta tecnologia nas refinarias.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Origem do Efluente e do Lodo

Para a operação dos biorreatores foi utilizada uma mistura de efluentes consistindo de duas correntes de efluentes provenientes de uma refinaria de petróleo e um efluente sintético composto por substâncias tipicamente encontradas nos efluentes de refinaria. As duas correntes de efluente industrial foram coletadas em bombonas plásticas de 20 L e armazenadas à temperatura ambiente até o momento do uso. Uma das correntes, denominada Água Ácida, apresentou DQO de 1463 ± 687 mg/L; a outra corrente, denominada Água Oleosa, apresentou DQO de 331 ± 144 mg/L.

A composição do efluente sintético se baseou na composição proposta por Brookes (2005), com modificações. Alguns componentes da formulação foram retirados para reduzir a exposição dos técnicos a substâncias muito tóxicas e a concentração de NaCl foi ajustada para valor de salinidade próximo ao encontrado nas refinarias Petrobras (600 mg Cl⁻/L). Além disso, para reduzir o volume de efluente sintético adicionado na alimentação dos biorreatores as concentrações foram multiplicadas por um fator de 10 vezes. A composição do efluente sintético utilizado neste estudo, com DQO média de 24860 ± 1407 mg/L, encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do efluente sintético concentrado utilizado neste estudo

Composto	Concentração (mg/L)
Tolueno	190
Etilbenzeno	40
Xileno	100
Naftaleno	17
Fenol	250
Ácido acético	280
Ácido propiônico	70
Ácido butírico	20
Etanol	13000
Etilenoglicol	1580
NaCl	9887
Uréia	2140
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	2960
KH ₂ PO ₄	480

O lodo utilizado como inóculo dos biorreatores foi proveniente de uma refinaria de petróleo. Por ser lodo centrifugado e, portanto, pastoso, foi caracterizado em termos de massa de sólidos por massa total de resíduo, apresentando 114 mg ST/g de amostra úmida e 74 mg SV/g de amostra úmida. O lodo foi coletado em latas de alumínio protegidas com papel e armazenado a 4°C até o momento do uso.

2.2. Alimentação dos Biorreatores

A alimentação utilizada nos biorreatores consistia de uma mistura de duas correntes de efluente de refinaria e um efluente sintético. De modo a reduzir o consumo de efluente industrial, estipulou-se que metade da demanda química de oxigênio (DQO) seria proveniente do efluente sintético. Como as correntes de refinaria apresentavam concentração de nitrogênio suficiente para o desenvolvimento microbiano (DQO:N de 100:5) e deficiência de fósforo, a alimentação foi suplementada com uma solução de fósforo composta por 40,42 g Na₂HPO₄.12H₂O/L e 6,58 g KH₂PO₄/L de modo a se manter uma relação DQO:P de 100:1. Além disso, a fim de melhorar a sedimentabilidade do lodo, soluções de 6,66 g FeCl₃.6H₂O/L e de 4,0 g Al₂(SO₄)₃.18H₂O/L também eram adicionadas à alimentação, seguindo a recomendação de Novak *et al.* (2007).

A estação de tratamento da refinaria opera com DQO afluente de aproximadamente 600 mg/L, tempo de retenção hidráulica (TRH) de 11 h e razão de reciclo (r) de 1. Como o reciclo de lodo em escala laboratorial é problemático, para simular essas condições a saída dos

biorreatores era adicionada à mistura de efluentes descrita acima, mantendo-se a proporção em 1:1 (em volume) e o TRH era mantido em 5,5 h. A composição da alimentação dos biorreatores se encontra na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição da alimentação dos biorreatores

Efluente / Solução	Composição/Origem	Volume
Água Ácida	Refinaria	2 L
Água oleosa	Refinaria	3,8 L
Efluente sintético	Tabela 1	120 mL
Solução de fósforo	40,42 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / L 6,58 g KH_2PO_4 / L	12 mL
Solução de ferro	6,66 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / L	100 mL
Solução de alumínio	4,0 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ / L	100 mL
Saída dos biorreatores	Biorreatores	10 L
Água destilada	--	q.s.p. 20 L

2.3. Operação dos Biorreatores

Neste estudo foram utilizados dois biorreatores de Lodos Ativados operando em regime contínuo, cujo projeto se baseou em um modelo proposto por Ramalho (1983), que não necessita de reciclo: um biorreator denominado Controle, que simulava as condições de operação da refinaria, e um biorreator denominado Teste, que apresentava um Reator Lateral Anaeróbio acoplado ao reator aeróbio. Os biorreatores de Lodos Ativados apresentavam volume útil de 2,68 L, com 1,84 L no compartimento de aeração e 0,84 L no compartimento de sedimentação. O licor misto era mantido aerado e em suspensão por meio de introdução de ar comprimido através de difusor poroso instalado ao fundo dos biorreatores. Uma placa móvel separava os dois compartimentos, sendo que uma abertura ao fundo do reator definia a passagem de lodo de um compartimento para o outro. O Reator Lateral consistia de um *erlenmeyer* de 300 mL com 250 mL de volume útil que era eventualmente purgado com nitrogênio para manter o potencial de oxi-redução (ORP) próximo de -250 mV. O conteúdo deste reator era mantido homogêneo através de agitação magnética – o mínimo necessário para manter os sólidos em suspensão.

A operação do biorreator Controle consistia basicamente em alimentar continuamente o reator de Lodos Ativados com a mistura de efluentes e retirar diariamente (com exceção dos finais de semana) 134 mL de licor misto do reator de modo a manter a idade do lodo em 20 d, assim como na refinaria. Como o biorreator apresenta o compartimento de sedimentação junto ao tanque de aeração, retirava-se a placa móvel e, após homogeneização de todo o conteúdo do reator, retirava-se uma amostra representativa do licor misto. Já o biorreator Teste consistia do reator de Lodos Ativados, alimentado da mesma forma que o Controle, e do Reator Lateral. Todos os dias (com exceção dos finais de semana) retirava-se 134 mL de lodo do reator de Lodos Ativados. Desse volume, uma parte era descartada e o restante era espessado a um volume de 25 mL. Em seguida, 25 mL eram retirados do Reator Lateral. Novamente, uma parte era descartada, sendo o restante adicionado no Reator de Lodos Ativados. Por último, os 25 mL de lodo espessado eram adicionados no Reator Lateral. A Figura 1 exemplifica o descarte de lodo no biorreator Teste. Foram testadas diferentes idades do lodo,

dependendo do volume descartado: 210 d, com descarte de lodo mínimo e suficiente apenas para análise de sólidos suspensos, e 75 d, conforme sugerido por Chon *et al.* (2011).

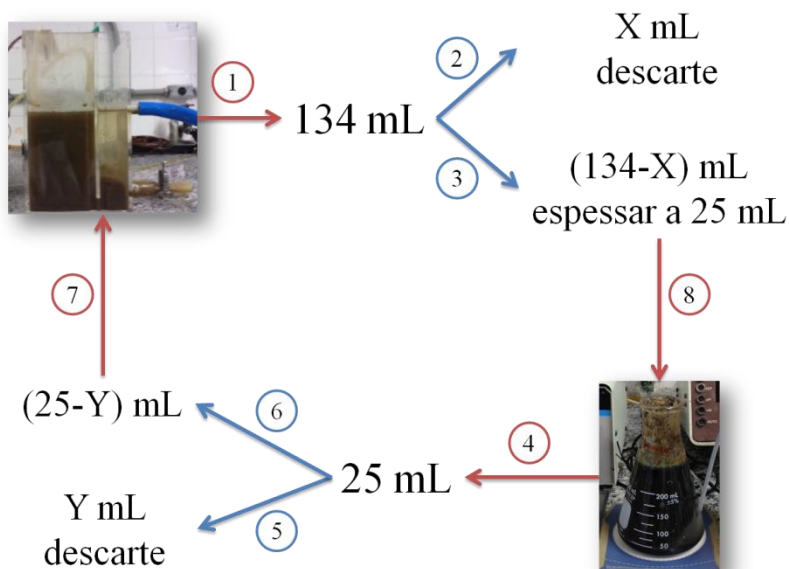


Figura 1 – Descarte de lodo no biorreator Teste. Os números de 1 a 8 representam a ordem em que cada etapa era realizada.

2.4. Métodos Analíticos

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinadas de acordo com os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 2005), com a ressalva de que as amostras eram lavadas com água destilada e centrifugadas a 2069 g por 10 min antes de analisadas. Um índice volumétrico de lodo (IVL) modificado foi determinado por sedimentação de 25 mL de licor misto em provetas de 25 mL por 40 min, servindo apenas como comparação da sedimentabilidade do lodo nos biorreatores Controle e Teste. No sobrenadante das amostras, media-se o pH e a DQO solúvel, de acordo com o método 5220 D (APHA, 2005). A determinação de Y_{obs} dos biorreatores foi feita através de balanço de massa, conforme sugerido por Chon *et al.* (2011). A significância dos resultados obtidos foi avaliada pelo teste *t-Student* com 95% de confiança, empregando-se o *software* Statistica 7.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biorreatores Controle e Teste operaram por um período total de 170 d, divididos em 6 períodos com base na condição de operação e no perfil de crescimento. Os biorreatores operaram da mesma forma nos primeiros 14 dias para adaptação do lodo. Em seguida, foram diferenciados, com o biorreator Teste operando com um Reator Lateral Anaeróbio. O Controle operou sempre com idade do lodo 20 d, enquanto o Teste operou com idade do lodo 210 d (dos dias 15 ao 64) e 75 d (dos dias 65 ao 170). Em nenhum período foi observada diferença significativa na remoção de DQO, que apresentou médias de $80,3 \pm 6,5\%$ no Controle e $79,2 \pm 8,1\%$ no Teste, ou seja, a modificação proposta não afetou a remoção de substrato. O pH também não apresentou diferença significativa, mantendo valores próximos

de 7 nos dois biorreatores. Apesar de o IVL calculado não representar o valor real devido à modificação do método, o biorreator Teste apresentou valores sempre inferiores ao Controle, sugerindo melhor sedimentação do lodo. No período com maior redução de crescimento (dias 65 a 98), o IVL do Teste (104 ± 16 mL/g SST) foi metade do IVL do Controle (209 ± 45 mL/g SST). Os principais resultados encontram-se na Figura 2, na qual é possível observar a diferença significativa no descarte de lodo, tanto diário, quanto acumulado.

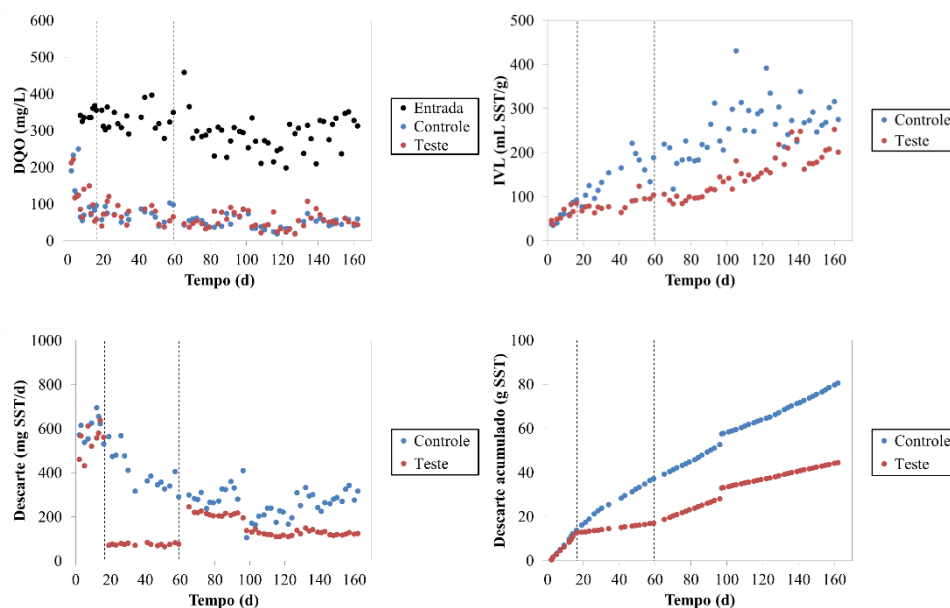


Figura 2 – Principais resultados da operação dos biorreatores.

O balanço de massa realizado em termos de sólidos suspensos totais e DQO consumida permitiu o cálculo do coeficiente de rendimento celular. Mesmo em períodos com a mesma condição de operação, os resultados foram separados devido ao perfil do gráfico de SST acumulado x DQO consumida acumulada. Os valores de Y_{obs} obtidos encontram-se na Tabela 3, bem como as reduções no crescimento. Como se pode observar, foi obtida uma redução de 51,2% no coeficiente de rendimento, resultado bastante expressivo. A idade do lodo, bastante diferente nos dois biorreatores, é uma das causadoras dessa redução observada, pois o aumento desse parâmetro naturalmente reduz o crescimento. Porém, Chon *et al.* (2011) mostraram que a modificação do processo de Lodos Ativados através da inserção de um Reator Lateral Anaeróbio é a configuração que apresenta a menor geração de lodo, bem como sedimentação e qualidade do efluente estáveis - os autores compararam os resultados com sistema de Lodos Ativados com inserção de Reator Lateral Aeróbio, Digestor Aeróbio, Digestor Anaeróbio e tempo de retenção de sólidos (TRS) estendido (sem descarte de lodo).

Como se pode observar na Tabela 3, os valores de Y_{obs} sofreram queda ao longo do tempo. Como o Controle apresentou o mesmo comportamento, este não é efeito apenas da modificação do processo, e sim da operação. Em escala laboratorial, pode ocorrer alguma deficiência nos Lodos Ativados que pode alterar a diversidade microbiana, levando à modificação do coeficiente de rendimento. Porém, com a continuação dos estudos, percebeu-se que o efluente sintético utilizado na composição da alimentação dos biorreatores prejudica a sedimentação do lodo e leva a uma maior perda de sólidos no efluente tratado. Assim, a

redução do coeficiente de rendimento também foi atribuída ao uso do efluente sintético na alimentação dos biorreatores.

Tabela 3 – Valores de Y_{obs} e reduções obtidas em cada período de operação

Dias	Biorreator	Idade do lodo (d)	Y_{obs}	Redução (%)
1 a 14	Controle	20	0,5197	---
	Teste	20	0,4981	
15 a 40	Controle	20	0,3852	34,7
	Teste	210	0,2514	
41 a 64	Controle	20	0,1933	---
	Teste	210	0,2222	
65 a 98	Controle	20	0,2038	51,2
	Teste	75	0,0994	
100 a 126	Controle	20	0,1757	40,9
	Teste	75	0,1038	
127 a 170	Controle	20	0,1455	28,2
	Teste	75	0,1045	

Para validar o resultado obtido, foi dada partida novamente nos biorreatores, com novo inóculo e nova alimentação. Como o efluente sintético prejudica a operação, ele foi retirado da composição da alimentação, que passou a ser feita com as duas correntes de refinaria (Água Ácida e Água Oleosa), mantendo os outros componentes: soluções de fósforo, ferro e alumínio. Nessa etapa do estudo, a melhor condição em termos de idade do lodo foi mantida, ou seja, Controle com idade do lodo 20 d e Teste com 75 d. O estudo foi feito por um período total de 98 d, separados em dois períodos com base na operação. No período 1 (dias 1 a 52) utilizou-se DQO de alimentação 1000 mg/L e TRH 11 h, sem simular o reciclo da refinaria. Já no período 2 (dias 53 a 98), a operação foi igual à do primeiro estudo, quando se obteve 51,2% de redução no crescimento, ou seja, DQO de alimentação 600 mg/L diluída com efluente tratado (saída do reator) para simular o reciclo de 1:1 e TRH de 5,5 h. Nesta etapa, o perfil do gráfico de SST acumulado x DQO consumida acumulada foi melhor, principalmente porque o efluente sintético não foi mais utilizado. No primeiro período de operação não foi observada diferença no crescimento, sendo obtidos valores de Y_{obs} de 0,073 e 0,082 no Controle e no Teste, respectivamente. No segundo período, que simulava as condições de operação da refinaria, foram obtidos valores de 0,127 (Controle) e 0,067 (Teste), ou seja, 47,6% de redução no coeficiente de rendimento. Novamente, não foram observadas diferenças significativas na remoção de DQO, podendo-se considerar que o resultado foi reproduzido.

No primeiro estudo, quando foram avaliadas diferentes idades do lodo no biorreator Teste, a maior redução de crescimento obtida foi com idade do lodo 75 d. Já no segundo estudo, diferentes condições de operação foram avaliadas, mantendo-se a idade do lodo do biorreator Teste em 75 d. Nesse caso, só foi observada diferença significativa no coeficiente de rendimento quando as condições do primeiro estudo foram reproduzidas. Dessa forma, os resultados obtidos demonstram a potencial aplicação da tecnologia nas estações de tratamento das refinarias. Porém, a condição de operação é um fator importante a ser avaliado, uma vez que diferentes condições levam a diferentes resultados.

4. CONCLUSÕES

A inserção de um Reator Lateral Anaeróbico no sistema de Lodos Ativados de bancada tratando efluente de refinaria de petróleo apresentou resultados bastante promissores, reduzindo o crescimento de biomassa em aproximadamente 50%, sem prejuízo na remoção de DQO e na sedimentação do lodo. Porém, são necessários mais estudos antes da aplicação em escala industrial, uma vez que foi observado que as condições de operação exercem grande influência no resultado obtido.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. 21ª Ed., Washington, 2005.
- BRASIL. Lei nº 12.305, 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em 24 de julho de 2013.
- BROOKES, A. *Immersed membrane bioreactors for produced water treatment*. Tese de Doutorado, Cranfield University, 2005.
- CHON, D. H.; ROME, M.; KIM, Y. M.; PARK, K. Y.; PARK, C. Investigation of the sludge reduction mechanism in the anaerobic side-stream reactor process using several control biological wastewater treatment process. *Water Research*, v. 45, p. 6021-6029, 2011.
- FOLADORI, P.; ANDREOTTOLA, G.; ZIGLIO, G. *Sludge reduction technologies in wastewater treatment plants*. IWA Publishing, Londres, 2010.
- MA, H.; ZHANG, S.; LU, X.; XI, B.; GUO, X.; WANG, H.; DUAN, J. Excess sludge reduction using pilot-scale lysis-cryptic growth system integrated ultrasonic/alkaline disintegration and hydrolysis/acidogenesis pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 116, p. 441-447, 2012.
- MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino do petróleo*. 1ª reimpressão de 2008, Interciência, Rio de Janeiro, 2005.
- METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4ª Ed., McGraw-Hill, 2003.
- NOVAK, J. T.; CHON, D. H.; CURTIS, B. A.; DOYLE, M. Biological solids reduction using the Cannibal process. *Water Environment Research*, v. 79, n. 12, p. 2380-2386, 2007.
- PETROBRAS. Relatório de Sustentabilidade, 2012.
- RAMALHO, R. S. *Introduction to wastewater treatment process*. 2ª Ed., Academic Press, 1983.
- VON SPERLING, M. *Lodos ativados*. 2ª Ed., 4ª Reimpressão, Editora UFMG, Belo Horizonte, 2002.