

# REMOÇÃO DE FENOL DE EFLUENTES DE REFINÁRIAS DE PETRÓLEO

## PHENOL REMOVAL OF WASTEWATER FROM OIL REFINERY

### **LAERTE M. BARROS JÚNIOR**

Doutorado em Eng. Química. PETROBRÁS.  
E-mail: laertejr@petrobras.com.br

### **LUCIANI PAOLA R. CRUZ BARROS**

Eng. Química. UFRN.  
E-mail: luciani@eq.ufrn.br

### **GORETE R. MACEDO**

Doutorado em Eng. Química. PETROBRÁS.  
E-mail: gorete@eq.ufrn.br

### **WILLIBALDO SCHIMIDELL NETTO**

Eng. Química. UFRN.  
E-mail: netto@eq.ufrn.br

**Envio em:** Julho de 2013  
**Aceite em:** Agosto de 2013

## 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, em virtude da demanda considerável de oxigênio no corpo receptor e a toxicidade à vida aquática. A respirometria, ou seja, a determinação da velocidade de respiração de uma biomassa ativa constitui-se em metodologia bastante adequada para a quantificação de atividade biológica aeróbia. No presente trabalho, propõe-se a utilização da respirometria para avaliar o efeito de inibição do fenol na capacidade de oxidação de um determinado lodo. O estudo da remoção de fenol empregando tratamento biológico e fotoquímico-biológico também foi objetivo deste trabalho. A respirometria foi realizada em ensaios conduzidos com efluente sintético, utilizando-se como inóculo lodo proveniente um sistema de tratamento biológico de resíduos de uma Refinaria de Petróleo. Os ensaios de degradação do fenol foram realizados em um sistema de lodos ativados e em um reator fotoquímico. Os resultados mostraram que o processo fotoquímico – biológico foi o mais eficiente na degradação do fenol, mostrando o potencial da utilização do tratamento combinado, fotoquímico – biológico, em relação ao processo biológico. A caracterização de biomassas utilizando a metodologia de respirometria mostrou que esta é uma ferramenta extremamente útil na avaliação da toxicidade do fenol ao tratamento biológico.

**Palavras-chave:** Tratamento Biológico. Fenol. Fotoquímico – Biológico. Respirometria.

## ABSTRACT

*The removal of organic refractory to traditional biological processes present in effluents of oil refineries has been considered a challenge to the oil industry because the considerable demand for oxygen in the receiving body and toxicity to aquatic life. The respirometry, namely the determination of the respiratory rate of a biomass is active in quite adequate methodology for quantification of biological aerobic activity. In this work, we propose the use of respirometry to evaluate the inhibition effect of phenol on the capacity of oxidation of a particular sludge. The study of phenol removal using biological treatment and photochemical-biological cases seems to be as usual. The respirometry was performed in tests conducted with synthetic wastewater using as inoculum sludge from a system of biological waste treatment of an oil refinery. The phenol degradation tests were performed in an activated sludge system and a photochemical reactor. The results showed that the chemical process was the most efficient biological degradation of phenol, demonstrating the potential of using the combined treatment, photochemical and biological cases, for the biological process. The characterization of biomass using respirometric method showed that this is an extremely useful tool in evaluating the toxicity of phenol to the biological treatment.*

**Keywords :** Biological Treatment. Phenol. Photochemical - Biological. Respirometry.

## 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 para o qual o enquadramento às normas ambientais se torna mais urgente, o processamento do petróleo tem, nos seus sistemas produtivos, vários processos em que as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, as quais provocam danos claros ao meio ambiente. Devem-se buscar formas de reduzir a presença dessas substâncias nos efluentes da indústria de petróleo ou desenvolver processos que permitam uma segura destruição dessas moléculas nesses efluentes.

A respirometria, ou seja, a determinação da velocidade de respiração de uma biomassa ativa constitui metodologia bastante adequada à quantificação da atividade biológica aeróbia, em particular na caracterização cinética de uma cultura mista. Dados respirométricos têm sido utilizados, com sucesso, por diversos pesquisadores (ELLIS *et al.*, 1996; SHISHIDO; TODA, 1996; WATANABE *et al.*, 1996).

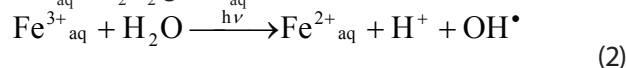
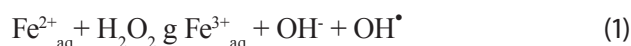
O presente trabalho tem por objetivo avaliar os parâmetros dos modelos cinéticos de Monod e de Andrews (Equações 1 e 2, respectivamente), aplicados ao consumo de substrato, quantificando as possíveis mudanças que ocorrem na atividade de diferentes biomassas, através da medida da velocidade específica de consumo de oxigênio.

$$QO_2 = QO_{2\max} \frac{S}{K_S + S}$$

$$QO_2 = QO_{2\max} \frac{S}{S + K_S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2)$$

Também é objetivo deste trabalho avaliar o desempenho do processo biológico, com lodo não adaptado, com relação ao processo combinado: pré-tratamento fotoquímico com posterior tratamento biológico, para remoção de fenol presente em efluentes industriais.

O processo fotoquímico é aplicado como um processo de pré-tratamento para diminuir a toxicidade do efluente para posterior tratamento biológico. O processo foto-Fenton pode ser descrito como uma combinação de  $H_2O_2$  com íons  $Fe^{2+}$ , em presença de radiação UV. A primeira etapa do processo consiste na reação de Fenton (1). Os íons  $Fe^{3+}$  sofrem fotólise (2), pela ação da radiação UV, reduzindo-se ao seu número de oxidação inicial, os quais reagem, novamente, com o  $H_2O_2$ , conforme a reação 1, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila. Os radicais hidroxila formados reagem com as espécies orgânicas presentes no meio (RH), promovendo a oxidação das mesmas (3), gerando substâncias menos tóxicas que possam ser degradadas por processos biológicos, que são as formas de tratamento mais baratas para remoção de compostos orgânicos.



## 2 METODOLOGIA

### 2.1 MICRORGANISMO E MEIO

O material biológico foi coletado de um Sistema de Lodos Ativados pertencente a uma Refinaria de Petróleo. O meio sintético básico que foi utilizado nesses experimentos está descrito na tabela 1 (XIONG *et al.*, 1998).

Tabela 1 - Meio sintético básico.

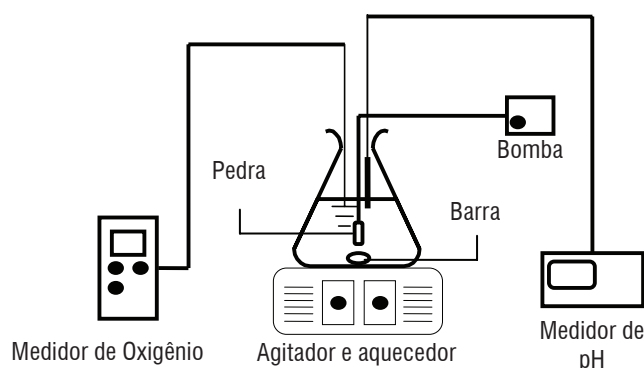
Compostos	Concentração (mg/L)
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	41,7
$KH_2PO_4$	25,3
$MnSO_4$	53,0
$CaCl_2$	28,3

## 2.2 RESPIROMETRIA

Um erlenmeyer de 1 L foi adaptado para permitir a entrada de um eletrodo de pH e um eletrodo para a medida da concentração de oxigênio dissolvido e

temperatura. Esse erlenmeyer foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento, de forma a permitir trabalhar sob frequência de agitação de 300 rpm, temperatura de 30°C e pH=7,0, conforme mostrado na figura 1.

Figura 1 - Sistema experimental utilizado nos ensaios de respirometria.



Tomou-se cerca de 1 Litro da suspensão de lodo, permitia-se a decantação dos sólidos e retirava-se o líquido sobrenadante. A seguir, esses sólidos foram suspensos em água destilada, a fim de eliminar a influência de substâncias presentes no lodo, sendo essa operação repetida até se ter uma DQO nula. Suspendiam-se os sólidos lavados na solução de nutrientes (Tabela 1), de forma a se ter 1 L de suspensão, a qual era transferida para o erlenmeyer. A suspensão foi aerada até próximo da saturação (7 mg O<sub>2</sub>/L), quando, então, eliminava-se a aeração, anotando a queda da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. O valor obtido chamou-se de respiração endógena, a qual foi subtraída de todos os valores obtidos posteriormente. Após a reaeração, efetuava-se um pulso com solução, contendo fenol e/ou glicose como fonte de carbono, permitindo-se 2 minutos de homogeneização, tomava-se amostra para dosagem, eliminava-se a aeração e determinava-se, novamente, a queda da concentração de oxigênio dissolvido. Esses pulsos e o restante do procedimento foram repetidos até a concentração máxima ensaiada.

Nos ensaios cinéticos com o fenol, a glicose foi adicionada em uma faixa de concentração em que se imagina não existir variação significativa nos valores de QO<sub>2</sub> devido à adição de glicose (BARROS JÚNIOR, 2004). A concentração de glicose adicionada variou de 200 a 4000 mg/L.

Os parâmetros cinéticos dos modelos de Andrews e Monod foram obtidos, utilizando o software STATISTICA 6.0, que possibilitou realizar a regressão não linear dos dados experimentais, pelo método iterativo Quasi-Newton.

## 2.3 DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS

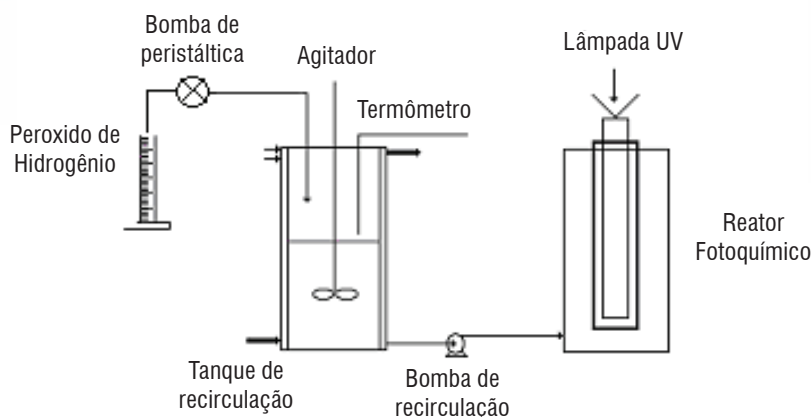
### 2.3.1 PROCESSO FOTOQUÍMICO

O reator fotoquímico (figura 2) empregado é anular, com um volume líquido de 1 L. Uma potência média da lâmpada de vapor de mercúrio de 550W foi utilizada como fonte de luz. Uma jaqueta de vidro de borossilicato foi utilizada para recircular água, com a finalidade de resfriar a lâmpada. O reator fotoquímico foi conectado a um tanque de recirculação, com um volume de 1,5 L. Uma bomba centrífuga foi usada para recircular o meio reacional, a uma vazão de cerca de 1,5 mL/min. A temperatura do tanque foi controlada por um banho termostático a 30°C, recirculando água na jaqueta. A bomba peristáltica foi usada para adicionar uma solução de peróxido de hidrogênio no sistema a uma vazão fixa e desejada.

A solução sintética de fenol com diferentes concentrações (60 e 1000 mg/L) foi colocada no tanque de recirculação. O pH da solução foi ajustado para 3, pela adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A reação iniciou pela adição simultânea das soluções de F<sub>e</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (1mM) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100mM).

Duas amostras de 5 mL cada foram retiradas uma vez por dia e adicionado um agente inibidor em cada uma delas. Esse procedimento foi realizado para interromper uma possível degradação residual. Após a adição do inibidor, a amostra foi filtrada (0,22 µm Durapore membrana, Millipore) para remover íons ferro precipitados.

**Figura 2 - Reator fotoquímico.**

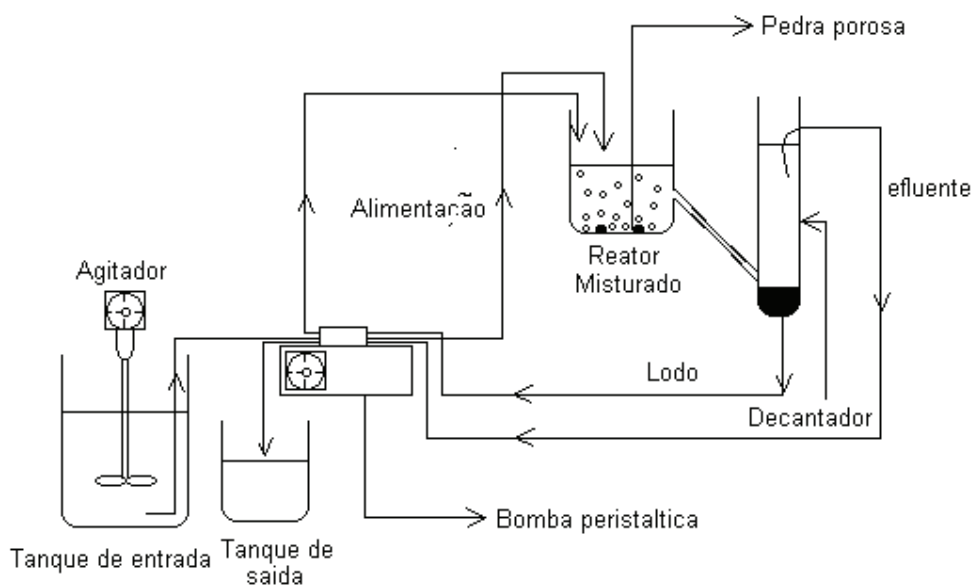


### 2.3.2 PROCESSO BIOLÓGICO

Um sistema de lodo ativado (figura 3), operando de modo contínuo, consistindo de um tanque aerado com um volume de 5 L conectado a um decantador de 3 L foi utilizado durante todo o período experimental. Uma bomba peristáltica foi utilizada para alimentação do rea-

tor e recirculação do lodo do decantador para o tanque aerado, caracterizando uma recirculação de 1:1. Ar foi fornecido através de pedras porosas do tipo utilizado em aquários. O afluente consistia de uma solução sintética de fenol. Um lodo não adaptado, cedido por uma Refinaria de Petróleo, foi utilizado como inóculo para o sistema de lodos ativados, conforme mencionado anteriormente.

**Figura 3 - Sistema de lodo ativado.**



### 2.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

O fenol foi determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (APHA, 1992). A glicose foi determinada pelo método que emprega do ácido dinitrossalicílico (DNS) (LIMA; LOBATO, 2003), efetuando-se a leitura em espectrofotômetro a 600 nm.

A concentração celular nas suspensões foi determinada por massa seca, através de filtração em papel de filtro

e secagem em estufa a 105°C, seguida de tratamento em mufla a 550°C por 60 minutos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ENSAIOS CINÉTICOS COM FENOL

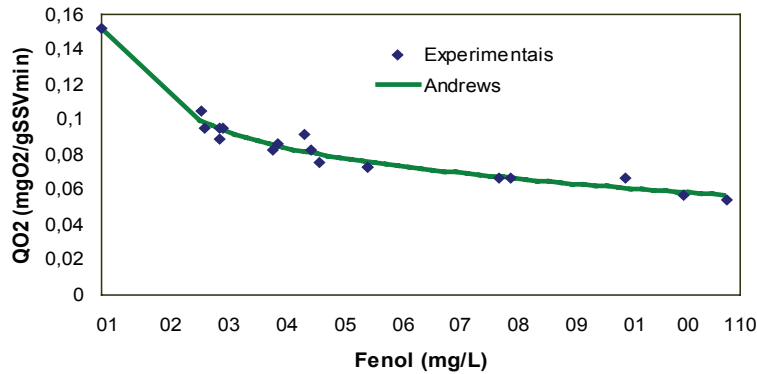
Estes experimentos foram realizados com o objetivo de determinar a toxicidade do fenol na presença de glicose

para o lodo biológico não adaptado à presença de fenol.

O efeito da concentração de fenol na velocidade de respiração foi avaliado através de testes cinéticos por

respirometria. Na figura 4, encontram-se os dados experimentais obtidos, assim como os ajustes do modelo de Andrews.

**Figura 4** - Resultado dos ensaios cinéticos obtidos pelos ensaios de respirometria e ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Andrews.



Os resultados obtidos mostraram que o modelo de Andrews foi capaz de ajustar os dados experimentais de todos os ensaios com grande eficiência.

A tabela 2 mostra os parâmetros estimados pelo Modelo de Andrews nos ensaios cinéticos com o fenol.

**Tabela 1** - Meio sintético básico.

Lodo	QO2max(mg O2 g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	Ks (mg. L <sup>-1</sup> )	Ki (mg. L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Industrial	0,091	<sup>a</sup>	171,56	0,97

<sup>a</sup> Os valores obtidos foram negativos, o que apenas tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

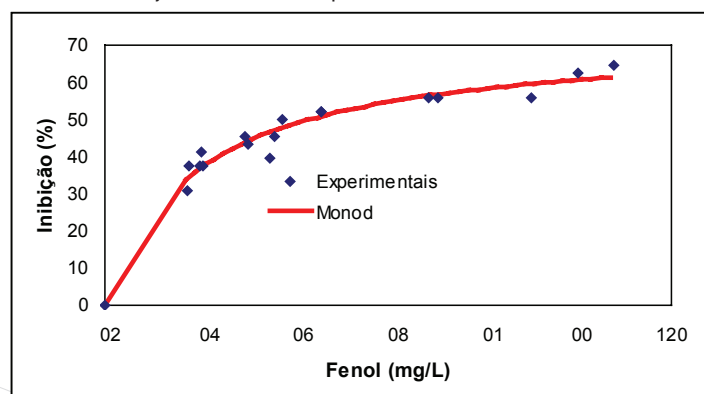
Os resultados dos ensaios cinéticos de degradação do fenol mostram que o lodo foi inibido pela presença do composto tóxico, isto pode ser observado pelo baixo valor da constante de inibição obtida nestes experimentos ( $K_i = 171,56$ ).

Os parâmetros cinéticos de biodegradação do fenol obtidos neste trabalho [ $QO_{2max} * X = (0,172 \pm 0,016) \text{ mgO}_2/\text{L} \cdot \text{min}$  e  $K_s = (-3,2 \pm 2,22 \text{ mg/L})$ ] ficaram abaixo dos valores obtidos por Orupöld *et al.* (2001) [ $QO_{2max} * X = (1,59 \pm 0,37) \text{ mgO}_2/\text{L} \cdot \text{min}$  e  $K_s = (0,78 - 1,59 \text{ mg/L})$ ]. A diferença nos

valores dos parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho, comparando com a literatura, deve-se às consideráveis diferenças existentes no metabolismo das diferentes biomassas estudadas nos diferentes trabalhos.

A figura 5 mostra a porcentagem de inibição da biomassa heterotrófica, em relação ao valor máximo obtido de  $QO_2$  dos experimentos de respirometria, em função da concentração de fenol utilizada, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

**Figura 5** - Inibição da biomassa em função da concentração de fenol e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.



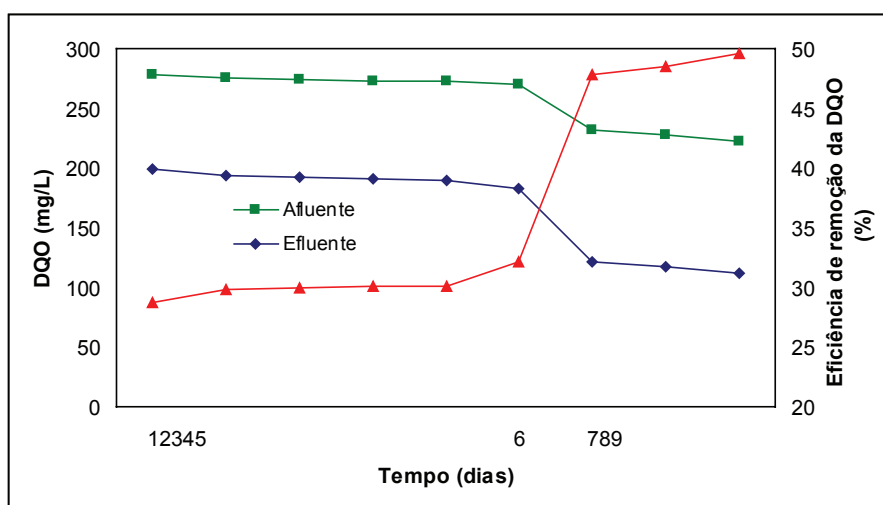
De acordo com os resultados obtidos, pode-se perceber que, com o aumento da concentração de fenol, a biomassa diminuiu a sua atividade metabólica, devido ao efeito tóxico da presença de fenol aplicado a um lodo não adaptado. Para uma concentração de fenol de 60 mg/L, foi observado uma inibição de, aproximadamente, 50% da capacidade de degradação do lodo.

## 3.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO FENOL

### 3.2.1 PROCESSO BIOLÓGICO

A figura 6 apresenta a eficiência de remoção de fenol em função do período estudado. Nesses experimentos, foi aplicada uma vazão mássica (m) de 0,13 g de fenol/dia.

**Figura 6** - DQO afluente e efluente ao tanque de aeração e eficiência de remoção da DQO para o sistema de lodo ativado.



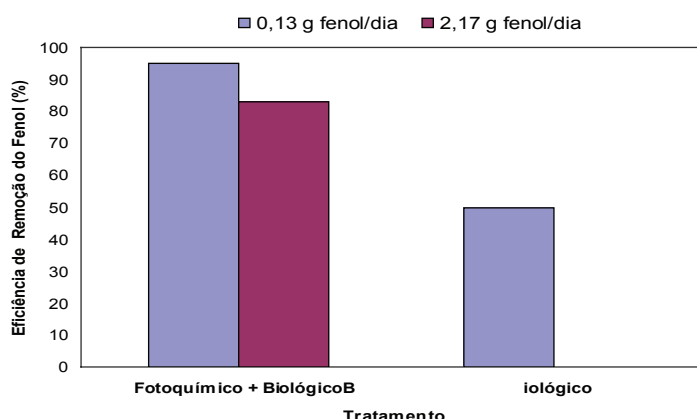
Os resultados obtidos mostram que a degradação biológica de fenol utilizando um lodo não adaptado apresentou um baixo rendimento. A eficiência máxima de remoção da DQO ( $E_{max}$ ) foi de 49,61%, o que demonstra o efeito tóxico da utilização de 0,13 g de fenol/dia aplicado a um lodo não adaptado. No entanto, pode-se verificar que, até o quinto dia de operação, a eliminação do fenol foi realmente muito baixa. Porém, a partir deste dia, que corresponde a

uma DQO afluente de 272, 15 mg/L, a eficiência de remoção passou a ser ampliada, o que permite imaginar a possibilidade de alguma adaptação do lodo à presença do fenol.

### 3.2.2 PROCESSO FOTOQUÍMICO - BIOLÓGICO

A figura 7 apresenta a variação da eficiência de remoção do fenol em função do tipo de processo utilizado.

**Figura 7** - Variação da eficiência de remoção do fenol em função do tipo de processo utilizado.



Os resultados obtidos mostram que a utilização do processo combinado fotoquímico – biológico forneceu elevadas eficiências de degradação do fenol. Para uma vazão mássica de 0,13 gfenol/dia, o processo fotoquímico-biológico foi responsável pela remoção de 95,63% do fenol utilizado inicialmente. Para uma vazão mássica de 2,17 gfenol/dia, o processo fotoquímico-biológico foi responsável pela remoção de 80,31% do fenol utilizado inicialmente.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ensaio em batelada são importantes ferramentas para a obtenção de valores cinéticos, tanto para comparar a atividade de um determinado lodo com as descritas pela literatura, quanto para descrever o seu potencial em realizar um determinado processo.

Os ensaios cinéticos de inibição pelo fenol mostraram que o lodo foi inibido pela presença de concentrações crescentes de fenol, chegando a 50% de inibição para concentração de fenol de cerca de 60 mg/L.

A caracterização de diferentes tipos de biomassas utilizando a metodologia de respirometria, empregada neste trabalho, mostra que esta é uma ferramenta ex-

tremamente útil, pois possibilita o emprego de modelos cinéticos que incluem o fenômeno de inibição, que revelam diferenças bastante significativas, que outros modelos não seriam capazes de prever. É possível, dessa forma, efetuar a seleção de lodos para o start-up de instalações, através de ensaios simples e rápidos, os quais permitem prever o comportamento futuro, pelo menos no início da operação.

Em relação aos ensaios de degradação de fenol, os resultados mostraram que o processo biológico utilizando um lodo não adaptado 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 estudadas nesta etapa do trabalho. Dessa forma, entre estas duas estratégias adotadas, a combinação dos dois processos, fotoquímico e biológico, apresentou maior potencial para remoção de fenol presente em efluentes industriais.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo (ANP), pela bolsa concedida para a realização do trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for examination of water and wastewater**, 18 ed. Washington D.C., 1992.
- BARROS JÚNIOR, L. M. et al. Determinação da Cinética de Inibição de Compostos Orgânicos Recalcitrantes por Respirometria. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 15, Curitiba, 2004.
- 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.
- ELLIS, T.G.; BARBEAU, D.S.; SMETS, B.F.; GRADY, C.P.L. Respirometric technique for determination of extant kinetic parameters describing biodegradation. **Water Environmental Research**, v. 68, n. 5, p. 917-926, 1996.
- LIMA LOBATO, A. K. C. **Estudo da Produção de Biosurfactantes por Microrganismos Isolados de Poços de Petróleo**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Atuação: Engenharia Bioquímica, Petróleo, Biotecnologia, Natal/RN – Brasil, 2003.
- ORUPÖLD, K.; MASIRIN, A.; TENNO, T. Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by Respirometry. **Chemosphere**, v. 44, p. 1273-1280, 2001.
- SHISHIDO, M.; TODA, M. Apparent zero-order kinetics of phenol biodegradation by substrate-inhibited microbes at low substrate concentrations. **Biotechnol. Bioeng.** v.50, p. 709-717, 1996.
- WATANABE, K. et al. Diversity in kinetics of bacterial phenol-oxygenating activity. **J. Ferment. Bioeng.** v. 81, n. 6, p. 560-563, 1996.
- XIONG, X., HIRATA, M., TAKANASHI, H., LEE, M., HANO, T. Analysis of acclimation behavior against nitrification inhibitors in Activated Sludge Process. **Journal of Fermentation on Bioengineering**, v. 86, n. 2, p. 207-214, 1998.