



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Degradação de Dibenzotiofeno por lodos ativados

P. L. R. de SOUSA¹, J. M. M. DANTAS², G. R. de MACEDO² e E. S. dos SANTOS²

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lucianaprece@yahoo.com.br

RESUMO – *O tratamento de efluentes industriais tem sido um grande desafio, pois remover e/ou reduzir contaminantes a níveis aceitáveis pelos órgãos reguladores demanda muito gasto. Este estudo objetiva avaliar qualitativamente um sistema de lodos ativados empregado para biodegradar Dibenzotiofeno (DBT) presente em água sintética de refinaria. Para isso, utilizou-se um reator biológico onde foram monitorados os parâmetros pH, Temperatura (T), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Volume Final do Lodos (VFL) e Índice Volumétrico do Lodo (IVL). Os resultados mostraram que o pH dos ensaios mantiveram-se próximo da faixa de neutralidade e a T permaneceu entre 27 a 30 °C. Quanto aos teores de SST e SSV, tiveram mesmo comportamento, com aumento no teor de sólidos. O VFL médio obtido de 83 mL se mostrou como um excelente resultado. Com relação ao IVL, apenas um dos ensaios encontrou-se na faixa desejada, o que pode estar associado à presença de microrganismos que dificultam a sedimentação dos flocos do lodo ativado. Assim, verificou-se que o sistema de lodos ativados tem grande potencial para biodegradação do DBT.*

1. INTRODUÇÃO

Com a descoberta do pré-sal, o potencial energético do país cresceu ainda mais, direcionando grande parte de investimentos públicos e privados para a extração e refino do petróleo. Diversos processos estão envolvidos na cadeia de produção dos derivados do óleo bruto, mas na grande maioria deles se tem em comum a larga utilização de água para tal. Por ser um recurso natural renovável, a água usada na indústria retornará, eventualmente, aos cursos hídricos. Dessa maneira, para a realização deste descarte, o efluente deve possuir padrões impostos por órgãos regulamentadores como o CONAMA (2005).

Todavia, os efluentes de refinaria normalmente encontram-se poluídos com substâncias de difícil degradação na natureza. Os mais comuns são os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), normalmente formados por átomos de hidrogênio e carbono. Porém, quando possuem em seus anéis átomos de enxofre, esses compostos se tornam recalcitrantes, ou seja, com difícil decomposição natural. Dentre eles destaca-se o Dibenzotiofeno (DBT), podendo o mesmo ser metabolizado para formar composto 2-Hidroxibifenil (2-HBF) (MARTINEZ *et al.*, 2014; SINGH e KUNZRU, 2016;

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



YANG *et al.*, 2015).

Este trabalho tem como objetivo avaliar qualitativamente um sistema de lodos ativados empregado para biodegradar Dibenzotiofeno (DBT) presente em água sintética de refinaria.

2. METODOLOGIA

2.1. Reagentes

Para composição do efluente sintético foram utilizados: Fosfato de Potássio (Fmaia), Carbonato de Sódio (Impex), Cloreto de Cálcio (química Moderna), Cloreto de Amônio (Cromato Produtos Químicos), Glicose (Vetec) e Sulfato de Magnésio Heptahidratado (Synth). O ajuste do pH se deu com Fosfato de Sódio Monobásico Monohidratado e Fosfato de Sódio Dibásico Heptahidratado (Vetec, São Paulo/Brasil). O DBT foi adquirido da Sigma Aldrich (MO/EUA).

2.2. Sistema Experimental

A caracterização foi realizada para um sistema de lodos ativados utilizado para biodegradação do DBT, hidrocarboneto poliaromático indesejável em produtos refinados do petróleo. A ilustração do sistema operacional empregado está representada na Figura 1. O sistema era composto por dois tanques de 9,0 L, sendo um para alimentação do sistema e o outro para armazenamento do efluente tratado. Um tanque de aeração com volume útil de 4,0 L, um decantador secundário de 2,0 L, o qual possuía um reciclo de lodo para o tanque aerado. A alimentação do tanque de aeração e o reciclo se deram com o auxílio de uma bomba peristáltica, com vazão regulada de acordo com os ensaios do planejamento experimental.

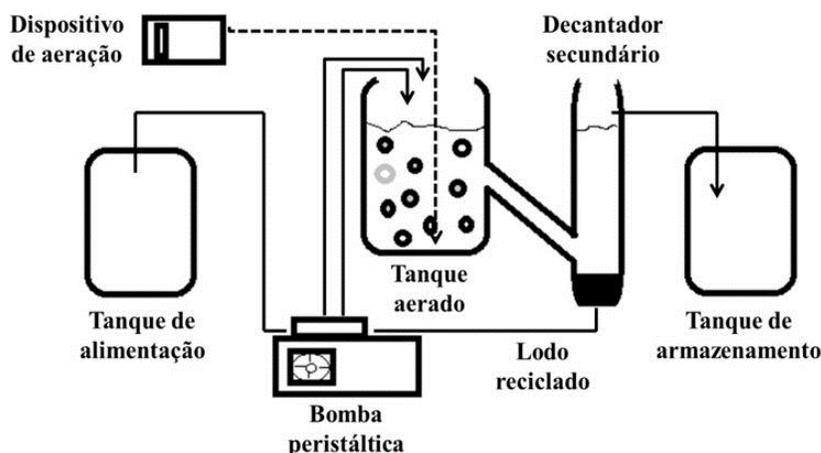


Figura 1 – Sistema de lodo ativado. Fonte: Oliveira (2014)

O sistema biológico empregado como lodo foi obtido da Estação de Tratamento de Efluentes da Universidade federal do Rio Grande do Norte (ETE-UFRN). O efluente utilizado foi de caráter sintético e sua composição encontra-se descrita na Tabela 1. O DBT foi adicionado em

diferentes concentrações de acordo com o item 2.3. Para isso, foi utilizado tampão fosfato sendo o pH controlado apenas no afluente, ponto que antecede a entrada no biorreator.

Tabela 1 – Composição do efluente sintético

Compostos	Concentração (mg/L)
Glicose	246,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	83,4
KH ₂ PO ₄	21,6
NaHCO ₃	75,0
CaCl ₂	56,6
NH ₄ Cl	92,2

Fonte: Barros Jr. (2008)

2.3. Metodologia Analítica

Determinação do pH e Temperatura: As medições de pH e Temperatura não foram parâmetros controlados, sendo apenas monitorados, onde os mesmos sofreram as alterações climáticas da cidade de Natal-RN. Estes dados foram obtidos por meio do método eletrométrico utilizando um pHmetro portátil (METTLER TOLEDO), onde um eletrodo foi mantido em contato com as amostras até atingir estabilidade.

Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV): As metodologias empregadas para determinação dos SST e SSV correspondem a sugerida por APHA (2005), onde o resíduo decorrente da filtração de 100 mL do lodo foi levado a estufa por 1 h à 104 ± 1 °C. A resposta foi obtida pela diferença nos pesos, como mostra a Equação 01.

$$SST = \frac{(A - B) \times 100}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad (1)$$

Sendo: SST são os sólidos suspensos totais; A é o peso do cadinho + resíduo seco; e B é o peso do cadinho.

Quanto à determinação dos SSV, o material proveniente do ensaio dos SST foi conduzido a uma mufla por 15 minutos à 550 ± 50 °C. Mais uma vez a resposta se deu por diferença no peso antes e após ignição, como mostra a Equação 02.

$$SSV = \frac{(A - B) \times 100}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad (2)$$

Sendo: SSV são sólidos suspensos voláteis; A é o peso do cadinho + resíduo antes da ignição; e B é o peso do cadinho + resíduo depois da ignição.

Volume Final do Lodo (VFL): Esta análise foi conduzida de acordo com a metodologia indicada pela APHA (2005), em que 1,0 L da amostra de lodo foi transferido para uma proveta

graduada, seguida de uma agitação com bastão de vidro. Decorrido 30 minutos foi obtido o volume de lodo sedimentado.

Índice Volumétrico do Lodo (IVL): O IVL consiste no volume (mL) ocupado por 1,0 g de lodo em suspensão. Assim, sua resposta foi adquirida dividindo-se o VFL pelo SST, como mostra a Equação 03 (APHA, 2005).

$$IVL = \frac{\text{Volume de lodo sedimentado} \left(\frac{mL}{L}\right)}{\text{Sólidos suspensos} \left(\frac{mg}{L}\right)} \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do pH e Temperatura

A Figura 2 apresenta o comportamento para o pH e a temperatura obtida nos ensaios de biodegradação do DBT em lodos ativados. As análises de pH e temperatura foram realizadas para verificar as condições de vida ótima do lodo ativado, visando aumentar a taxa de degradação.

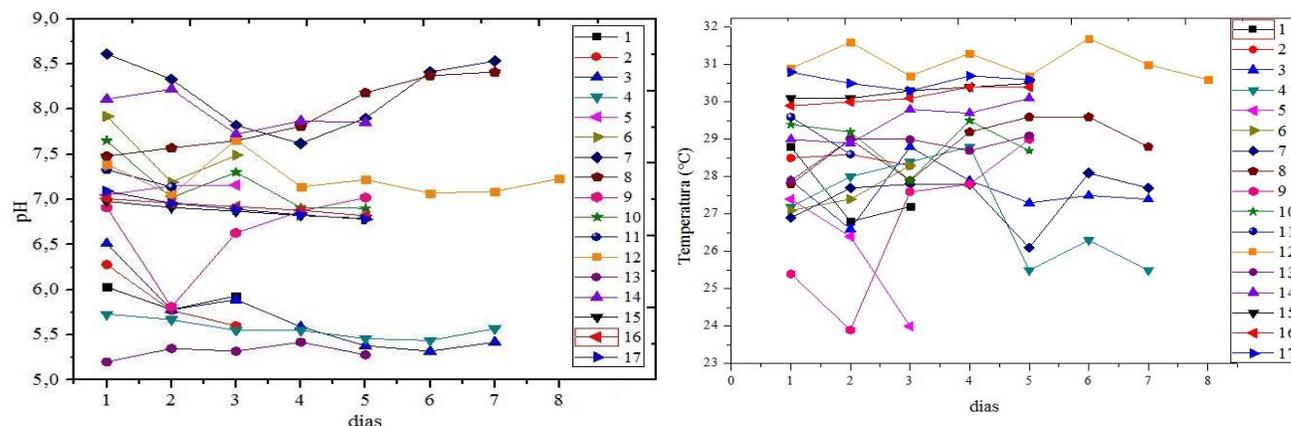


Figura 2 – Variação do pH e Temperatura (°C) na etapa de biodegradação do DBT.

De acordo com a figura anterior verificou-se que para a maioria dos ensaios não houve grandes variações de pH e temperatura. A faixa de pH manteve-se entre 5 a 9, próximo a neutralidade, faixa que proporciona o desenvolvimento de muitos microrganismos. Os ensaios 3, 7, 8 e 9 apresentaram oscilações superiores a 0,5, o que pode estar associado à incapacidade tamponante quando em contato com o lodo. Quanto à temperatura verificou-se que a maioria dos ensaios manteve-se na faixa de 27 a 30 °C, e as poucas exceções foram decorrentes de dias chuvosos, alcançando temperaturas de 24 °C no tanque agitado, assim também como dias mais quentes com temperaturas acima de 30 °C. De acordo com a literatura (Barros Jr., 2008; Silva Jr., 2011; Chang *et al.*, 2014), o pH ideal para um sistema de lodos ativados deve estar próximo da neutralidade, faixa obtida pela maioria dos ensaios.

3.2. SST e SSV

A Figura 3 ilustra o perfil dos SST e SSV para os ensaios de biodegradação do DBT em lodos ativados.

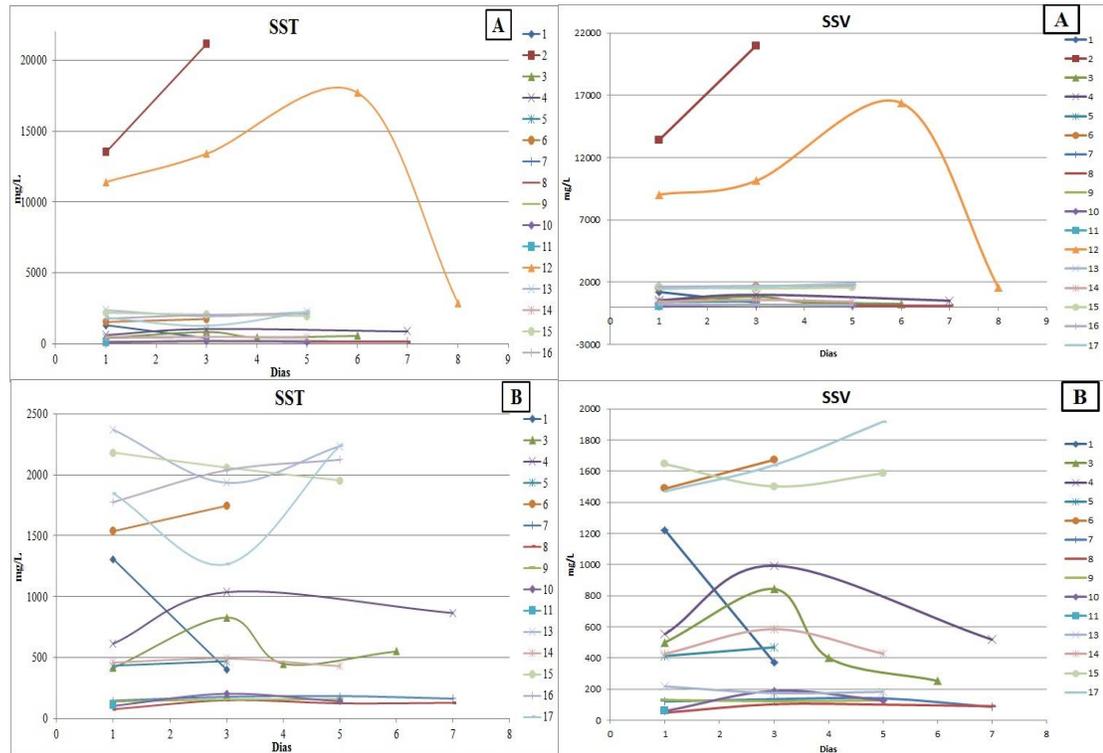


Figura 3 – Variação dos SST e SSV na etapa de biodegradação do DBT.

De acordo com a figura verifica-se um comportamento padrão em quase todos os ensaios, onde ocorre uma leve redução no teor de SST e SSV até o terceiro dia, seguido de um aumento no teor de sólidos, conseqüentemente do aumento da massa microbiana. Esse comportamento pode estar associado a algum efeito tóxico do DBT para com os microrganismos, bem como a má floculação do lodo. Essa tendência na redução dos teores de SST e SSV foi mais frequente quando na faixa levemente ácida, o que pode ter apresentado efeito inibitório dos microrganismos. A variação em termos de quantidade de massa sólida dos lodos ativados deve-se a composição dos mesmos, visto que foram feitas várias coletas dos lodos na ETE-UFRN e em tempos diferentes, diferenciando-os.

3.3. VFL

A Figura 4 ilustra o comportamento do VFL na etapa de biodegradação do DBT em um sistema de lodos ativados. O VFL é apresentado como um parâmetro de qualidade do lodo final, onde o ideal é que o lodo tenha alta capacidade de decantação, garantindo que o efluente tratado seja livre de partículas suspensas e filamentosas, as quais são associadas ao intumescimento do lodo. O que se observou nos ensaios foi uma redução no VFL no decorrer dos dias, onde os ensaios 1, 2 e 12

apresentaram maiores volumes, o que pode estar associado à diferença de composição do lodo relatada nos tópicos anteriores. Mesmo assim, foi obtido um VFL médio de 83 mL, caracterizando um efluente final com baixo teor de materiais suspensos.

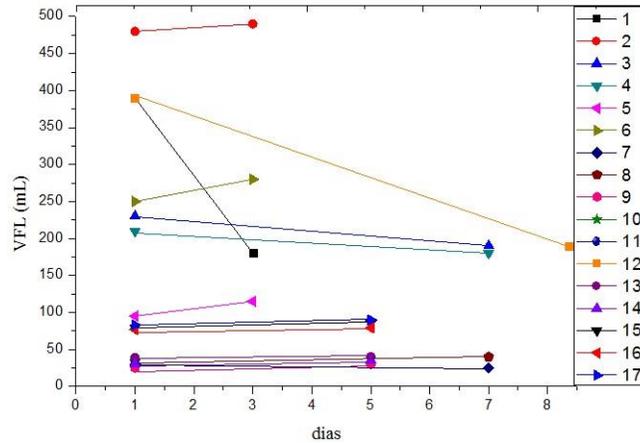


Figura 4 – Variação do VFL na etapa de biodegradação do DBT

3.4. IVL

A Figura 5 ilustra o comportamento do IVL para os ensaios de biodegradação do DBT. Assim como o VFL, o IVL consiste em um parâmetro qualitativo, indicando o volume ocupado por um grama de sólido. Von Sperling (1997) sugere a faixa de 100 a 150 mL/g como a ideal para IVL. Considerando os ensaios realizados somente o ensaio 7 permaneceu nesta faixa. Esta incompatibilidade pode está associada a microbiota do lodo, como relatam o estudo de Bento *et al.* (2005), onde maiores IVL foram obtidos quando observados maiores densidades de micrometazoários no meio.

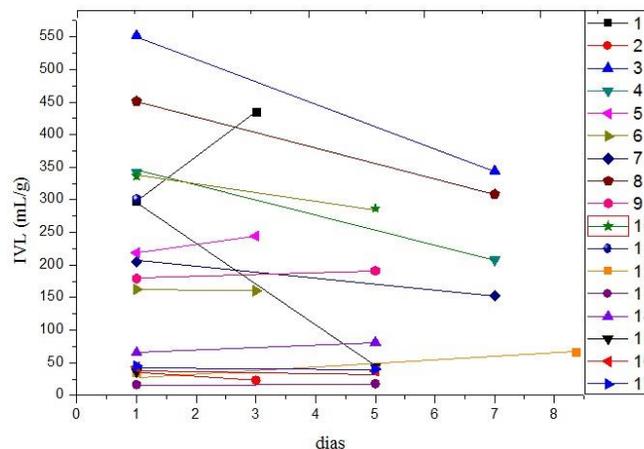


Figura 5 – Variação do IVL na etapa de biodegradação do DBT.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Apesar da incompatibilidade da faixa sugerida, os ensaios não foram comprometidos, visto que foram alcançados ótimos percentuais de remoção de DBT.

4. CONCLUSÕES

Diante do proposto, pode-se caracterizar o sistema de lodos ativados utilizado para o tratamento de efluente contaminado com o DBT, onde o mesmo manteve-se na faixa de pH próximo da neutralidade e temperaturas em torno de 27 °C, proporcionando o desenvolvimento de uma ampla gama de microrganismos. Embora tenha ocorrido uma redução dos teores de SST e SSV até o terceiro dia, provavelmente devido a algum efeito tóxico do DBT ou do pH levemente ácido, a eficiência do sistema não foi afetada. Isto pode ser confirmado qualitativamente pelos resultados de VFL e IVL, os quais mostraram alta capacidade de sedimentação do lodo e baixo teor de materiais suspenso no efluente tratado.

5. REFERÊNCIAS

APHA/AWA/WEF. *Standard Methods for Examination of the Water and Wastewater*. 21st Edition. Washington, 2005.

BARROS Jr., L. M. Estudo da influência de compostos recalcitrantes na remoção de matéria orgânica biodegradável no tratamento de efluente de refinarias de petróleo. 2008. 225f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BENTO, A. P.; SEZERINO, P. H.; PHILIPPI, L. S.; REGINATO, V.; LAPOLLI, F. R. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. *Eng. Sanit. Ambien.* v. 10, n. 4, p. 329 – 338, 2005.

CHANG, Y. I; CHENG, H. P.; LAI, S. H.; NING, H. Biodegradation of naphthalene in the oil refinery wastewater by enriched activated sludge. *Internat. Biodeter. Biodegrad.* v. 86, p. 272 - 277, 2014.

CONAMA. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005.

MARTINEZ, I.; SANTOS, V. E.; GOMEZ, E.; OCHOA, F. G. Bidesulfurization of dibenzothiophene by resting cells of *Pseudomonas putida* CECT5279: influence of the oxygen transfer rate in the scale-up from shaken flask to stirred tank reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 91, p. 184-189, 2014.

OLIVEIRA, P. H. S. Influência da intensidade de aeração na formação do floco de lodo ativado e na eficiência de remoção de matéria orgânica. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA Jr., F. C. G. Sistema combinado anaeróbio-aeróbio para remoção de nitrogênio e DQO de efluente petroquímico. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Escola de Engenharia de São Carlos, Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SINGH, R.; KUNZRU, D. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on NiMo/ γ -Al₂O₃ wash coated Monoliths. *Fuel*, v. 163, p. 180-188, 2016.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. v. 4. Lodos Ativados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.

YANG, L.; LI, X.; WANG, A.; PRINS, R.; CHEN, Y.; DUAN, X. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide. *J. Catalysis*, v. 330, p. 330-343, 2015.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

