

II-111 - INFLUÊNCIA DA ORIGEM DO CARVÃO ATIVADO EM PÓ NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO PACT (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT)

Carla Rênes de Alencar Machado

Química pelo Instituto de Química – UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ. Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ

Juacyara Carbonelli Campos⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Química - UFRJ. Doutora em Engenharia Química/Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química-UFRJ

Naiara Cristina Aguiar Moreno

Aluna de Iniciação Científica. Graduanda em Química - UFRJ

Jarina Maria de Souza Couto

Estagiária do Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) – Escola de Química – UFRJ. Graduanda de Química Industrial – Fac. Souza Marques

Carla Sant’Anna de Oliveira

Aluna de Iniciação Científica. Graduanda em Química Industrial – Escola de Química - UFRJ

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco E – Centro de Tecnologia – sala 206. Ilha do Fundão. CEP 21941-909. Tel e Fax: +55 (21) 2562-7640 - e-mail: juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

O processo “PACT” (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT) foi desenvolvido pela DuPont no princípio dos anos 7 e combina o uso do CAP com o processo de lodos ativados, onde o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. O presente trabalho tem como objetivo avaliar as características texturais e morfológicas de dois carvões ativados em pó, um de origem vegetal e outro de origem betuminosa e aplicação de ambos os carvões em reatores de lodos ativados no tratamento de um efluente de refinaria. Os ensaios de caracterização de carvão tiveram como objetivo conhecer e investigar as características texturais e morfológicas dos carvões utilizados, assim como buscar relações que permitam explicar o desempenho resultante na aplicação destes adsorventes no tratamento do efluente. A introdução de carvão ativado em pó permitiu que o efluente biotratado do reator de lodos ativados atingisse a meta da refinaria ($DQO < 150 \text{ mg/L}$), enquanto que para o reator controle (apenas Lodos Ativados), isso não acontece. Além disso, o CAP consegue manter a operação do sistema mais controlada, em termos de monitoramento da DQO. Com os resultados obtidos da análise de análise textural dos carvões, pode-se inferir que o carvão A (de origem betuminosa) conseguiu remover mais eficientemente substâncias refratárias, fato este que pode estar relacionado com a maior área superficial e predominância de mesoporos, do que o carvão B (de origem vegetal).

PALAVRAS-CHAVE: Lodos ativados, efluente de refinaria, carvão ativado em pó.

INTRODUÇÃO

O processo “PACT” (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT) foi desenvolvido pela DuPont no princípio dos anos 70. Esse processo combina o uso do CAP com o processo de lodos ativados, onde o CAP é adicionado diretamente ao tanque de aeração, e a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. Uma vantagem desse processo é que o mesmo pode ser integrado ao sistema de lodos ativado já existente, com um custo relativamente baixo (ECKENFELDER, 1999).

A adição de CAP confere várias vantagens ao processo, tais como (ECKENFELDER, 1999, METCALF, & EDDY, 2003).

- estabilidade do sistema durante choques de carga;
- redução dos poluentes refratários prioritários;
- remoção de cor, odor e amônia;
- melhora a sedimentabilidade do lodo;
- reduzir ou eliminar essa inibição biológica

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície.

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado.

Em relação à adsorção, a IUPAC estabelece classificação em relação à dimensão de poros para um adsorvente, como mostrado na Tabela 1. O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor.

Tabela 1. Classificação da porosidade, segundo a IUPAC. Fonte: Gregg (1982)

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	< 2 nm	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	2 - 50nm	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	> 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as características texturais e morfológicas de dois carvões ativados em pó, um de origem vegetal e outro de origem betuminosa e aplicação de ambos os carvões em reatores de lodos ativados no tratamento de um efluente de refinaria.

MATERIAS E MÉTODOS

Os ensaios de caracterização de carvão tiveram como objetivo conhecer e investigar as características texturais e morfológicas dos carvões utilizados, assim como buscar relações que permitam explicar o desempenho resultante na aplicação destes adsorventes no tratamento do efluente.

A Tabela 2 enumera as análises realizadas, assim como o equipamento e o local onde foram realizadas.

Para os ensaios de tratamento biológico, foram montados três reatores (volume reacional de dois litros) para simular o processo de lodos ativados (reator controle) e processo de lodos ativados + carvão ativado em pó (betuminoso – CAP A e vegetal – CAP B), em regime contínuo. O projeto do reator seguiu metodologia descrita em Eckenfelder (1999).

Os sistemas operaram com tempo de retenção hidráulica de 24 horas, DQO inicial de 1000mg/L (obtida por meio de mistura de diferentes correntes de efluentes da refinaria), com reposição diária de carvão de 300mg carvão/L efluente (para o reator contendo carvão ativado) e idade do lodo (IL) de 15 dias. De acordo com Eckenfelder (1999), a equação 1 mostra um balanço do carvão acumulado no reator (X_{ca}) e a dosagem de reposição (X_{ci}). Nas condições de ensaio, a concentração acumulada era de 4500 mg/L, o que foi constatado experimentalmente. Os reatores operaram por 75 dias.

Tabela 2 – Análises de Caracterização Textural realizadas para os Carvões A e B utilizados nos ensaios de tratamento biológico em sistema contínuo.

Análises	Descrição	Equipamento
Área Superficial BET	Medida da capacidade de adsorção gasosa para formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente.	ASAP 2000
MEV	Caracterização textural que permite avaliar a forma e textura do adsorvente e presença de impurezas minerais.	Microscópio TM1000 Tabletop Microscope
DR-X	Análise elementar dos constituintes dos adsorventes	Difratômetro Mini Flex II Desktop X-Ray Rigaku
Teor de Umidade	Absorção de água	Estufa Gehaka G4023D
Teor de Cinzas	Característica intrínseca da matéria-prima do adsorvente	Forno Mufla Quimis

$$X_{ca} = \frac{X_{ci} \times IL}{TRH} \quad (1)$$

As amostras para análise de remoção de matéria orgânica eram retiradas diariamente. Os parâmetros utilizados para monitoramento dos sistemas foram a DQO, DBO, COT (Carbono Orgânico Total) e absorvância 254 nm, teor de sólidos, oxigênio dissolvido, pH, turbidez e nitrogênio amoniacal. Todas as análises foram realizadas segundo APHA (2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do carvão

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de caracterização de área superficial e porosidade dos adsorventes.

Tabela 3. Resultados de Área Superficial e Porosidade.

Parâmetros de Caracterização		Carvão A	Carvão B
Área Superficial	Área BET	958,16 m ² /g	726,68 m ² /g
	Área Microporo	722,23 m ² /g	560,59 m ² /g
	Área Externa	235,93 m ² /g	166,08 m ² /g
Volume de poro	Volume microporo	0,347 cm ³ /g	0,266 cm ³ /g
Tamanho de poro	Tamanho microporo	28,06 Å	25,6 Å

A partir da Tabela 3, foi verificado que o carvão A, de origem betuminosa, apresenta área superficial BET no valor aproximado de 958m²/g, e o carvão B apresentou área BET de 726,28m²/g, valores que a literatura reporta de serem indicativos de bons adsorventes, pois apresentam áreas superficiais superiores a 600 m²/g.

As isotermas BET (Figuras 1 e 2) mostram que a taxa de adsorção gasosa é alta em baixas pressões e temperatura constante. Estas isotermas são características das isotermas do tipo I e II, para os carvões B e A, respectivamente. De acordo com a classificação, as isotermas do tipo II indicam que o adsorvente apresenta tamanho de poros maiores que o volume médio das moléculas a serem adsorvidas. Nestes sistemas, com predominância da adsorção física, ocorre uma adsorção continua com aumento progressivo das camadas adsorvidas, denominado como adsorção de multicamadas. A isoterma obtida para o Carvão B se assemelha mais ao tipo linear, representando que quanto maior for a concentração do adsorvato, maior será a adsorção. Para o carvão A, a isoterma se caracteriza como convexa, e segundo esta classificação, as isotermas deste tipo são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades de substâncias adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvato em solução.

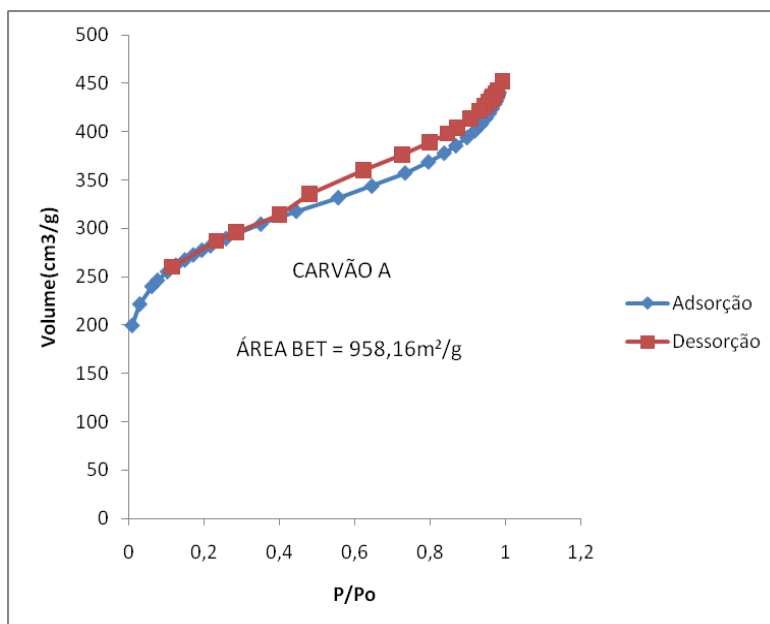


Figura 1 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂(g) a pressão constante de 77K para o carvão A.

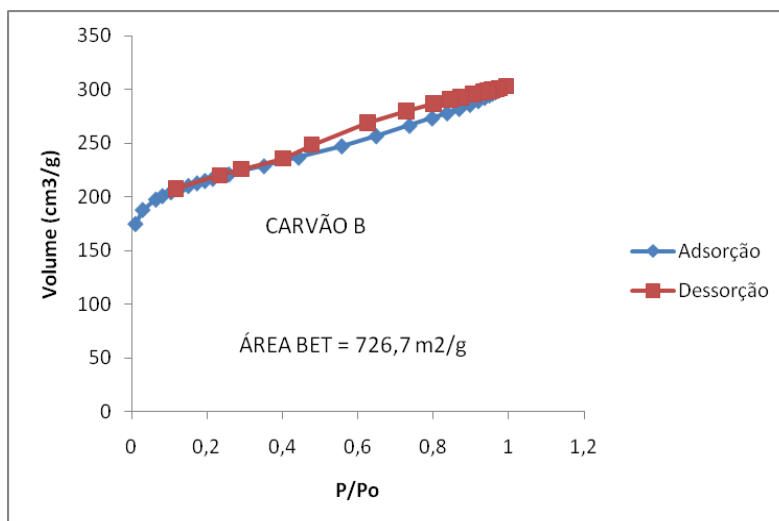


Figura 2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂(g) a pressão constante de 77K para o carvão B.

A análise de MEV representa uma ferramenta para conhecer a textura do carvão, forma das partículas, a uniformidade do material e dentre outras características morfológicas. Foram analisados os carvões A e B, utilizando aumentos de 100 a 7000 vezes.

A Figura 3a ilustra fotografia para o CAP A e a Figura 3b para o CAP B.

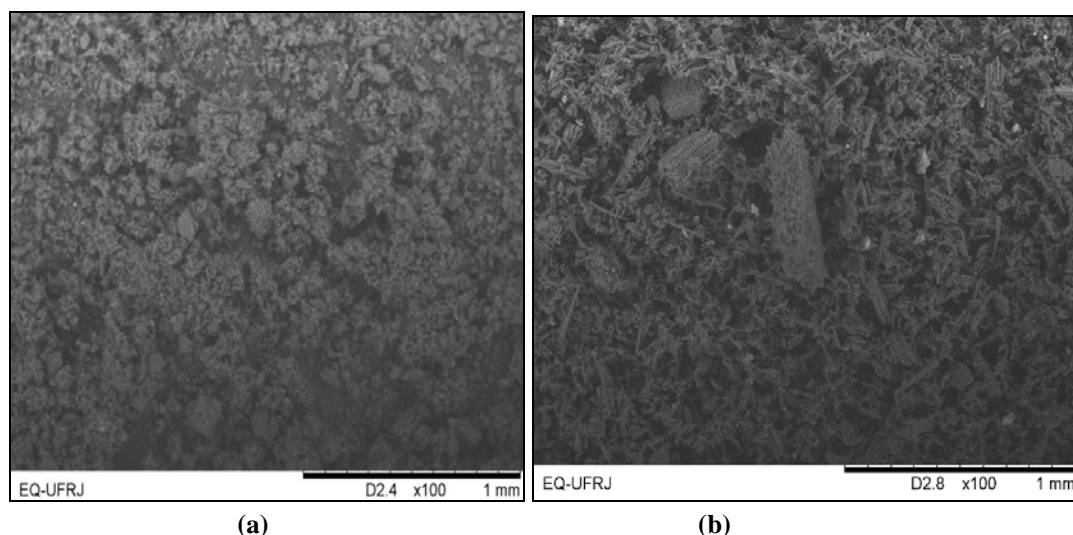


Figura 1.: Micrografias das partículas de (a) Carvão A aumento de 100 vezes; (b) Carvão B aumento de 100 vezes

A partir das micrografias realizadas para o carvão A, que as partículas neste material são finamente divididas, possui coloração preta intensa, encontram-se aglomeradas de maneira uniforme, apresentando uniformidade na sua estrutura, possuindo flocos arredondados em toda a sua estrutura. Não foi verificada a presença de grandes impurezas, visto que não foram encontradas partículas de tamanhos ou estruturas diferentes. Esta especificação estrutural pode estar relacionada à origem da matéria-prima com que o carvão foi produzido, betuminosa.

Para o CAP B, as micrografias mostraram uma distribuição das partículas, onde se pode observar a diversidade em relação ao tamanho das mesmas. As partículas do carvão B, diferentemente do Carvão A, se apresentam na forma de lâminas, e assim, não apresentam uma distribuição de flocos bem aglomerados. Infere-se, portanto, que estas características estruturais podem estar relacionadas com o fato de o carvão ser produzido a partir de matéria-prima vegetal, madeira mais especificamente.

Na análise de Difração de Raios-X (Figura 4), foi verificado para os dois carvões picos em regiões de absorção muito semelhantes, indicando presença de alto teor de óxido silício (quartzo), que pode ser derivado do processo de fabricação de carvão. A partir dos picos identificados no difratograma, foi verificado para os dois carvões, a presença de SiO_2 (quartzo) e carbono. Não foi verificada a presença de outras impurezas minerais, tais como sódio, potássio, cálcio, entre outros.

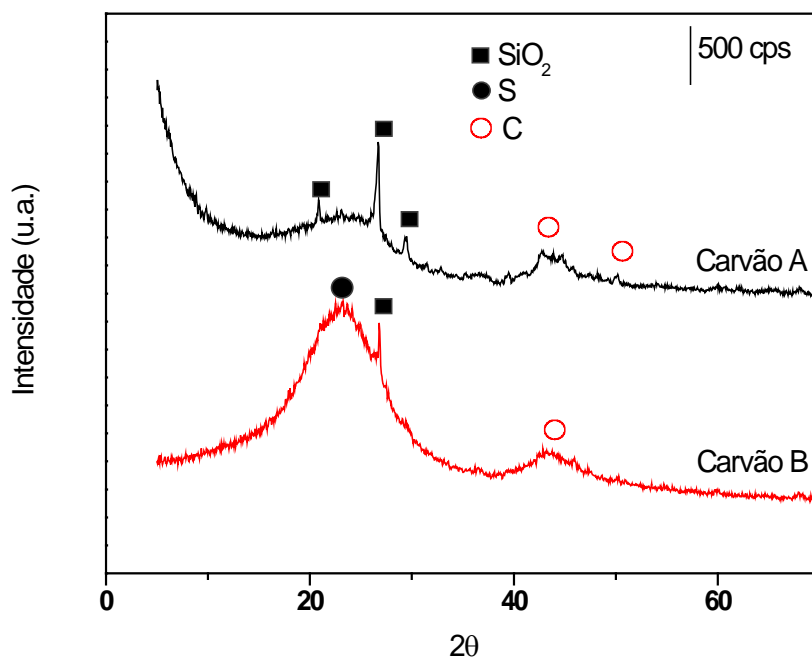


Figura 4 - Difratograma obtido para os Carvões A e B.

O carvão A apresenta 81% de voláteis, enquanto que o carvão B, 43%, mostrando que este último apresenta menor quantidade de carbono.

Resultados de Remoção de Poluentes nos Experimentos

As Figuras 5 a e 5 b ilustram os resultados da eficiência do tratamento na remoção da DQO.

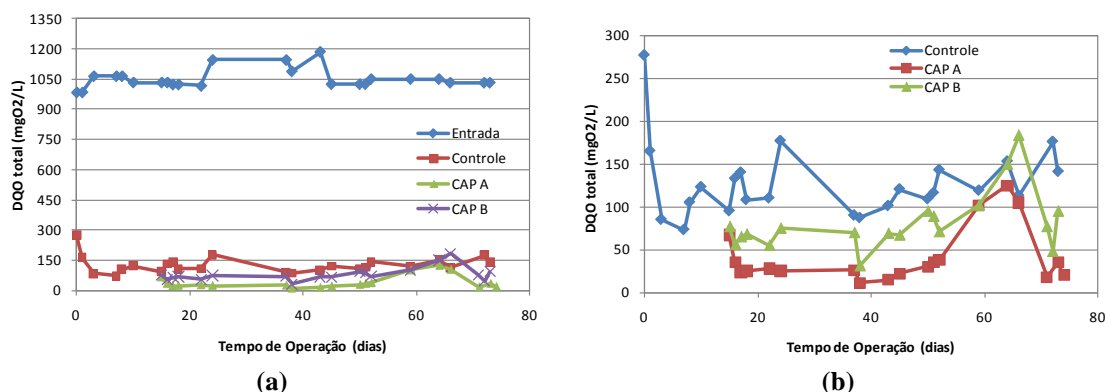


Figura 5 – (a) Resultados de monitoramento da DQO total nos experimentos (b) Detalhamento dos resultados.

O sistema Controle foi o que apresentou um desempenho pior, pois os valores de DQO para o seu efluente tratado ficou entre 100-200mg/L. Adicionalmente, foi verificado para este reator que houve constantes flutuações nos valores da DQO, representando baixa estabilidade em situações onde há variação na alimentação, sendo pela troca de alimentação, choques de carga ou ainda, problemas operacionais como ausências de oxigênio dissolvido por curto período (devido a paradas dos compressores).

Stenstrom (1984) também estudou a adição de carvão em unidades do lodo ativados visando ao aumento da nitrificação para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, em situações transitórias ou choques de carga. Para isto, utilizou reatores com efluente sintético e efluente real vindo da refinaria. Dentre as conclusões obtidas pelo autor, foi que a adição de carvão numa dosagem de até 200mg/L manteve o sistema operando de forma mais estável quando comparado ao reator apenas com lodo ativado em situações de perturbação prolongada.

O efluente tratado com CAP B também apresentou grandes picos a cada choque de carga, chegando a valores acima de 150mg/L. Isto ficou evidenciado numa troca de alimentação ocorrida em torno do 59º dia de operação. Antes desta modificação, os valores de DQO eram em torno de 45 e 60 para os biorreatores com CAP A e CAP B, respectivamente. Assim, foi verificado que o reator com CAP B foi mais sensível às flutuações, mostrando menor estabilidade que o reator com CAP A. As mesmas tendências foram verificadas em relação à DQO solúvel (efluente filtrado) nos biorreatores.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, a introdução de carvão ativado em pó permite que o efluente biotratado do reator de lodos ativados atinja a meta da refinaria ($DQO < 150 \text{ mg/L}$), enquanto que para o reator controle (apenas Lodos Ativados), isso não acontece. Além disso, o CAP consegue manter a operação do sistema mais controlada, em termos de monitoramento da DQO, COT, DBO e Fenóis.

Com os resultados obtidos da análise de análise textural dos carvões, pode-se inferir que o carvão A conseguiu remover mais eficientemente substâncias refratárias, fato este que pode estar relacionado com a maior área superficial e predominância de mesoporos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CENPES/PETROBRAS pelo suporte à pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.
2. ECKENFELDER JR., W.W., Industrial Water Pollution Control, Mc Graw Hill, 1989.
3. GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press 2, p.40-48, London, 1982.
4. von SPERLING, M., Lodos Ativados, DESA-UFMG, Belo Horizonte, 1997.
5. METCALF e EDDY, Wastewater Engineering: treatment and Reuse, 4ª. Ed, Tchobanoglous, G., Burton, F L., Stensel, D. Metcalf e Eddy, Inc., Mcgraw Hill, 1819 p., 2003.