

## TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE CONTAMINADO POR ÓLEO

JOELMA DIAS<sup>1,2\*</sup>, WILTON SILVA LOPES<sup>3</sup>, MARIA JANAÍNA OLIVEIRA<sup>2</sup>, DANUZA COSTA CAMPOS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduada em Licenciatura Química Pela Universidade Estadual da Paraíba; <sup>2</sup> Graduanda em Engenharia química pela Universidade Federal de Campina Grande; <sup>3</sup> Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba; \* [joelma\\_dias@ig.com.br](mailto:joelma_dias@ig.com.br), R. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó Campina Grande – PB, CEP: 58109-970.

### RESUMO

O aumento da população mundial e a constante intervenção do homem no meio ambiente, com descargas poluidoras, está alterando a qualidade das águas superficiais e subterrâneas tornando cada vez mais escassos os recursos hídricos. Nesse sentido, a indústria petroquímica gera substâncias tóxicas e de difícil degradação. Por este motivo, a contaminação do solo e das águas por estes produtos tem sido alvo de extensas pesquisas nos últimos anos. No Brasil a aplicação de tratamento biológico ou físico-químico a efluentes oleosos ainda é insuficiente. A viabilidade técnica e econômica de tecnologias de tratamentos disponíveis são de grande importância, dado o volume produzido destes efluentes. Uma das maneiras de se tratar os efluentes oleosos é a aplicação de processo anaeróbico por meio de reatores UASB (reator anaeróbico de manta de lodo). O principal objetivo do trabalho foi tratar através de sistema biológico anaeróbico efluente contendo óleo lubrificante. O trabalho experimental foi dividido em dois tratamentos no qual foi instalado e monitorado um reator UASB. No tratamento 1 foi utilizada uma concentração de 0,05% de óleo e de surfactante. No tratamento 2 foi utilizada uma concentração de 0,1% de óleo e de surfactante. O tratamento 1 teve uma eficiência de remoção de DQO próxima a 47% e o tratamento 2 de 20%, o tratamento 1 apresentou uma remoção de 66% e o tratamento 2 uma eficiência média de remoção, em termos de sólidos totais voláteis de 19%.

**Palavras-chave:** Óleo, Tratamento anaeróbico, Reator UASB.

## BIOLOGICAL TREATMENT OF EFFLUENTS CONTAMINATED BY OIL

### ABSTRACT

The world population increasing and men's constant intervention on the environment, through pollution discharges, is changing the quality of surface and groundwater, which makes water resources become scarce. Herewith, petrochemical industry generates toxic and hard-to-breakdown substances. Therefore, soil and water contamination, by these products, has been a target to extensive researches these last days. In Brazil, applying physical-chemical and biological treatments in greasy waste is still insufficient. The economic and technical feasibility of available treatments technologies are extremely important, once the amount of effluent produced is too high. One of the ways to treat oily wastewater is using UASB reactors (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). The main purpose of this paper was treating effluents containing lubricating oil with the biological anaerobic system. The experimental work was divided into two treatments, in which, a UASB reactor was installed and monitored. In treatment 1, an oil and surfactant concentration of 0.05% was used. In treatment 2, the concentration was 0.1%. Treatment 1 had a removal efficiency of COD about 47% and 20% for treatment 2. Treatment 1 had a removal of volatile solids near 66% and treatment 2, close to 19%.

**Keywords:** oil, anaerobic treatment, UASB reactor.

### INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a constante intervenção do homem no meio ambiente está alterando a qualidade das águas superficiais e subterrâneas com descargas poluidoras e tornando cada vez mais escassos os recursos hídricos<sup>1</sup>. Nesse sentido, a indústria

petroquímica gera substâncias tóxicas e de difícil degradação, a exemplo o óleo lubrificante e a gasolina.

A poluição das águas por óleos representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, são matéria prima para a geração de

energia de alguns processos industriais. Os óleos prejudicam a aeração e iluminação natural de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos na fauna e flora aquática<sup>2</sup>.

O refino do petróleo acarreta a geração de uma quantidade significativa de resíduos potencialmente poluidores. Potencial este, provocado pela presença de frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e também composto organoclorados. Os compostos aromáticos são acumulados nos corpos receptores devido às suas características recalcitrantes, causando o aumento da demanda de oxigênio dissolvido no meio<sup>3</sup>. As águas residuárias geradas pelas indústrias petroquímicas apresentam os mesmos constituintes tóxicos e de difícil degradação que o petróleo e seus derivados, fazendo com que o lançamento dos resíduos nos corpos d'água receptores ou no solo cause graves contaminações. Por este motivo, a contaminação do solo e das águas por estes produtos tem sido alvo de extensas pesquisas nos últimos anos<sup>4</sup>.

Atualmente é crescente a busca pela remoção deste tipo de composto recalcitrante do ambiente, e neste contexto a atividade microbiana destaca-se como importante fator na eliminação de poluentes químicos. Apesar da composição do petróleo ser muito variável, as estratégias utilizadas para a biodegradação tem sido muito similares<sup>5</sup>.

No Brasil a aplicação de tratamento biológico ou físico-químico a efluentes oleosos ainda é insuficiente. A viabilidade técnica e econômica de tecnologias de tratamentos disponíveis são de grande importância, dado o volume produzido destes efluentes. A Shell no Brasil estima que são produzidos cerca de 2,17 milhões litros/ano de óleo diesel, 1,25 milhão litros/ano de óleo combustível e 117 milhões/ano de lubrificantes<sup>6</sup>.

Uma das maneiras de se tratar os efluentes oleosos geradas pela atividade industrial é por meio da utilização do Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB), o qual pode ser construído e operado de forma a minimizar os custos do tratamento com baixa produção de sólidos. Este processo apresenta inúmeras vantagens em relação aos processos convencionais, principalmente em países de clima quente, como o Brasil. O sistema é compacto, com pequena demanda de área e alta produção de biogás<sup>7</sup>.

O tratamento biológico de efluentes, como o próprio nome indica, ocorre inteiramente por mecanismos biológicos. Estes processos biológicos reproduzem, de certa maneira, os processos naturais que ocorrem, em um corpo

d'água, após o lançamento de despejos. No corpo d'água, a matéria orgânica carbonácea e nitrogenada é convertida em produtos inertes por mecanismos puramente naturais, caracterizando o assim chamado fenômeno da autodepuração. Em uma estação de tratamento de efluentes os mesmos fenômenos básicos ocorrem, mas com a introdução de tecnologia. Essa tecnologia tem como objetivo fazer com que o processo de depuração se desenvolva em condições controladas<sup>8</sup>.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ou CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), com custos relativamente baixos.

O presente trabalho teve como objetivo tratar através de sistema biológico anaeróbio efluentes contendo óleo lubrificante.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nas dependências físicas do Laboratório de Saneamento da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES) – da Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, localizada na cidade de Campina Grande, estado da Paraíba, nordeste do Brasil.

Para a realização do trabalho experimental foi instalado um reator UASB com os parâmetros operacionais apresentados na tabela 1. Este reator foi monitorado em duas etapas, a primeira etapa (tratamento 1) foi utilizado uma concentração de 0,05% óleo e 0,05% de surfactante. A segunda etapa (tratamento 2) foi utilizado uma concentração de 0,1% óleo e 0,1% de surfactante.

**Tabela 1** - Parâmetros operacionais do reator UASB

Parâmetros Operacionais do reator	
Altura do reator (m)	0,50
Diâmetro (m)	0,15
Volume Total (m <sup>3</sup> )	8,80
Volume útil(l)	8,2
Forma de alimentação	contínua
Volume do inoculo (l)	2,5
TDH (h)	15,0
Vazão média (l/dia)	13,9

Para a alimentação do reator UASB no tratamento 1, foi sintetizado um substrato que era constituído por óleo lubrificante na concentração de 0,05% e 0,05% de surfactante, sendo este, o ácido sulfônico (ácido dodecil benzeno sulfônico), cuja finalidade era facilitar a mistura para obtenção de um substrato mais homogêneo, já que este composto tem como uma de suas propriedades a dispersão das fases, ou seja, a emulsificação do substrato. Para o tratamento 2 foi sintetizado um substrato que foi constituído por óleo na concentração de 0,1% e surfactante na mesma concentração. Nos dois tratamentos, logo após a mistura do óleo e do surfactante era adicionado hidróxido de sódio, que tinha a finalidade de corrigir o pH para 7,0, que como consequência da adição do ácido sulfônico encontrava-se ácido.

O reator UASB foi inoculado com aproximadamente 30% do seu volume útil com lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB que tratava esgoto doméstico.

O reator foi alimentado diariamente, com o substrato sintetizado diluído em esgoto bruto. Este afluente era levado continuamente até o reator UASB com o auxílio de uma bomba dosadora de membrana e pistão com capacidade de dosagem de 5 a 50 L/h do fabricante Jesco Brasil e a vazão era registrada duas vezes ao longo do dia.

Duas vezes por semana, após a alimentação do reator eram coletadas amostras do material afluente e efluente do UASB, estas amostras eram submetidas a análises físico-químicas, tais como: sólidos totais, sólidos totais voláteis, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e pH. Todos os procedimentos metodológicos foram realizados de acordo com os métodos preconizados por APHA<sup>9</sup>.

Na Figura 1, apresenta-se o esquema que foi utilizado para a realização do sistema experimental e na Figura 2 apresenta-se o material afluente e efluente do reator UASB que foi submetido a análises físico-químicas.

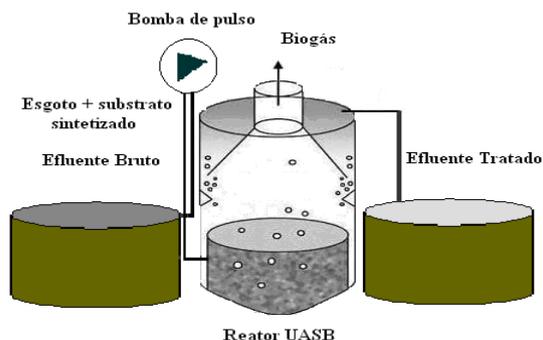


Figura 1 – Esquema do sistema experimental.



Figura 2: Material afluente e efluente do reator UASB

Para analisar a eficiência do tratamento do efluente contaminado por óleo, foi empregada a estatística descritiva, através do uso da média aritmética de todas as variáveis avaliadas, utilizando o programa computacional Microsoft Office Excel 2007.

## RESULTADOS

Os valores do pH no reator se estabelece após o equilíbrio iônico dos diferentes sistemas ácido/base presentes no sistema de tratamento.

No referido trabalho os valores obtidos mostraram que a variação do pH ocorrido no reator está dentro da faixa em que as bactérias metanogênicas têm um bom desempenho (pH entre 6 e 8), a pequena variação nesse parâmetro demonstrou a boa capacidade de tamponamento do sistema. A formação de ácido orgânico no início do processo pode reduzir o pH, com isso, as bactérias metanogênicas começam a transformar os ácidos em produtos gasosos e o pH retorna a um nível próximo do neutro.

A instabilidade do processo de digestão anaeróbia, que ocorre quando há predominância da fermentação ácida sobre a metanogênica, reflete-se em variações de parâmetros como pH, concentração de ácidos voláteis e alcalinidade<sup>10</sup>, por isso é importante o monitoramento desses parâmetros.

No experimento realizado, a alcalinidade variou de 376 a 504 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> na alimentação e 407 a 487 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> na descarga da reator referente ao tratamento 1, no tratamento 2 ocorreu variação de 311 a 582 mgCaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> na alimentação e 341 a 440

Tabela 2- Estatística descritiva dos parâmetros analisados no tratamento 1

Parâmetros	Valor Mínimo		Valor Máximo		Media	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	7,0	7,4	8,0	8,0	7,5	7,7
Alcalinidade Total	376	407	597	542	504	487
Ácidos graxos voláteis	48,0	30,0	88,0	96,0	59,5	47,6
DQO	1914	1014	3728	2400	3015	1329

Tabela 3- Estatística descritiva dos parâmetros analisados no tratamento 2

Parâmetros	Valor Mínimo		Valor Máximo		Media	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	6,5	6,7	7,7	8,0	7,4	7,6
Alcalinidade Total	311	341	582	524	451	440
Ácidos graxos voláteis	80	38,4	173	130	118	95,4
DQO	3315	1091	5891	3984	4123	2097

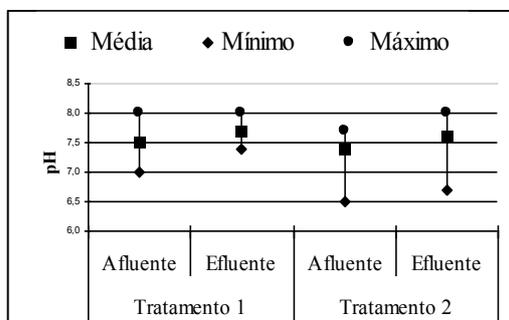


Figura 3 - Gráfico de Box-Whisker para o comportamento do pH nos tratamentos 1 e 2

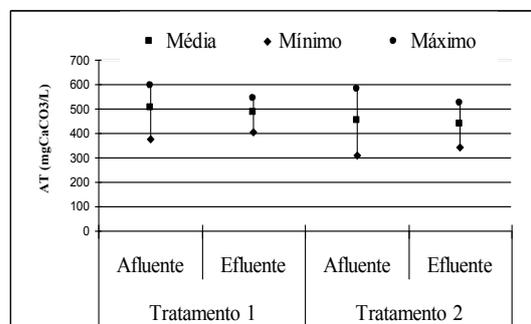


Figura 4- Gráfico de Box-Whisker para o comportamento da AT nos tratamentos 1 e 2

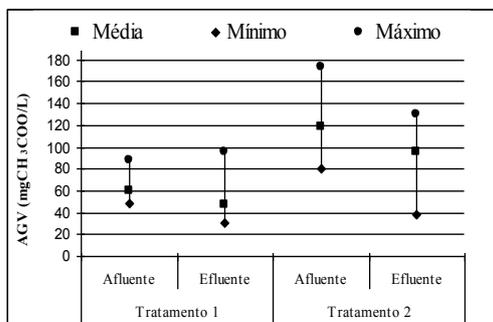


Figura 5 - Gráfico de Box-Whisker para o comportamento dos AGV nos tratamentos 1 e 2.

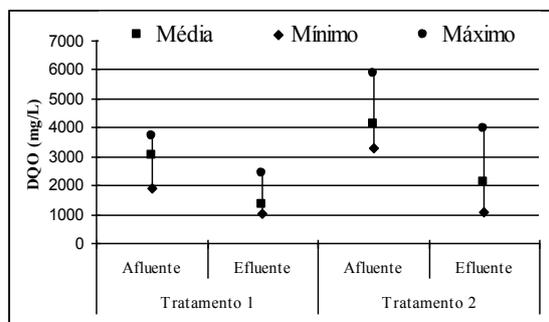


Figura 6- Gráfico de Box-Whisker para o comportamento da DQO nos tratamentos 1 e 2.

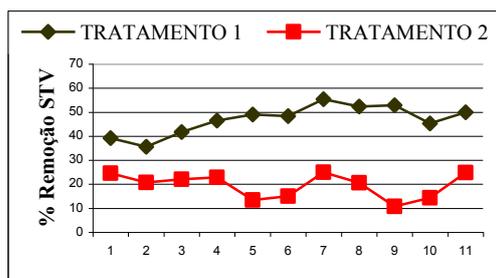


Figura 7 – Remoção dos STV nos tratamentos 1 e 2

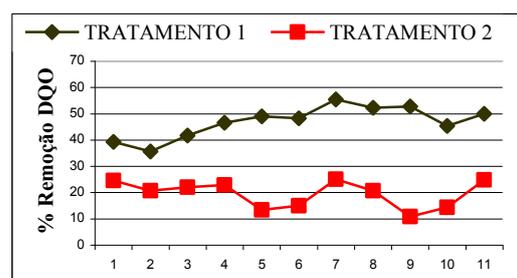


Figura 8 – Remoção de DQO nos tratamentos 1 e 2

$\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$  na descarga do reator. Nota-se que o processo de digestão não ocorreu de maneira satisfatória, visto que os valores de alcalinidade, na descarga do reator UASB, não encontram-se entre 1000 e 5000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>11</sup>. Em toda operação do reator, a alcalinidade efluente foi maior que a afluyente.

O equilíbrio na concentração dos ácidos graxos voláteis é um bom indicador do funcionamento adequado de um reator anaeróbio e o valor é de grande importância no acompanhamento da atividade das bactérias acidogênicas e arqueas metanogênicas, visto que a inibição do processo anaeróbio por AGV está associada ao pH, pois baixos valores de pH geralmente estão relacionados a altas concentrações de AGV e conseqüentemente, à falência do processo.

A concentração média dos ácidos graxos voláteis no substrato da alimentação no tratamento 1 variou entre 48 e 88  $\text{mg HAC}\cdot\text{L}^{-1}$ , enquanto que no tratamento 2 essa variação foi entre 80 e 173  $\text{mg HAC}\cdot\text{L}^{-1}$ , ocorrendo uma pequena redução desses ácidos durante o período de operação do reator.

A DQO média afluyente e efluente do UASB foi de 3015  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 1.329  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 4123  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 2097  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente referente ao tratamento 1 e 2, verificou-se que a redução da DQO foi mais efetiva no tratamento 1.

## DISCUSSÃO

Para realização da estatística descritiva e para confecção dos gráficos nos dois tratamentos, utilizou-se o software Microsoft Office Excel 2007.

O pH tanto do afluyente quanto do efluente, para os dois tratamentos apresentaram distribuição próxima à média (Figura 3), onde os valores de pH, em todas as fases de operação, sofreram variações crescentes a partir da entrada do afluyente até a saída do sistema de tratamento. Pode-se dizer que o sistema não foi comprometido por essas variações de pH, uma vez que, a redução no valor desse parâmetro afeta a taxa de crescimento de microrganismos metanogênicos, devido ao acúmulo de ácidos graxos voláteis, comprometendo o desempenho do processo, pois o crescimento ótimo ocorre em uma estreita faixa de valores (6 e 8). O pH atua de duas formas principais no processo: diretamente, afetando a atividade enzimática ou indiretamente, afetando a toxicidade de compostos<sup>12</sup>.

O monitoramento da alcalinidade em sistemas de tratamento anaeróbio é mais

importante que a verificação do valor do pH, pelo fato deste ser expresso em escala logarítmica<sup>13</sup>.

A alcalinidade é um fator de grande importância no processo anaeróbio devido a função de tamponamento de acidez volátil, sendo seu principal objetivo na digestão anaeróbia, o de produzir um meio ótimo para atividade das bactérias intervenientes no processo.

Quando o processo de digestão está ocorrendo de forma satisfatória, a alcalinidade terá valores entre 1000 e 5000  $\text{mg/L}$  e a concentração de ácidos voláteis deverá ser menor que 250  $\text{mg/L}$ <sup>14</sup>. Observa-se que os valores obtidos nos tratamentos 1 e 2 não estão na faixa teoricamente recomendada para o bom desempenho do processo de digestão anaeróbia (Figura 4), uma das causas pode ter sido a adição do óleo lubrificante, o que supostamente ocasionou processo de inibição microbiana.

Foi observado que durante a maior parte do período de monitoramento, houve uma pequena diminuição dos valores dos ácidos graxos voláteis (Figura 5). Esse fato pode ter sido ocasionado pela adição do óleo lubrificante, pois ao estudar a remoção de BTX por cultura desnitrificante em reator anaeróbio de leito fixo, observou-se que o ácido acético foi produzido e consumido durante a alimentação do reator com benzeno e tolueno. Altas concentrações desse ácido foram detectadas no efluente do reator quando o mesmo estava sendo alimentado com m-xileno, etilbenzeno e BETEX, ou seja, a adição desses hidrocarbonetos pode afetar a remoção dos ácidos graxos voláteis<sup>15</sup>.

Ao analisar os dados do afluyente e efluente para a concentração de DQO (Figura 6) nos dois tratamentos, percebe-se que no tratamento 1 teve uma queda maior do afluyente para o efluente. A baixa eficiência no tratamento 2 pode ser atribuída a maior concentração de surfactante, onde este pode ter se comportado com um inibidor da atividade bacteriana.

O Tratamento 1 apontou uma eficiência média na remoção de matéria orgânica (Figura 8) em termos de DQO total de 47% enquanto que o tratamento 2 a remoção foi de 20% a baixa redução na concentração deste parâmetro, pode ser explicado possivelmente, pela precipitação de matéria orgânica e resíduos oleosos após a adição de NaOH, como também pode ser atribuída ao fato de que a adição dos constituintes derivados de petróleo além de apresentarem baixa biodegradabilidade podem ter inibido a atividade biológica durante o processo de biodegradação da matéria orgânica. Ao monitorar um reator anaeróbio de 2  $\text{m}^3$ , tratando efluentes de indústria

de óleo de arroz, foi alcançada uma eficiência máxima para remoção de DQO total 58,5%<sup>16</sup>.

Conforme se verifica, o reator anaeróbio adotado para o presente trabalho apresentou um bom desempenho em termos de remoção de DQO total se comparado com o reator mencionado pelos autores citados.

Analisando a Figura 7 observa-se que o tratamento 1 teve uma maior eficiência em relação ao tratamento 2. O tratamento 1 apresentou uma remoção próxima a 66% e o tratamento 2 uma eficiência média de remoção, em termos de concentração de sólidos totais voláteis, da ordem de 19%.

## CONCLUSÕES

Analisando os dados obtidos durante o trabalho experimental foi possível concluir que:

1. Os dois tratamentos apresentaram pH em torno de 7,5, estando próximo da faixa ideal, recomendada para bactérias metanogênicas;
2. O tratamento 1 apresentou uma remoção de 66% e o tratamento 2 uma eficiência média de remoção em termos de sólidos totais voláteis de 19%;
3. O tratamento 1 teve uma eficiência maior de remoção de DQO, próxima a 47% e o tratamento 2 de 20%;
4. A baixa remoção de DQO e sólidos totais voláteis no tratamento 2 comparado ao tratamento 1 pode está associada a maior concentração de surfactante utilizado neste tratamento;
5. O sistema mostrou-se eficiente para tratar efluentes contaminados por óleos podendo ser usado em larga escala.
6. Pode-se aumentar a eficiência de remoção dos contaminantes quando aplicado um pós-tratamento aos efluentes.

## REFERÊNCIAS

- [1] SAMPAIO, G.M.M.S.; Santaella S.T. Remoção de DQO em água residuária industrial através de um sistema em escala laboratorial composto por um reator UASB seguido por um filtro biológico com fungos. In: VI SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Vitória, 2002.
- [2] ROSA, J. J.; RUBIO, J. Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas - Processo FF. In: XIX Prêmio Jovem Cientista - Água - Fonte da Vida, 2003.
- [3] FELIX, J.P.L. et al. Remoção de DQO e Fenóis totais presentes em efluentes de indústria petrolífera utilizando reatores de leito fixo e fluxo contínuo inoculados com *Aspergillus niger* AN400.1ª coletânea de trabalhos técnicos – Reline. p. 183-198. 2006.
- [4] CALLADO, N. H. et al. Levantamento das fontes geradoras de resíduos de petróleo no Estado de Alagoas. 1ª coletânea de trabalhos técnicos – Reline, p. 15 -30. 2006.
- [5] ROSATO, Y. B.. Biodegradação de petróleo. In: Microbiologia ambiental. Embrapa, Jaguariúna, SP, 440p. 1997.
- [6] GECOM. Disponível em [www.gecom.poli.ufjf.br](http://www.gecom.poli.ufjf.br). Acesso em 26 de fevereiro de 2008.
- [7] CARMO, F. R., CAMPOS, C. M. M., BOTELHO, C. G. Desenvolvimento e operação de reator anaeróbio de manta de lodo (RAMAL/UASB), utilizando materiais alternativos. In: Congresso de iniciação científica da universidade Federal de Lavras, 14., 2001, Lavras, MG. Anais. Lavras: UFLA, p. 261, 2001.
- [8] ISOLDI L. A., KOETZ. P.R. Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada . Rev. Eletrônica Mestr. Educ. Ambient. V.12, Janeiro a Junho de 2004.
- [9] APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19<sup>th</sup> edition. Public Health Association Inc., New York. 1995.
- [10] SOUSA, J.T. Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação. São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996. (Tese de Doutorado).
- [11] METCALF E EDDY. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 3<sup>ed</sup>. New York: McGraw-Hill. 1334p. 1991.
- [12] FORESTI, E., FLORÊNCIO, L., VAN HAANEL, A. C., ZAIAT, M. E CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio.

In: Tratamento de esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e disposição Controlada no Solo. J.R.Campos (org.) PROSAB. Rio de Janeiro, p.29-52, 1999.

[13] CHERNICHARO, C. A. de L. Reatores Anaeróbios. Belo Horizonte. UFMG. 1997.

[14] METCALF E EDDY. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 3<sup>ed</sup>. New York: McGraw-Hill. 1334p. 1991.

[15] GUSMÃO, V. R. et al. Remoção de Etanol, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno por

cultura desnitrificante em reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Na. IV seminar. Projet. Temático. São Carlos, SP. 2005.

[16] PEREIRA-RAMIREZ, O. et al. Avaliação de um reator UASB para o tratamento de efluentes da indústria de óleo de arroz. Revista Brasileira de Agrociência, 2000.

**Recebido em / Received: 2009-04-11**

**Aceito em / Accepted: 2010-03-24**