

EFEITO DA ADIÇÃO DE BIOSURFACTANTE SOBRE A QUALIDADE FINAL E REÚSO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Tayane Miranda Silva de Castro¹; Verônica Marinho Fontes Alexandre¹; Fernanda Ribeiro do Carmo Damasceno²; Magali Christe Cammarota¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Bioquímica - tayanemiranda@hotmail.com; veronica@eq.ufrj.br; christe@eq.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Pólo Xerém, Tecnologia Ambiental - fernandadocarmo@xerem.ufrj.br

RESUMO

O refino é uma etapa essencial na cadeia produtiva do petróleo, mas pode gerar impactos negativos no meio ambiente. O consumo de água nas refinarias pode chegar a 30000 m³ por dia, sendo até 90% deste volume direcionado para as torres de refrigeração. Nos sistemas de tratamento de efluentes das refinarias é comum o emprego de aditivos contendo biossurfactantes, que podem contribuir para o aumento da absorção de compostos hidrofóbicos e remoção da demanda química de oxigênio (DQO). No entanto, deve-se avaliar o efeito destes aditivos sobre a qualidade do efluente final do sistema de lodos ativados, sendo este o objetivo do estudo com relação a um biossurfactante do tipo ramnolípídeo (RML), com vistas ao reúso. A adição de 50 mg RML/L ao biorreator não alterou a qualidade do efluente tratado. Após troca iônica, alguns parâmetros (DQO, alcalinidade e cloretos) foram maiores no efluente do biorreator com biossurfactante do que no efluente do biorreator sem biossurfactante, mas o efluente final foi enquadrado aos padrões de reúso em torres de refrigeração.

Palavras-chave: refinaria de petróleo, lodos ativados, biossurfactantes, reúso.

1. INTRODUÇÃO

Óleo e gás são as principais fontes de energia e receita em diversos países e, atualmente, este setor é visto como a mais importante atividade industrial no século XXI [BAHADORI, 2014]. A importância do petróleo em nossa sociedade é irrefutável, por mais que seja uma das fontes de energia que mais gera impactos no meio ambiente. Em sua forma bruta possui pouco ou nenhum valor prático e comercial, sendo necessários processos para sua transformação em produtos e subprodutos de maior valor

agregado, que atendam às demandas de consumo da sociedade. Para tal, tem-se a etapa de refino, que é conhecida também como o coração da indústria de petróleo [DO BRASIL et al., 2011].

Segundo MARIANO (2005), a importância do refino dentro de toda a cadeia produtiva do petróleo não se resume apenas ao ponto de vista estratégico. Do ponto de vista ambiental, as refinarias são grandes geradoras de poluição, impactando o meio ambiente nas três esferas: água, ar e solo.

Sendo assim, faz-se necessária uma integração da variável ambiental no planejamento e na concepção das mesmas.

A prática da sustentabilidade ambiental, os custos de água limpa e tratamento e descarte de efluentes têm estimulado as indústrias a buscar formas de reduzir o consumo de água limpa, motivando o reúso de águas residuárias. Esta prática propicia diversos benefícios, como a redução do valor pago pelo lançamento de efluentes em redes coletoras e da captação de águas limpas, permitindo maior oferta para a população e redução de custos; a conformidade ambiental e a melhoria da imagem da empresa com o *status* de socialmente responsável [SILLOS, 2006].

As refinarias estão entre as indústrias que mais captam água dos corpos receptores, ocasionando, mesmo que indiretamente, menor oferta para a população. O elevado consumo de água faz com que o volume de efluente gerado seja bastante significativo: para cada barril de petróleo refinado, cerca de 230 L de efluentes são gerados [PETROBRAS, 2013].

Biossurfactantes são moléculas em sua maioria obtidas por via microbiana e com propriedades similares aos surfactantes químicos, sendo considerados ambientalmente compatíveis, já que são biodegradáveis e apresentam baixa toxicidade [ARAÚJO,

2013; MAIER E SOBERÓN-CHÁVEZ, 2000]. Em sistemas de tratamento de efluentes, podem aumentar a biodegradação de hidrocarbonetos poliaromáticos [SPONZA e GÖK, 2010], compostos comumente encontrados em efluentes de refinaria de petróleo, contribuindo para uma maior qualidade do efluente final. Além disso, reduzem a coalescência e desintegram flocos, permitindo que mais células tenham acesso ao oxigênio, também contribuindo para uma maior eficiência do tratamento [STARK E KALOS, 2014].

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de um efluente de refinaria de petróleo após tratamento secundário e terciário, com e sem adição de biossurfactante do tipo ramnolípídeo no sistema de lodos ativados, visando ao reúso em torres de refrigeração.

2. METODOLOGIA

2.1. Origem e caracterização do efluente, lodo e biossurfactante

O efluente utilizado neste estudo foi uma corrente do processo de refino denominada água ácida. Este foi submetido a uma caracterização físico-química, empregando métodos descritos no *Standard Methods* [APHA, 2005], conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do efluente (água ácida) de refinaria de petróleo.

Parâmetro	Valor
pH	8,2 ± 0,5
DQO (mg/L)	1000 ± 6
DBO ₅ (mg/L)	658 ± 32
Nitrogênio Total (mg/L)	38,6 ± 6,1
Fosfatos (mg/L)	7,6 ± 0,6
Cloreto (mg/L)	0,31
COT (mg/L)	372 ± 15
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	226 ± 12
SST (mg/L)	12 ± 11
SDT (mg/L)	386 ± 23
Turbidez (UNT)	8,9 ± 4,5
Cor aparente (Pt-Co)	414 ± 145

Fonte: elaboração própria. DQO: demanda química de oxigênio. DBO: demanda bioquímica de oxigênio. COT: carbono orgânico total. SST: sólidos suspensos totais. SDT: sólidos dissolvidos totais.

O efluente apresentou pH ligeiramente alcalino, boa biodegradabilidade (razão DBO₅/DQO de 0,66), baixa salinidade, baixo teor de sólidos suspensos e concentrações insuficientes de nitrogênio e fósforo para o tratamento biológico aeróbio, considerando a relação ideal DQO:N:P de 100:5:1 [METCALF e EDDY, 2003].

O lodo empregado como inóculo nos biorreatores foi coletado em um sistema de lodos ativados de uma refinaria, após centrifugação, sendo caracterizado em termos

de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e apresentando 91 mg SSV/g (massa úmida).

O biossurfactante do tipo ramnolipídeo (RML) empregado no estudo foi fornecido pelo Laboratório de Biotecnologia Microbiana (LaBiM/IQ/UFRJ), sendo produzido por fermentação submersa pela bactéria *Pseudomonas aeruginosa* PA1 em meio sintético, conforme metodologia descrita por SANTOS et al. (2002). Este apresentava as seguintes características: 7127 mg COT/L, 234 mg N/L, 4080 mg RML/L, CMC (concentração micelar crítica) 177 mg/L e TS (tensão superficial) 29 mN/m.

2.2. Tratamento biológico aeróbio

Dois reatores de bateladas sequenciais (RBS) foram monitorados, sob as mesmas condições de operação, diferindo apenas na adição (Teste) ou não (Controle) de 50 mg/L do biossurfactante na alimentação (Figura 1). Foram utilizados como biorreatores béqueres de 1 L com 50% de volume útil, com aeração por ar difuso e agitação magnética, operados à temperatura ambiente. A fim de simular as condições de operação de um sistema de lodos ativados de tratamento de efluente de refinaria, adotaram-se os seguintes parâmetros: TRH 5,5 h, razão de reciclo 1 e idade do lodo 20 d. O lodo empregado como inóculo foi adicionado para uma concentração inicial de 2800 mg SSV/L na partida de ambos os biorreatores.

A alimentação consistia de efluente suplementado com nitrogênio e fósforo. Diariamente eram feitas duas trocas de meio. Pela manhã, metade do sobrenadante (130 mL) era substituída por nova alimentação (130 mL). Após 5,5 h de reação, uma alíquota de 25 mL do licor misto era retirada para análise (pH, DQO, sólidos suspensos e volume de lodo sedimentado) e para manter a idade do lodo em 20 d. Após sedimentação do lodo, todo o sobrenadante dos biorreatores (260 mL) era substituído por nova alimentação.

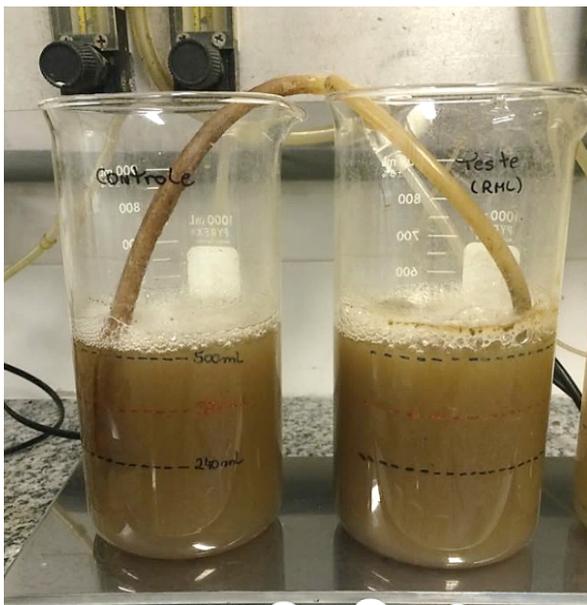


Figura 1- Biorreatores de bancada com (Teste) e sem (Controle) adição de biossurfactante.

Além da alimentação, a cada troca de meio o biorreator Teste recebia também biossurfactante do tipo ramnolípido, de modo que todo o volume útil apresentasse 50 mg RML/L. Em estudo anterior [ALEXANDRE et al., 2016], esta

concentração foi avaliada para redução da produção de lodo de excesso, não se verificando redução da remoção de DQO. A espuma decorrente da adição do biossurfactante foi mantida no biorreator Teste através de controle manual da aeração, mantendo-se uma concentração mínima de oxigênio dissolvido de 0,5 mg/L.

Os sobrenadantes (efluentes tratados) foram utilizados para análises de pH, DQO, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, turbidez, alcalinidade, cloretos, nitrogênio amoniacal, fosfatos e dureza, principais parâmetros avaliados para fins de reúso em torres de refrigeração.

2.3. Tratamento físico-químico do efluente após tratamento biológico

Os efluentes tratados nos biorreatores Controle e Teste foram submetidos a tratamento físico químico a fim de atender às especificações de reúso. As amostras utilizadas para esta etapa foram acumuladas durante todo o período de operação dos biorreatores.

2.3.1. Precipitação Química

A precipitação química com cal foi avaliada, primeiramente, com o objetivo de reduzir a concentração de fosfatos. Uma suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v) foi preparada pela mistura de 1,5 g de CaO em

100 mL de água destilada. Calculou-se, com base na concentração residual de fosfato do efluente, a quantidade estequiométrica de Ca(OH)_2 necessária para a formação de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), aplicando excessos de 20% e 40%. Portanto, para uma alíquota de 50 mL de amostra adicionou-se 0,74 mL e 0,86 mL da suspensão de Ca(OH)_2 2% (m/v), mantendo-se sob agitação magnética a 300 rpm por 3 minutos, seguida de um período de repouso de 30 minutos para precipitação do fosfato de cálcio formado. Após a precipitação, retirou-se a fração sobrenadante para análise de fosfatos.

2.3.2. Troca Iônica

Foi avaliada a troca iônica com resina catiônica tipo Amberlit e resina aniônica do tipo Amberjet, ambas cedidas pelo Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare/EQ/UFRJ). Para condicionamento, a resina catiônica sofreu lavagem com NaCl 100 g/L, seguida de HCl 100 g/L. O condicionamento da resina aniônica foi feito através de lavagem com NaOH 40g/L. Cada lavagem foi feita por, no mínimo, 30 minutos. Após lavagem, a umidade da resina foi retirada com bomba de vácuo em dessecador. De acordo com a concentração de sólidos dissolvidos fixos presentes nas amostras e assumindo valores de capacidade de troca iônica de resinas

similares às utilizadas na literatura, calculou-se a massa de resina a ser adicionada em 100 mL de amostra em erlenmeyer, que foi devidamente vedado e submetido à agitação de 150 rpm por 72 h, a 25°C, em shaker. Após este período, o conteúdo do erlenmeyer foi filtrado em papel de filtro 28µm e o filtrado submetido a análises de pH, DQO, SST, SDT, nitrogênio amoniacal, alcalinidade, turbidez, fosfatos, cloreto e dureza.

Todos os parâmetros de monitoramento dos biorreatores e dos tratamentos físico-químicos foram determinados empregando-se métodos descritos no *Standard Methods* [APHA, 2005].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Tratamento biológico aeróbio

Ambos os biorreatores operaram sem adição de biossurfactante por 30 d, de modo a adaptar o lodo aos constituintes do efluente e às condições de operação. Após estabilização dos resultados, o biorreator Teste passou a receber 50 mg RML/L a cada troca de meio, durante um período total de 30 d.

Neste período, ambos os biorreatores apresentaram elevadas remoções de DQO, sendo os valores do biorreator Teste ($80\pm 7\%$) ligeiramente menores que do Controle ($88\pm 1\%$). Apesar da eficiência mais baixa, o cálculo da remoção de DQO foi feito sem

levar em consideração a matéria orgânica adicional do produto. O balanço de massa com as médias do período e com a DQO do produto mostra que a remoção de DQO nos biorreatores Controle e Teste foram, respectivamente, 52 e 63%. Portanto, a eficiência do biorreator Teste foi maior, apesar de o efluente apresentar DQO mais alta, efeito contrário ao desejado.

Em relação à sedimentação do lodo, avaliada pelo IVL (índice volumétrico de lodo), não foi observada diferença significativa entre os biorreatores Controle (50±5 mL/g) e Teste (53±10 mL/g), ambos apresentando valores dentro da faixa considerada como boa sedimentabilidade [VON SPERLING, 2002].

Alguns trabalhos na literatura estabelecem padrões de água de reúso para torres de refrigeração [MANCUSO & SANTOS, 2003; METCALF & EDDY, 2003; EBLE e FEATHERS, 1992; MIERZWA, 2002], porém não há um consenso. Decidiu-se, então, por avaliar apenas os principais parâmetros, utilizando como padrão os limites mais restritivos.

Na Tabela 2 são apresentadas as características dos efluentes dos biorreatores Controle e Teste, juntamente com os valores de parâmetros de reúso para torres de

refrigeração, selecionados a partir da literatura.

Tabela 2 - Comparativo dos principais parâmetros para reúso e efluentes dos biorreatores sem (Controle) e com (Teste) adição de biossurfactante.

Parâmetro	Padrão*	Controle	Teste
N-NH ₃ (mg/L)	1	26,0±5,8	16,9±6,1
SST (mg/L)	100	73±68	114±60
SDT (mg/L)	500	344±55	660±52
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	350	148±21	194±28
pH	7-9	8,2± 0,1	8,0± 0,1
DQO (mg/L)	75	210±43	259±68
Turbidez (UNT)	50	29,3±18,8	15,7±6,4
Fosfatos (mg/L)	4	31,4±11,8	213,2±23,3
Cloreto (mg/L)	300	5,3±3,0	3,5±1,4
Dureza (mg/L)	650	4,5±1,2	5,2±6,2

Fonte: elaboração própria. *MANCUSO & SANTOS (2003), METCALF & EDDY (2003), EBLE e FEATHERS (1992) e MIERZWA (2002).

Considerando-se apenas a etapa biológica, a adição do biossurfactante não contribuiu conforme o esperado para melhores resultados no tratamento.

Após o tratamento biológico aeróbio, o efluente do biorreator Controle apresentava valores acima do padrão de reúso para os

parâmetros nitrogênio amoniacal (N-NH₃), DQO e fosfatos. O efluente do biorreator Teste, além dos parâmetros já mencionados, também apresentou valores acima dos padrões de reúso para sólidos suspensos e dissolvidos. Tal resultado implica na necessidade de um polimento por processos físico-químicos, a fim de reduzir as concentrações de fosfatos e SDT.

3.2. Tratamento físico-químico do efluente do biorreator

O tratamento físico-químico foi feito com o efluente após tratamento biológico aeróbio, acumulado durante os 30 d de operação do sistema de lodos ativados de bancada. Desta forma, pode-se simular uma unidade de operação industrial contendo um tanque de equalização para acúmulo do efluente tratado da etapa biológica. Com isso, alguns parâmetros tiveram seus valores alterados em relação às médias das análises apresentadas na Tabela 2. Os métodos empregados neste estudo foram a precipitação química e a troca iônica visando à remoção de fosfatos e sólidos dissolvidos, maiores limitantes para o reúso do efluente após a etapa biológica.

3.2.1. Precipitação Química

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos após a precipitação química com Ca(OH)₂ 2% (m/v), com 20% e 40% de excesso, aplicados ao efluente do tratamento biológico com adição de biossurfactante. Pode-se observar que a remoção de fosfatos foi de 52 e 68% quando aplicados 20% e 40% de excesso, respectivamente. No entanto, as concentrações de fosfato e SDT ainda permaneceram acima dos valores limites para reúso, com esta técnica não se mostrando apropriada neste caso.

Tabela 3 - Avaliação da precipitação química do efluente do biorreator Teste.

Parâmetro	Inicial	20% de excesso	40% de excesso
pH	8,2	9,99	10,01
Fosfatos (mg/L)	220,0	105,5	70,02
SDT (mg/L)	845	552	520

Fonte: elaboração própria.

3.2.2. Troca Iônica

Inicialmente, utilizou-se apenas a resina aniônica Amberjet, fazendo com que as concentrações de SDT e fosfatos atingissem os limites permitidos para reúso, conforme Tabela 4. O pH, contudo, sofreu aumento. A partir daí, decidiu-se testar a resina catiônica Amberlit em dois ciclos: ciclo do hidrogênio e ciclo do sódio, sendo o efluente originado da resina catiônica submetido à resina aniônica

em sequência, buscando resultados ainda melhores.

Tabela 4 - Avaliação da resina aniônica no efluente do biorreator Teste.

Parâmetro	Inicial	Controle	Teste
pH	8,2	11,8	11,8
Fosfatos (mg/L)	220,0	nd	2,82
SDT (mg/L)	845	200	452

Fonte: elaboração própria. nd = não detectado.

Conforme observado na Tabela 5, alguns parâmetros, como alcalinidade, DQO e cloreto, apresentaram concentrações maiores no efluente final do biorreator Teste em comparação ao efluente do biorreator Controle (28,9 e 51,4 mg CaCO₃/L, 29 e 38 mg/L e 2,8 e 5,3 mg/L, respectivamente). No entanto, os demais parâmetros apresentaram resultados iguais (N amoniacal, SST, pH e fosfato) ou menores (SDT, turbidez) no efluente final do biorreator Teste.

Em ambos os efluentes finais dos biorreatores Controle e Teste foi possível, à exceção do pH, atingir os padrões de reúso em torres de refrigeração.

Tabela 5 - Avaliação da troca iônica (catiônica seguida de aniônica) do efluente pós-biológico.

Parâmetro	Padrão de reúso	Controle	Teste
-----------	-----------------	----------	-------

Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	1	< 1	< 1
SST (mg/L)	100	nd	nd
SDT (mg/L)	500	70	64
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	350	28,9	51,4
pH	7-9	11,1	11,2
DQO mg/L	75	29	38
Turbidez (UNT)	50	3,1	0,8
Fosfatos (mg/L)	4	< 1	< 1
Cloreto (mg/L)	300	2,8	5,3
Dureza (mg/L)	650	< 5	< 5

Fonte: elaboração própria. nd: não detectado.

Na Figura 2 pode-se visualizar o aspecto dos efluentes ao longo de todo o processo de tratamento.

4. CONCLUSÕES

A adição de 50 mg RML/L não alterou a qualidade do efluente após tratamento por lodos ativados, tampouco após troca iônica.

Apesar de alguns parâmetros apresentarem maior valor no efluente oriundo do biorreator com adição de biossurfactante, os parâmetros de reúso para torres de refrigeração foram atingidos.

Portanto, nas condições de operação avaliadas, a adição de 50 mg RML/L no lodos

ativados não altera a qualidade do efluente final para reúso em torres de refrigeração.

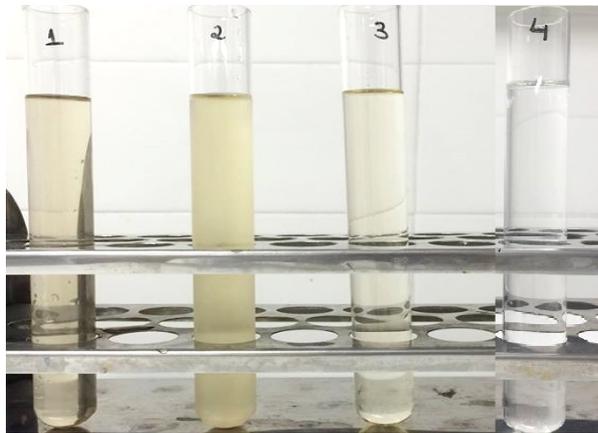


Figura 2 - Aspecto visual dos efluentes: 1 - da refinaria, 2 - após tratamento biológico, 3 - biotratado após resina catiônica e 4 - biotratado após resina aniônica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à organização do II CONEPETRO, ao Cenpes/Petrobras pelo fornecimento do efluente e do lodo e à Profa. Denise Freire (Labim/IQ/UFRJ) pelo suporte para a produção do biossurfactante.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, V. M. F.; DE CASTRO, T. M. S.; DE ARAÚJO, L. V.; SANTIAGO, V. M. J.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C. *Minimizing solid wastes in an activated sludge system treating oil refinery wastewater*. Chemical Engineering and

Processing: Process Intensification, v. 103, p. 53-62, 2016.

APHA/AWWA/WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Ed. American Public Health Association, 2005.

ARAÚJO, L. V. *Biossurfactantes: potencial de uso na inibição da adesão de microorganismos indesejáveis na indústria de alimentos*. 2013. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BAHADORI, A.; *Waste Management: in the Chemical and Petroleum Industries*. United Kingdom: 2014.

DO BRASIL, N. Í.; ARAÚJO, MARIA A. S.; SOUSA, ELISABETH C; M. *Processamento de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

EBLE, K. S.; FEATHERS, J. *Water Reuse within Refinery*. (Apresentado no NPRA Annual Meeting em New Orleans, em 1992). Trevo: Betz Industrial; Washington: National Petroleum Refinery Association, 16p., 1992.

MAIER, R. M.; SOBERÓN-CHÁVEZ, G. *Pseudomonas aeruginosa rhamnolipids: biosynthesis and potential applications*. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 54, p. 625-633, 2000.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. 1. ed. São Paulo: Manole, 2003.

MARIANO, J. B.; **Impactos Ambientais do Refino do Petróleo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4th Ed. McGraw-Hill, 2003.

MIERZWA, J.C. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria: estudo de caso da KODAC Brasileira**. 2002. Tese (Doutorado em Eng. Civil) – Faculdade de Engenharia Civil da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade**. 2013.

SANTOS, A. S.; SAMPAIO, A. P. W.; VASQUEZ, P. S.; SANTA ANNA, L. M.; PEREIRA Jr, N.; FREIRE, D. M. G. **Evaluation of different carbon and nitrogen sources in production of rhamnolipids by a strain of Pseudomonas aeruginosa**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 98-100, p. 1025-1035, 2002.

SILLOS, M. R. A., **Valoração ambiental de processos de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado),

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), São Paulo, SP.

SPONZA, D. T.; GÖK, O. **Effect of rhamnolipid on the aerobic removal of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and COD components from petrochemical wastewater**. Bioresource Technology, v. 101, p. 914-924, 2010.

STARK, O.; KALOS, G. **Reduction of excess sludge by application of surface-active substances**. Biochemical desintegration. Disponível em <<http://www.innochem-online.de>>. Acesso em 20 de março de 2014.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 2ª Ed., 4ª Reimpressão, Editora UFMG, Belo Horizonte, 2002.