

CLASSIFICAÇÃO E FITOTOXICIDADE DO LODO GERADO PELO TRATAMENTO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DO PETRÓLEO NO TERMINAL ALMIRANTE BARROSO (TEBAR), SÃO SEBASTIÃO, SP.

Guerra, R.C.^{1,2}; Angelis, D.F.²

¹Bolsista do Programa de Formação de Recursos Humanos em Ciências Ambientais para o Setor de Petróleo e Gás - PRH-05.

²Universidade Estadual Paulista - UNESP - Rio Claro/SP
rcguerra@yahoo.com.br

Palavras-chave: petróleo, água de produção, lodo, classificação, fitotoxicidade.

Introdução

As atividades envolvidas na cadeia produtiva do petróleo são responsáveis pela geração de diferentes tipos de resíduos. Estes são originários das impurezas presentes na composição natural do óleo ou provenientes de seu processamento (REBHUN; GALIL, 1994). Entre os resíduos gerados destaca-se, particularmente pelo volume envolvido, a Água de Produção. Esta pode ser definida como um efluente originado pelo processo de separação da água contida no petróleo, independente de sua origem (HOLDWAY, 2002; HAYES; ARTHUR, 2004).

Os processos com potencial aplicação no tratamento da Água de Produção geram subprodutos que necessitam de posterior processamento e descarte, de acordo com critérios de proteção ambiental e saúde pública.

O lodo gerado pelo tratamento biológico da Água de Produção, proveniente de uma Estação Piloto de Tratamento de Efluentes instalada no Terminal Marítimo de São Sebastião (TEBAR) foi avaliado. O objetivo do estudo foi classificar este resíduo, segundo os critérios da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), e identificar o efeito fitotóxico da disposição final do lodo gerado.

Materiais e Métodos

Classificação de resíduos sólidos

A norma técnica NBR 10.004 (ABNT, 2004a), classifica os resíduos quanto ao seu grau de periculosidade frente a determinados padrões de qualidade ambiental e de saúde pública. Para o enquadramento de resíduos não listados nesta norma, torna-se necessário o emprego de outros procedimentos definidos pela NBR 10.005 “Lixiviação de resíduos – Procedimento” (ABNT, 2004b), que consiste na separação de certas substâncias contidas no resíduo por meio de lavagem ou percolação e NBR 10.006 “Solubilização de resíduos – Procedimento” (ABNT, 2004c) que visa a solubilização da amostra em água e avaliação da concentração dos elementos e materiais presente no extrato.

Ensaio de germinação

Foram testadas as espécies: *Barbarea verna* Mill. (agrião), *Brassica. Oleracea* L. (couve), *Cucumis. Sativus* L. (pepino) e *Eruca. Sativa* Mill. (rúcula). Para cada espécie vegetal foram avaliadas no mínimo cinco diluições do extrato solubilizado, em três repetições contendo 50 sementes. A contagem de sementes germinadas foi realizada em intervalos de 24 horas, considerando-se germinadas as sementes que apresentassem 2mm de protrusão da radícula.

A condutividade elétrica das diluições foi aferida em condutivímetro e, a partir dos valores obtidos calculou-se a pressão osmótica (TABELA 1) conforme Forsythe (1966), citado por Santana (2003):

Tabela 1. Valores de condutividade elétrica e potencial osmótico das diluições do extrato solubilizado.

Concentração Extrato Solubilizado (v/v)	Condutividade Elétrica (dS m ⁻¹) a 25°C	Potencial Osmótico (MPa)
5%	5.17	-0.19
10%	9.65	-0.35
15%	13.57	-0.50
20%	17.49	-0.64
25%	21.32	-0.78

Teste de inibição do crescimento radicular

A realização dos testes de inibição do crescimento radicular seguiu os procedimentos descritos por Morales (2004). Após 120hs do início do teste, as plântulas foram medidas com auxílio de régua milimetrada, sendo calculada a Concentração de Inibição de 50% (CI₅₀) do conjunto de medidas da raiz, em relação ao tratamento controle.

Resultados e Discussão

Classificação de resíduos sólidos

Os resultados obtidos para o ensaio de lixiviação não excederam os limites máximos estabelecidos pela NBR 10.004.

A análise química do extrato solubilizado do lodo, demonstra que na composição deste resíduo a concentração dos elementos: Sódio, Cloreto, Chumbo, Ferro, Manganês e Bário, encontram-se acima dos limites máximos estabelecidos para o ensaio de solubilização (Tabela 2). Desta forma, este resíduo é classificado como: **Classe II A, Não Perigoso – Não Inerte**.

Tabela 2. Resultados das análises dos ensaios de Solubilização e Lixiviação, realizados com o lodo da ETE/TEBAR.

Parâmetros	Solubilizado	LM ¹	Lixiviado	LM ²	Unidade
Sódio (Na)	10.400	200	247	*	mg/L
Potássio (K)	369,0	*	75,3	*	mg/L
Silício (Si)	4,4	*	2,6	*	mg/L
Cálcio (Ca)	1.583	*	977,0	*	mg/L
Estrôncio (Sr)	112,0	*	49,6	*	mg/L
Magnésio (Mg)	478,0	*	139,0	*	mg/L
Chumbo (Pb)	0,28	0,01	0,012	1,0	mg/L
Ferro (Fe)	0,79	0,3	0,007	*	mg/L
Manganês (Mn)	0,74	0,1	0,29	*	mg/L
Cromo Total (Cr)	< 0,05	0,05	< 0,05	5,0	mg/L
Fósforo (P)	4,6	*	24,5	*	mg/L
Alumínio (Al)	< 0,1	0,2	0,47	*	mg/L
Zinco (Zn)	0,026	5,0	0,029	*	mg/L
Bário (Ba)	4,02	0,7	0,6	70,0	mg/L
Níquel (Ni)	0,021	*	0,024	*	mg/L
Boro (Bo)	10,02	*	--	*	mg/L
Prata (Ag)	< 0,1	0,05	--	5,0	mg/L
Cobre (Cu)	< 0,008	1,0	--	*	mg/L
Sulfato (SO ₄)	270,0	400,0	--	*	mg/L
Cloreto (Cl)	23.000	250,0	--	*	mg/L
Cádmio (Cd)	< 0,005	0,005	< 0,005	0,5	mg/L

1 Limites máximos permissíveis para o ensaio de solubilização

2 Limites máximos permissíveis para o ensaio de lixiviação

* Parâmetro não considerado pela NBR 10.004 (anexo G e F)

Teste de germinação

Os resultados dos testes de germinação são apresentados na Tabela 3. De maneira geral observa-se que, entre o potencial osmótico de -0,5 e -0,64MPa, os efeitos deletérios do

excesso de salinidade começam a causar diminuição significativa no percentual de germinação.

Tabela 3. Porcentagem média de germinação das espécies testadas, submetidas ao extrato solubilizado do lodo produzido pelo tratamento biológico da água de produção.

Espécie	Potencial Osmótico					
	Controle	- 0,19MPa	- 0,35MPa	- 0,50MPa	- 0,64MPa	- 0,78MPa
	Germinação (%)					
<i>B. verna</i>	96,7 aA	92 aA	53,3 bA	18 cA	4 dA	0,0 eA
<i>B. oleracea</i>	98 aA	95,3 aA	92 aB	77,3 aB	80,0 aB	46,7 bB
<i>C. sativus</i>	100 aA	100 aA	100 aB	98,7 aB	63,3 bB	24,7 cC
<i>E. sativa</i>	98,7 aA	96,7 aA	86,7 abB	78,7 bB	73,3 bB	33,3 cBC

Médias seguidas das mesmas letras, maiúscula para coluna e minúscula para linha, não diferem pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

Entre as espécies testadas, *B. verna* demonstrou maior sensibilidade do processo de germinação em relação ao aumento da concentração do extrato solubilizado.

Com exceção de *B. verna*, as outras espécies testadas apresentaram taxa de inibição da germinação acima de 50%, apenas quando submetidas a 25% de concentração do extrato solubilizado.

A germinação de *B. oleracea* foi pouco afetada pelos potenciais osmóticos testados, sendo possível observar diferença significativa somente sob potencial osmótico de -0,78MPa.

A espécie *C. sativus* apresentou diminuição significativa em sua taxa de germinação sob potencial osmótico de -0,64MPa, atingindo 75% de diminuição da taxa de germinação, quando submetida ao potencial osmótico de -0,78MPa. Torres et al. (2000) ao estudarem o efeito de diferentes concentrações salinas na germinação de *C. sativus*, encontraram diminuição da ordem de 36% sob potencial osmótico de -0,8MPa.

As sementes de *E. sativa* foram inibidas significativamente a partir do potencial osmótico de -0,5MPa. Sob potencial osmótico de -0,78MPa *E. sativa* apresentou porcentagem de germinação semelhante ao das espécies *B. oleracea* e *C. sativus*.

Teste de inibição do crescimento radicular

A Figura 2 apresenta a regressão linear resultante do teste de inibição ao crescimento radicular. O conjunto de dados, para as quatro espécies testadas, apresentou um coeficiente de determinação (r^2) entre 94 e 83%, indicando um alto grau de correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores de inibição calculados para a determinação da CI_{50} .

Os testes de germinação e inibição ao crescimento para a espécie *B. verna*, apresentaram resultados com comportamento semelhante. Frente ao aumento da concentração do extrato solubilizado, os dois testes indicaram inibição de 50% da amostra entorno de 10% de concentração.

As espécies *B. oleracea* e *E. sativa* não sofreram efeitos pronunciados sobre a porcentagem de germinação até a faixa de concentração compreendida entre 20 e 25% de concentração do extrato solubilizado (-0,64 e -0,78 MPa respectivamente). As duas espécies também demonstraram maior resistência à inibição do crescimento pelo extrato solubilizado.

C. sativus apresentou a maior sensibilidade ao extrato solubilizado do lodo, com CI_{50} em torno de 10%.

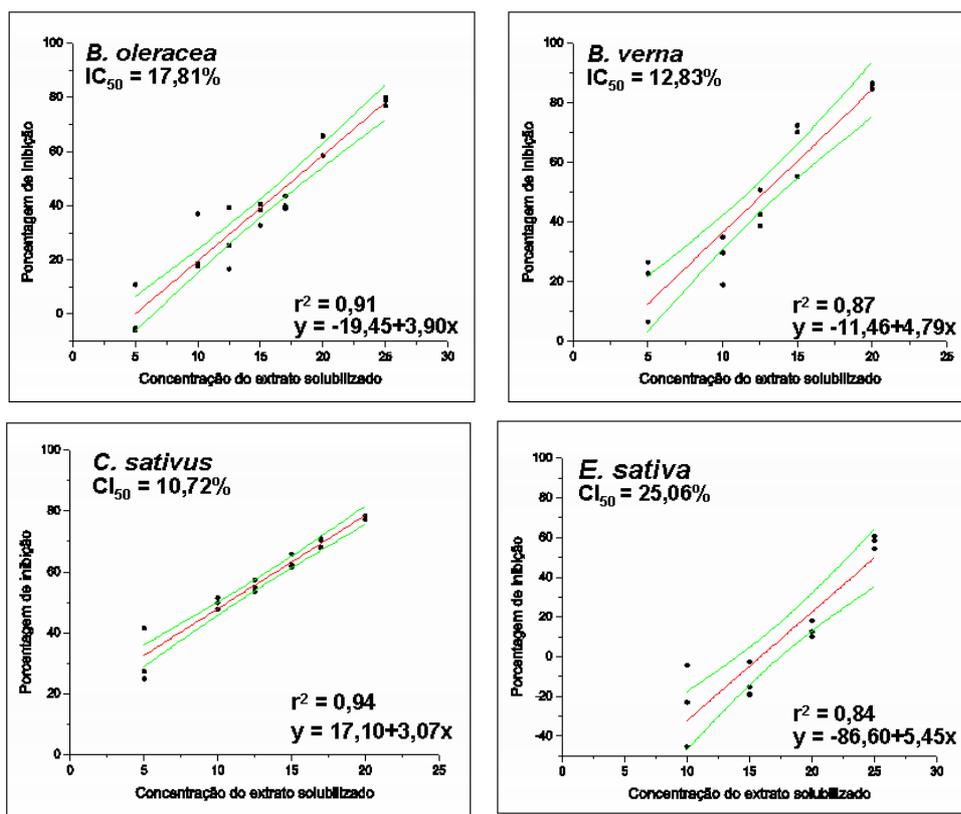


Figura 2. Regressão linear da porcentagem média de inibição do crescimento radicular, em relação ao tratamento controle, sob concentrações crescentes do extrato solubilizado do lodo, produzido pelo tratamento da água de produção. Linha superior e inferior representam IC95%.

Referências Bibliográficas

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR - 10.004 Resíduos Sólidos - Classificação**, 33p. 2004(a).
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR - 10.005 Lixiviação de Resíduos**, 10p. 2004(b).
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR - 10.006 Solubilização de Resíduos**, 2p. 2004(c).
- HAYES, T.; ARTHUR, D. Overview of emerging produced water treatment technologies. *In: ANNUAL INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE*, 11, Albuquerque, 2004.
- HOLDWAY, D. A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological processes. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p185-203, 2002.
- MORALES, C. G. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. IMTA: México, 142p, 2004.
- REBHUN, M.; GALIL, N. Technological Strategies For Protecting And Improving The Biological Treatment Of Wastewater From A Petrochemical Complex. **Water Science and Technology**. v.29, n.9, p133-141, 1994.
- SANTANA, M. J.; CARVALHO, J. A.; SILVA, E. L.; MIGUEL, D. S. Efeito da irrigação com água salina em um solo cultivado com o feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.). **Ciênc. Agrotec**, Lavras. v.27, n.2, p443-450, 2003.
- TORRES, S. B.; VIEIRA, E. L.; FILHO, J. M. Efeitos da salinidade na germinação e no desenvolvimento de plântulas de pepino. **Revista Brasileira de Sementes**, v.22, n.2, p39-44, 2000.