

AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO NO SOLO DE RESÍDUOS GERADOS EM REFINARIA DE PETRÓLEO

EVALUATION OF BIODEGRADATION IN THE SOIL OF OIL RESIDUES FROM A PETROLEUM REFINARY

Coneglian, C. M. R.¹, Siviero, A. R.², Poletti, E. C.C.¹, Vendemiati, J. A. S.¹, Dragoni, G. S.¹, Ribeiro, M. S.¹, Angelis, D. F.³, Furlan, L.T.⁴; Gonçalves, R. A.⁴

¹Centro Superior de Educação Tecnológica CESET/UNICAMP –
e-mail: cassianac@ceset.unicamp.br

²Colégio Técnico de Limeira – COTIL/UNICAMP –
e-mail: siviero@cotil.unicamp.br

³Instituto de Biociências – UNESP/RIO CLARO –
e-mail: dangelis@rc.unesp.br

⁴Refinaria de Paulínia – Petrobras/Replan –
e-mail: furlan@petrobras.com.br

RESUMO

Existem inúmeros tipos de sistemas de tratamento para promover a degradação dos resíduos de petróleo. Entre os mais conhecidos e utilizados destaca-se o “landfarming”, que consiste na biodegradação aeróbia de resíduos que são aplicados no solo e incorporados nas camadas superficiais. O processo de “landfarming” utiliza a atividade dos microrganismos do solo para degradar e/ou imobilizar os vários componentes dos resíduos. Este trabalho foi desenvolvido no Centro Superior de Educação Tecnológica – CESET/UNICAMP, com o objetivo de verificar a biodegradação da borra oleosa resultante do processo de refino de petróleo e o lodo biológico resultante do processo de tratamento do efluente industrial da Refinaria de Paulínia, SP, em solo de “landfarming”. Mediante a análise dos resultados, verificou-se que se adicionando borra oleosa no solo, a biodegradação foi mais eficiente. Aplicando-se o lodo biológico nas mesmas taxas da borra oleosa, a respiração ocasionada pela biodegradação não sofreu diferenças quantitativas. A aplicação combinada da borra oleosa e lodo biológico misturados na proporção de 1:1 propiciou melhoria na eficiência de respiração, no entanto não superou aquela emitida pelo solo quando apenas a borra oleosa foi aplicada. Concluiu-se que o solo do “landfarming” apresenta uma microbiota autóctone com capacidade de degradar

| | |
|---|--|
| Recebido em: 20/03/2005 | <i>HOLOS Environment</i> , v.6 n.2, 2006 - P.107 |
| Liberado para Publicação em: 25/06/2006 | ISSN:1519-8421 (CD-ROM) / ISSN:1519-8634 (ON-LINE) |

vários compostos presentes nos resíduos de refinaria de petróleo. Para melhor eficiência da biodegradação a taxa de aplicação dos resíduos no solo é um fator limitante.

Palavras-chave: respirometria, biodegradação, “landfarming”, tratamento de resíduos, petróleo.

ABSTRACT

Innumerable types of treatment systems exist to promote the degradation of oil residues. One of the best known and most used systems is landfarming, which consists of the aerobic biodegradation of residues that are applied in the soil and incorporated into the superficial layers. The process of landfarming uses the activity of the microorganisms in the soil to degrade and/or to immobilize many components of the residues. This study was developed in the Superior Center for Technological Education - CESET/UNICAMP, with the objective of verifying the biodegradation of oily dregs resulting from the oil refinery process, and the biological sludge that results from the industrial effluent treatment process of the Refinery of Paulínia, SP, in landfarming soil.

Through the analysis of the results obtained, it was verified that when oily dregs were added to the soil, the biodegradation was more efficient. Applying only the biological sludge in the same rate as the oily dregs, the breathing that was caused by the biodegradation did not undergo quantitative differences.

Mixing the application of oily dregs and biological sludge in a ratio of 1:1, an improvement was observed in the breathing efficiency, however this did not surpass that emitted by the ground when only the oily dregs were applied. It was concluded that the landfarming system has indigenous microorganisms able to degrade several compounds existing in the residues of oil refinery. To improve the efficiency of the biodegradation, the rate of application of the residues in the ground is a limiting factor.

Key words: respirometria, biodegradação, landfarming, handling of residues, oil.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo representa mundialmente a principal fonte de combustível sendo que na indústria, o processo de refino produz uma série de resíduos líquidos e sólidos (MARIN et al, 2004). Estes efluentes podem ser tratados mediante vários processos de degradação. A borra oleosa resultante do processo de refino contém concentrações de derivados do petróleo, principalmente alcanos e parafinas, além de cicloalcanos e compostos aromáticos. A biodegradação de compostos orgânicos representa o mais importante mecanismo de eliminação do petróleo e de hidrocarbonetos poluentes do meio ambiente (LEAHY e COLWELL, 1990).

| | |
|---|--|
| Recebido em: 20/03/2005 | <i>HOLOS Environment</i> , v.6 n.2, 2006 - P.108 |
| Liberado para Publicação em: 25/06/2006 | ISSN:1519-8421 (CD-ROM) / ISSN:1519-8634 (ON-LINE) |

O processo de tratamento de resíduos de petróleo em “landfarming”, também conhecido como tratamento no solo, é uma tecnologia que envolve controle de aplicação deste na superfície do solo, e na sua incorporação nas zonas superficiais (HEJAZI et al, 2003). Este método tem sido amplamente utilizado nos Estados Unidos e Europa, por ser um processo de baixo custo e com alta eficiência de biodegradação de resíduos de hidrocarbonetos (LINE et al, 1996).

O processo de “landfarming” utiliza a atividade dos microrganismos do solo para degradar ou imobilizar os vários componentes dos resíduos do refino. A microbiota constitui os organismos mais eficientes para a biodegradação, devido a sua diversidade de espécies, versatilidade catabólica e anabólica, bem como a sua capacidade de adaptação aos mais variados ambientes e as mais variadas condições estressantes do meio (KATAOKA, 2001).

A biodegradação de resíduos de hidrocarbonetos depende da estrutura química do composto, da quantidade e frequência da disposição do resíduo no solo, e das características físicas, químicas e biológicas do solo e requer ampla capacidade metabólica, dependendo portanto, da composição da comunidade microbiana e de sua adaptação aos hidrocarbonetos presentes no resíduo.

Para avaliar a biodegradação de compostos orgânicos no solo, a respiração da microbiota tem sido utilizada como uma importante ferramenta, a partir de medidas da evolução de CO₂ e/ou absorção de O₂, pois indica a atividade biológica em seu perfil. Portanto, medidas respirométricas como consumo de oxigênio e produção de gás carbônico têm sido utilizadas como evidências da biodegradação.

Para verificar a degradação de resíduos no solo empregou-se a técnica de respirometria, utilizando-se respirômetro de Bartha. O ensaio baseou na medição do CO₂ produzido pela atividade microbiana durante o processo de respiração. Mediante o ensaio de respirometria, pode-se estimar a velocidade e o tempo necessário para que a degradação se complete, sendo uma importante ferramenta para se determinar taxas e a frequência de aplicação do resíduo no solo (SIVIERO et al, 1998). O método respirométrico é simples e de baixo custo, estando amplamente divulgado na literatura, o que indica a sua aceitação como método adequado para esse fim (CETESB, 1990).

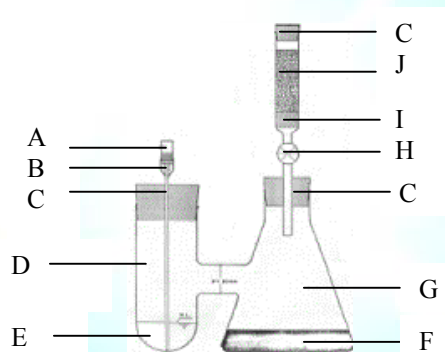
Os objetivos deste trabalho foram: determinar a eficiência da biodegradação da matéria orgânica presente na borra oleosa e no lodo biológico gerado no sistema de tratamento de efluentes da Refinaria de Paulínia – REPLAN/PETROBRÁS, quando aplicados no solo de “landfarming” utilizando-se respirômetros de Bartha; determinar a melhor relação quantidade aplicada x tempo de degradação destes resíduos no solo, quando a borra oleosa e lodo forem dispostos separadamente ou a mistura de ambos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a biodegradação dos resíduos, coletaram-se amostras de solo do “landfarming” da Refinaria de Paulínia – REPLAN/PETROBRÁS, amostras de borra

oleosa proveniente do fundo dos tanques de estocagem e das unidades de tratamento de efluentes e amostra do lodo biológico gerado na Estação de Tratamento de Efluente, da unidade de refino de petróleo. O “landfarming” é formado por células onde os resíduos são dispostos em sistema de rotação.

Para a realização dos experimentos de respirometria, coletou-se amostra composta de solo, a profundidade de 0,20 metros de acordo com NBR 10007 (ABNT, 2004) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os respirômetros desenvolvidos por Bartha e Pramer (1965) foram utilizados em triplicata em cada taxa de aplicação para acompanhar a biodegradação da borra oleosa e do lodo (Figura 1).



- A – Tampa da câmula
- B – Câmula (ϕ entre 1 e 2 mm) com canhão Luer
- C – Rolha de borracha
- D – Braço lateral ($\phi \sim 40$ mm; H ~ 100 mm)
- E – Solução de KOH
- F – Solo
- G – Frasco Erlenmeyer (250 ml)
- H – Válvula
- I – Suporte (lã de vidro ou algodão)
- J – Filtro de ascarita ($\phi \sim 15$ mm; H ~ 40 mm)

FIGURA 1 - Respirômetro de Bartha

O respirômetro de Bartha é um sistema fechado constituído de duas câmaras interligadas, onde ocorre a biodegradação do resíduo e a remoção do CO_2 produzido no processo. A evolução do CO_2 foi analisada de acordo com a Norma Técnica L6-350 (CETESB, 1990), com incubação das amostras em triplicata para cada taxa de aplicação, a temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$, com fotoperíodo de 12 horas, durante 90 dias de experimento.

As taxas estabelecidas dos resíduos para os ensaios de biodegradação foram: 4,0, 8,0 e 12,0%, conforme a Tabela 1. Utilizou-se no respirômetro 50 gramas de solo em base seca. A umidade do solo foi ajustada para 70% da capacidade de campo. Utilizaram-se respirômetros controle, os quais representam a respiração atribuída somente ao solo utilizado, sem nenhuma aplicação de resíduo.

TABELA 1. Taxa de aplicação dos resíduos nos experimentos de respirometria, para 50 g de solo em base seca.

| Amostra | Taxa de aplicação (%) | Quantidade de resíduo (g) | |
|---|-----------------------|---------------------------|------|
| | | Borra oleosa | Lodo |
| Solo controle | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Solo + Borra Oleosa | 4,0 | 2,0 | 0,0 |
| | 8,0 | 4,0 | 0,0 |
| | 12,0 | 6,0 | 0,0 |
| Solo + Lodo Biológico da ETDI + Borra Oleosa | 4,0 | 1,0 | 1,0 |
| | 8,0 | 2,0 | 2,0 |
| | 12,0 | 3,0 | 3,0 |
| Solo + Lodo Biológico da ETDI | 4,0 | 0,0 | 2,0 |
| | 8,0 | 0,0 | 4,0 |
| | 12,0 | 0,0 | 6,0 |

ETDI: Estação de Tratamento de Despejos Industriais

A caracterização dos parâmetros físicos e químicos do solo do “landfarming” e o Carbono Orgânico Total (COT) do lodo biológico foram realizadas pelos laboratórios Bioagri, Piracicaba – SP, com metodologia baseada em SMEWW 5310B da USEPA. A análise granulométrica do solo foi realizada no Laboratório de Solos do CESET/UNICAMP, de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR7181 (ABNT,1984)

Para a contagem de bactérias em UFC/g de solo seco utilizou-se o meio PCA (Plate Counter Agar) e para a contagem de fungos em UFC/g de solo seco utilizou-se o meio Sabouraud.

Para estimar a eficiência de biodegradação da borra oleosa e do lodo, foi relacionada à quantidade de CO₂ efetivamente produzido, ou seja, gerado nos respirômetros, com a quantidade de CO₂ teórico (considerando a quantidade de carbono aplicado) de acordo com a Norma Cetesb L6.350 (1990), como segue:

$$C_{ap} = \left(\frac{C + M_{ap}}{100} \right), \quad \text{onde: } \begin{cases} C_{ap} \equiv \text{carbono aplicado} \\ C \equiv \text{carbono total} \\ M_{ap} \equiv \text{massa aplicada} \end{cases} \quad [1]$$

$$P_t = \left(\frac{C_{ap} * MM_{CO_2}}{MMC} \right), \quad \text{onde: } \begin{cases} P_t \equiv \text{produção teórica de CO}_2 \\ C_{ap} \equiv \text{carbono aplicado} \\ MM_{CO_2} \equiv \text{massa molecular do CO}_2 \\ MMC \equiv \text{massa molecular do Carbono} \end{cases} \quad [2]$$

$$EB = \left(\frac{P_a * 100}{P_t} \right), \quad \text{onde: } \begin{cases} EB \equiv \text{Eficiência de Biodegradação} \\ P_a \equiv \text{produção de CO}_2 \\ P_t \equiv \text{produção teórica de CO}_2 \end{cases} \quad [3]$$

A eficiência de biodegradação foi calculada para cada taxa de aplicação da borra oleosa, do lodo biológico e da borra oleosa + lodo biológico e de acordo com o tempo de biodegradação monitorado nos respirômetros. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Microbiologia do Centro Superior de Educação Tecnológica -CESET/UNICAMP, Limeira, SP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises físicas e químicas do solo de “landfarming” utilizado nos ensaios de respirometria estão expressos na Tabela 2. A caracterização do solo torna-se necessário, visto que os elementos presentes podem interferir no processo de biodegradação da matéria orgânica. Realizou-se análise granulométrica do solo do “landfarming”, caracterizando-o como solo areia silto argilosa (areia: 47%, silte 41% e argila 12%).

TABELA 2. Resultados das análises físico-químicas do solo de “landfarming” da Refinaria de Paulínia – REPLAN / PETROBRÁS

| Parâmetros | Resultados |
|---|------------|
| Alumínio (mg/Kg) | 38.000,0 |
| Boro (mg/Kg) | < 0,5 |
| Cálcio (mmole.dm ⁻³) | 66,5 |
| Cobre (mg/Kg) | 66,5 |
| Densidade Aparente (g/cm ³) | 1,03 |
| Ferro Total (mg/Kg) | 32.600,0 |
| Fosfato (mg/Kg) | 2.212,0 |
| Fósforo (mg/Kg) | 722,0 |
| H+Al | 28,0 |
| Magnésio (mmole.dm ⁻³) | 49,0 |
| Manganês (mg/Kg) | 159,0 |
| Matéria Orgânica | 75,0 |
| Nitrogênio Total Kjeldahl (mg/Kg) | 1.097,0 |
| pH em CaCl ₂ | 5,4 |
| Saturação de Bases | 87,0 |
| Soma de Bases | 1.476,0 |
| Sulfato (mg/Kg) | 1.476,0 |
| Umidade (%) | 62,5 |
| Zinco (mg/Kg) | 830,0 |

Nas Figuras 2, 3 e 4 estão expressos os resultados da produção acumulada de CO₂ devido a biodegradação da borra oleosa e do lodo biológico pela microbiota presente no solo do “landfarming” e no próprio lodo. Para avaliar a eficiência da biodegradação, os respirômetros foram mantidos durante o período de 90 dias.

A evolução do CO₂ no controle indica que o solo já apresenta atividade microbiana, com capacidade de degradação de resíduos anteriormente dispostos no “landfarming”.

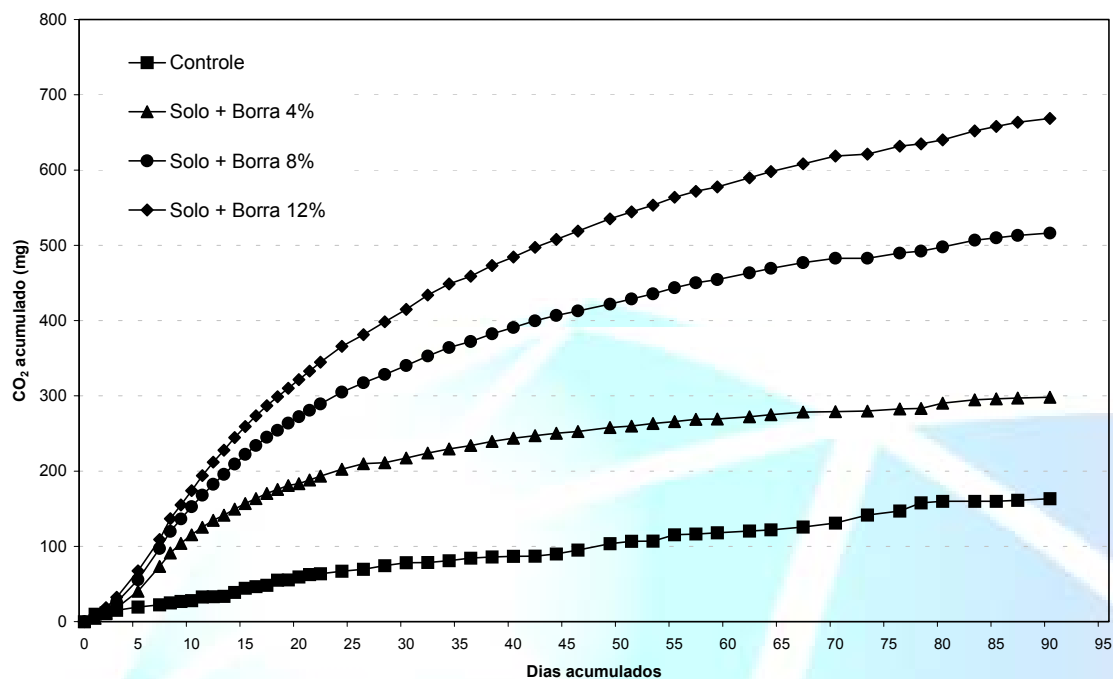


FIGURA 2 - Produção de CO₂ acumulado durante o período de 90 dias com aplicação de diferentes taxas de borra oleosa no solo do “landfarming”.

De acordo com a Figura 2, do total de CO₂ gerado em 90 dias, 65% foi produzido em torno do 20º dia, quando se aplicou 4% borra oleosa. Em relação às taxas de 8 e 12% observou-se no 20º dias as porcentagens de produção de CO₂ de 59 e 55%, respectivamente. A partir deste

período verificou-se que a produção de CO₂ é lenta, caracterizando a degradação de produtos recalcitrantes do petróleo.

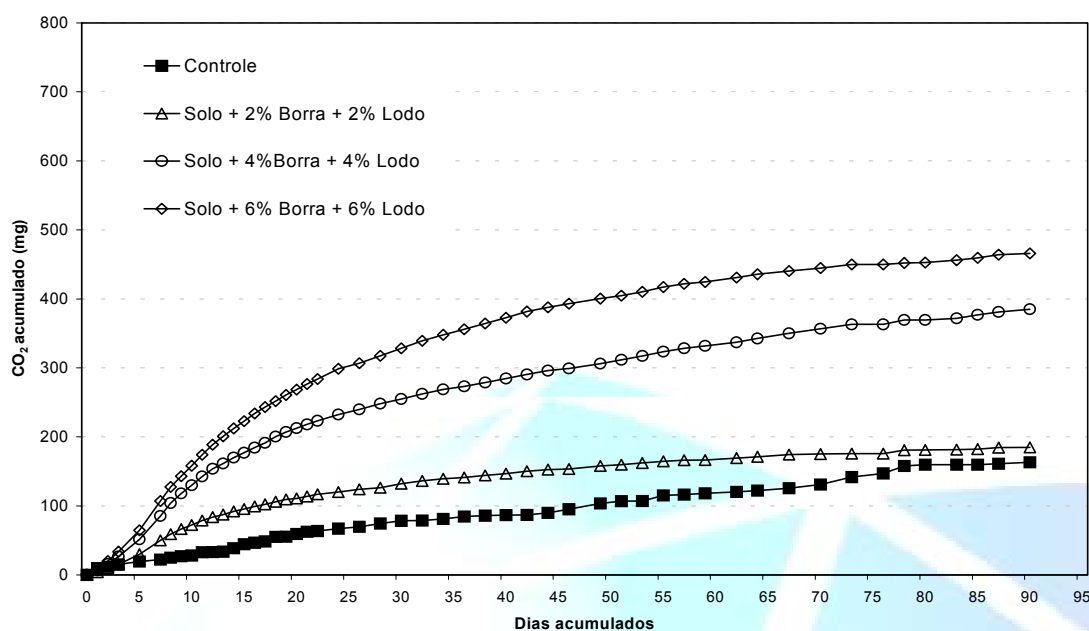


FIGURA 3 - Produção de CO₂ acumulado durante o período de 90 dias com aplicação de diferentes taxas de Lodo Biológico e Borra Oleosa, na proporção de 50%:50%.

Na Figura 3 observa-se menor taxa de biodegradação mediante a análise de evolução de CO₂ quando aplicou borra oleosa + lodo biológico nas taxas de 4, 8 e 12%, comparando com aplicação somente de borra oleosa (Figura 2). Na Figura 4 estão alocados a produção acumulada de CO₂ do lodo biológico da EDTI nas taxas de 4, 8 e 12%. A baixa produção de CO₂ avaliada durante o período de 90 dias, pode estar associada à matéria orgânica de difícil e lenta biodegradação, visto que a análise de carbono orgânico total do lodo biológico evidenciou a presença de 7,19% de COT; bem como ao acréscimo de substâncias exógenas provenientes do tratamento que inibiram a microbiota autóctone do “landfarming”, comprometendo a sua eficiência biológica.

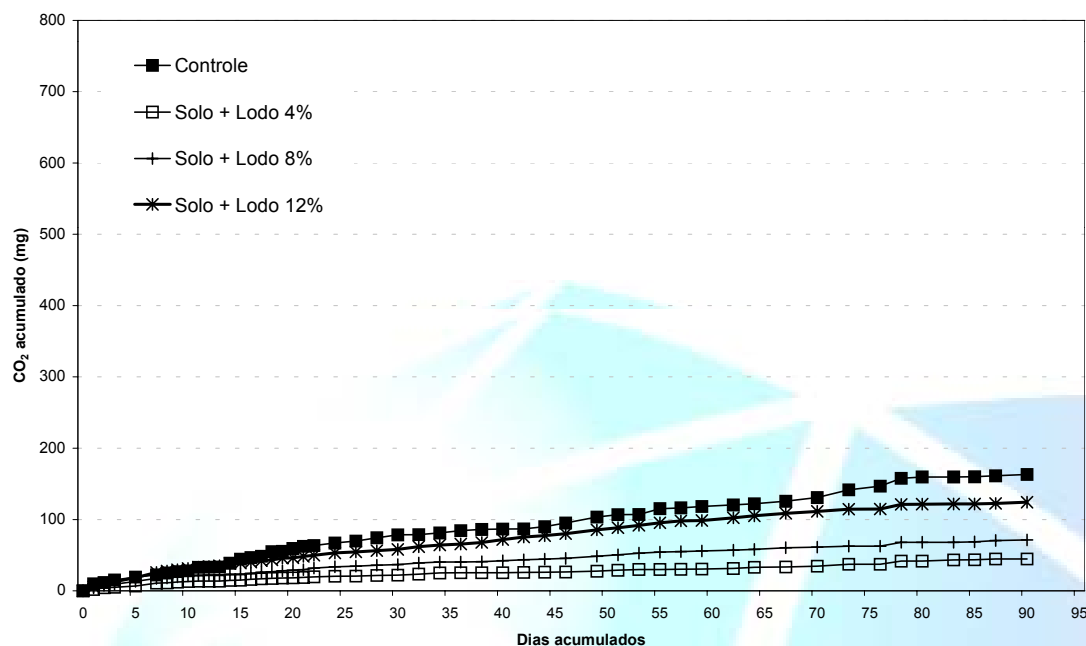


FIGURA 4 - Produção de CO₂ acumulado durante o período de 90 dias com aplicação de diferentes taxas de Lodo Biológico

A Tabela 2 expressa os resultados de eficiência de biodegradação da borra oleosa e do lodo biológico, avaliados no período de 42, 62 e 90 dias de experimento, nas taxas de 4, 8 e 12%. A Norma Cetesb – L6.350 (1990) estipula no mínimo 42 dias para avaliar a eficiência da biodegradação de resíduos no solo. Considerando a quantidade de resíduos gerados pela refinaria, o período de até 90 dias, seria importante para avaliar a possibilidade de nova reaplicação do resíduo no “landfarming”. A mesma norma estabelece para os cálculos de eficiência da biodegradação valores acima de 30%.

TABELA 2. Eficiência da biodegradação (%) da borra oleosa e do lodo biológico no solo de “landfarming” de refinaria de petróleo

| Dias | Taxa de aplicação (%) | | | | | | | | |
|------|-----------------------|-------|-------|----------------|------|------|-------------------------------|-------|-------|
| | Borra oleosa | | | Lodo Biológico | | | Borra oleosa e lodo biológico | | |
| | 4 | 8 | 12 | 4 | 8 | 12 | 4 | 8 | 12 |
| 42 | 36,38 | 29,40 | 24,38 | 4,88 | 4,14 | 4,77 | 30,61 | 24,06 | 21,07 |
| 62 | 40,04 | 34,08 | 28,90 | 6,0 | 5,39 | 6,48 | 28,04 | 27,92 | 23,79 |
| 90 | 43,86 | 37,96 | 32,78 | 8,5 | 6,77 | 7,85 | 24,87 | 31,90 | 25,72 |

| | |
|---|--|
| Recebido em: 20/03/2005 | HOLOS Environment, v.6 n.2, 2006 - P.116 |
| Liberado para Publicação em: 25/06/2006 | ISSN:1519-8421 (CD-ROM) / ISSN:1519-8634 (ON-LINE) |

Verificou-se que após a aplicação de borra oleosa na taxa de 4% a eficiência de aproximadamente 36% de biodegradação deu-se a partir de 42 dias. Na taxa de 8% o fato foi constatado a partir de 62 dias, enquanto que na taxa de 12% a mesma eficiência ocorreu somente após 90 dias de experimento. Nos ensaios com 4, 8 e 12% de lodo biológico nos respirômetros verificou-se que não houve biodegradação nas taxas aplicadas durante o período de 90 dias. A resposta deste teste indica que o lodo biológico nestas taxas não é passível de ser tratado no “landfarming”. Por outro lado, diminuindo-se a taxa para 2% de lodo biológico e 2% de borra oleosa, foi possível constatar que em 42 dias os resíduos atingiram a eficiência de biodegradação sugerida pela norma utilizada. Quando associou-se as taxas de 4% de lodo biológico com 4% de borra oleosa constatou-se que em 90 dias foi atingida a eficiência de biodegradação sugerida pela norma, ainda que não atingindo a mesma eficiência de biodegradação quando aplicado apenas a borra oleosa (37,96%).

4. CONCLUSÃO

- A eficiência da biodegradação para a borra oleosa evidência que este resíduo pode ser tratado no solo em escala piloto a cada 42, 62 ou 90 dias ficando na dependência da taxa a ser utilizada.
- A baixa respiração do lodo biológico detectada nas taxas aplicadas podem estar associadas à matéria orgânica de lenta biodegradação.
- A mistura dos resíduos borra oleosa e lodo biológico apresentou melhor eficiência de respiração, no entanto não superou a respiração do solo quando apenas a borra oleosa foi aplicada.
- O solo do “landfarming” apresenta uma população autóctone de microrganismos com capacidade de degradar vários compostos presentes nos resíduos estudados.
- A taxa de aplicação dos resíduos no solo é um fator limitante á biodegradação.

5. REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT. **NBR 7181**: Solo: Análise Granulométrica: Método de ensaio. Rio de Janeiro.1984.

_____ **NBR 10007**: Resíduos Sólidos: Coleta de solo. Rio de Janeiro. 2004.

BARTHA, R.; PRAMER, D. Features of flask and method for measurement the persistence and biological affects of pesticides in soil. **Soil Sci.**,Baltimore, v.100, n.1, p.68-70, 1965.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. CETESB. Solos: determinação da biodegradação de resíduos: método respirométrico de Bartha: **norma técnica L6.350**. São Paulo, 1990.

| | |
|---|--|
| Recebido em: 20/03/2005 | <i>HOLOS Environment</i> , v.6 n.2, 2006 - P.117 |
| Liberado para Publicação em: 25/06/2006 | ISSN:1519-8421 (CD-ROM) / ISSN:1519-8634 (ON-LINE) |

HEJAZI, R. F., HUSAIN, T., KHAN, F. I. "Landfarming" operation of oil sludge in arid region: human health risk assessment. **Journ.Haz. Mat.**, Canadá, v. 998, n. 3, B99. p 287-302. 2003.

KATAOKA, A.P.A.G. *Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microrganismos isolados de "Landfarming"*.2001. 202f. Tese (Doutorado) em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada). Instituto de Biociências. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2001.

LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. **Microbiol. Rev.**, v.54, n. 3, p 305-315. 1990.

LINE, M., GARLAND, C.D., CROWLEY, M. Evaluation of landfarm remediation of hydrocarbon-contaminated soil at the inveresk railyard, Launceston, Australia. **Wast Manag**, v.16, n. 7, p567-577. 1996.

MARIN, J. A., HERNANDEZ, T., GARCIA, C. Bioremediation of oil refinery sludge by "landfarming" in semiarid conditions: influence on soil microbial activity. **Envir.Res.** p.1-11. 2004.

SIVIERO, A. R.; CORAUCCI, B. F.; ALBUQUERQUE, A. F.; PONEZZI, A. N.; CAMPOS, C.A. O solo como agente na biodegradação de óleo essencial cítrico. In: SIMPOSIO LATINO-AMERICANO DE TRATAMIENTO Y REUSO DEL AGUA Y RESIDUOS INDUSTRIALES. 1, 1998, México. **Anais...**México, 1998.