

II-357 - AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE TOXICIDADE CRÔNICA EM EFLUENTE DE REFINARIA

Sarah Dario Alves Daflon⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Juacyara Carbonelli Campos⁽²⁾

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

Clarice Rispolli Botta⁽³⁾

Graduação em Licenciatura em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos; mestrado em Ciência Ambiental pela Universidade de São Paulo; doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos; pós-doutorado pelo Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos; pesquisadora no Centro de Ciências da Engenharia Aplicadas ao Meio Ambiente da EESC, USP.

Márcia Vieira Reynier⁽⁴⁾

Graduada em Ciências Biológicas pela Universidade Gama Filho; mestre em Hidráulica e Saneamento Básico pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP; doutora em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos. Atualmente diretora do Labtox – Laboratório de Análise Ambiental Ltda.

Endereço⁽¹⁾: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Sala E-206, Rio de Janeiro, Brasil.CEP:21941-909. e-mail: sarahdario@gmail.com

RESUMO

Refinarias de petróleo geram grandes quantidades de efluentes os quais se lançados sem o tratamento apropriado podem causar efeitos agudos e crônicos aos organismos. A maioria dos estudos mostra que muitos contaminantes podem ser responsáveis por esta toxicidade, entre eles: amônia, sulfeto, cianeto, fenol, metais e hidrocarbonetos. O presente trabalho avalia a causa da toxicidade crônica do efluente de uma refinaria de petróleo do Brasil utilizando *Ceriodaphnia dubia* como organismo-teste. Os resultados sugerem que os metais tais como bário, manganês e estrôncio podem ser os principais responsáveis pela toxicidade do efluente. Outros parâmetros tais como dureza e condutividade podem estar contribuindo para a toxicidade, já que os mesmos apresentam-se em altos níveis para o organismo utilizado no estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de refinaria, identificação de toxicidade, *Ceriodaphnia dubia*, testes crônicos.

INTRODUÇÃO

Segundo a Petrobras (2005), muitos testes ecotoxicológicos com efluente final de refinaria indicam a ausência da toxicidade aguda nos efluentes, porém é frequente a presença de toxicidade crônica nos mesmos. Baseado nesse fato, uma das exigências dos órgãos ambientais para as refinarias de petróleo é a redução da toxicidade crônica do seu efluente. A metodologia AIT tem grande aplicação para redução de poluição ao meio ambiente uma vez que identifica o(s) composto (s) responsável (eis) pela toxicidade do efluente. O composto tóxico uma vez identificado, metodologias de tratamento são avaliadas e realizadas de maneira mais eficazes e direcionada em busca da redução de toxicidade do efluente levando ao seu enquadramento exigido pelo órgão ambiental. O objetivo do trabalho é avaliar a ecotoxicidade crônica do efluente de uma refinaria de petróleo, aplicando a Fase I da metodologia AIT (Avaliação e Identificação de Toxicidade) para caracterização dos compostos responsáveis pela toxicidade crônica do efluente.

MATERIAIS E MÉTODOS

A estação de tratamento da refinaria em estudo é composta por separador de água e óleo seguido por um sistema de flotação, coagulação/floculação/decantação, sistema biológico de lagoas aeradas e um sistema de biodiscos (RBC). Além disso, após esse processo, o efluente segue para a lagoa de polimento para deposição de sólidos.

A amostra do efluente foi coletada após a saída do biodisco para análises químicas e o teste de AIT (EPA/600/6-91/005F). Os testes crônicos de curta duração (4 dias) foram realizados com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, sendo analisado o efeito sobre a reprodução desses organismos. Além disso, os testes foram realizados com 3 concentrações (100%, 50% e 25%), 5 réplicas, sendo uma fêmea por réplica. Os resultados foram expressos em concentração de inibição em 25% da reprodução (CI25%) e os cálculos foram realizados utilizando-se o programa estatístico ICpin (Versão 2.0). O programa calcula os resultados segundo o método de interpolação linear (Norberg-King, 1993) que é particularmente desenvolvido para análise de dados dos testes de toxicidade crônica de curta duração.

O efluente foi fracionado para a realização dos seguintes testes/manipulações descritas a seguir.

Aeração com ajuste de pH=3, pH inicial e pH=10.

Após o ajuste de pH as amostras ficaram aerando por 1h e depois reajustados novamente para pH inicial.

Filtração com ajuste de pH=3, pH inicial e pH=10.

Após o ajuste de pH as amostras foram filtradas em membrana de microfibras de vidro (1,0 µm) e depois reajustados novamente para pH inicial.

Coluna C18 com ajuste pH=3, pH inicial e pH=10.

Após o ajuste de pH as amostras foram filtradas e depois passadas na coluna C18.

Adição de EDTA

Foi adicionado EDTA em duas séries de diluições (100%, 50% e 25%) com a solução estoque de EDTA de 2,5 mg.L⁻¹. Na primeira série de diluição, foi adicionada 0,06 mL e na segunda diluição foi adicionado 0,16 mL. A amostra foi deixada para atingir o equilíbrio de complexação por 2h antes dos organismos serem adicionados.

Adição de Tiosulfato de Sódio

Foi adicionado o tiosulfato de sódio em 2 séries de diluições (100%, 50% e 25%) com a solução estoque de tiosulfato de sódio de 2,5 mg.L⁻¹. Na primeira série de diluição, foi adicionada 0,2 mL e na segunda diluição foi adicionada 0,5mL. A amostra foi deixado por 2h antes dos organismos serem adicionados.

Graduação de pH=6 e pH=9

Duas alíquotas do efluente foram ajustados, uma para pH=6 e outra para pH=9 e deixado por 2h. Após esse período, os organismos foram adicionados sem reajuste para pH inicial.

Filtração em acetato de celulose (0,45 µm)

A amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose em pH inicial.

Para cada batelada de teste (manipulações) era realizado um teste base com o efluente sem ser manipulado e um controle somente com água de diluição para comparação da redução de toxicidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a caracterização do efluente. Já as Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados dos testes de AIT após as manipulações.

Tabela 1. Caracterização do efluente de estudo

Parâmetro	Resultados
pH	8.0
DBO	8.6 mg O ₂ .L ⁻¹
DQO	112 mg C.L ⁻¹
Sulfato	120 mg SO ₄ ⁻² .L ⁻¹
Nitrato	82 mg NO ₃ ⁻ ou N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹
Condutividade	1970 µS.cm ⁻¹
Dureza	180 mg de CaCO ₃ .L ⁻¹
Cloreto	490 mgCl ⁻ .L ⁻¹
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	930 mg.L ⁻¹
Nitrogênio amoniacal	0,7 mg N-NH ₃ .L ⁻¹

Segundo os dados da Tabela 1, percebe-se que a matéria orgânica e o nitrogênio amoniacal encontram-se presentes porém em baixa concentração. Em contrapartida, os níveis de dureza (180 mg de CaCO₃.L⁻¹) e a condutividade (1970 µS.cm⁻¹) apresentam-se altos para o organismo de estudo, visto que seu cultivo se dá em água com dureza aproximadamente 40 mg de CaCO₃.L⁻¹ e condutividade em torno de 200 µS.cm⁻¹. A Tabela 2 mostra os metais presentes no efluente em estudo. A Figura 1, apresenta as amostras após os ajustes de pH=3, sem ajuste de pH (pH inicial) e após o ajuste para pH=10.

Tabela 2. Análise de metais do efluente

Parâmetro	Resultados (mg.L ⁻¹)
Alumínio	<0.05
Bário	0.51
Cálcio	70
Estrôncio	2.4
Ferro	<0.01
Magnésio	9.5
Manganês	0.06
Sódio	359
Zinco	<0.01

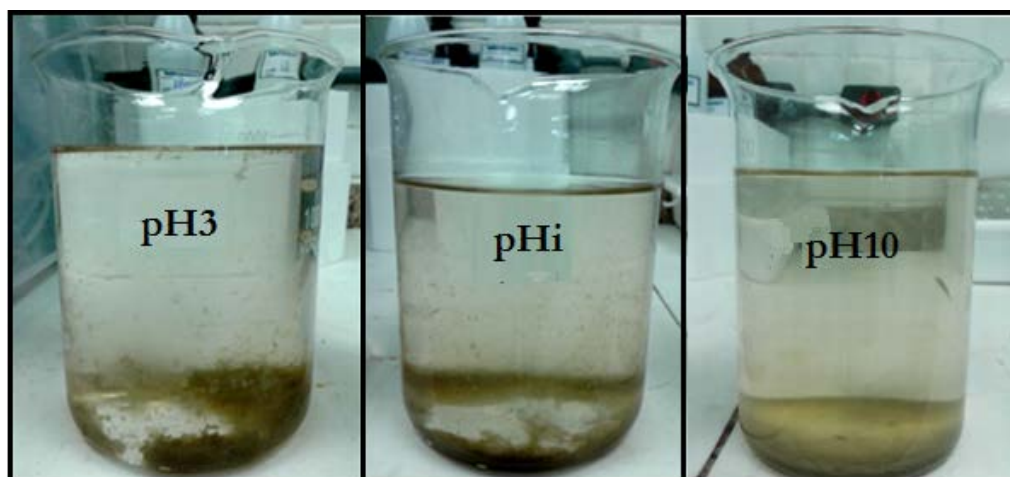


Figura 1. Efluente após 4h com ajuste de pH=3, sem ajuste de pH e com ajuste de pH=10.

Como pode ser observado na Figura 1, a amostra ajustada para pH=10 apresenta um certo grau de clarificação e que não observada nas amostras com pH=3 e pH inicial, sugerindo que houve precipitação dos compostos dissolvidos no efluente.

Tabela 3. Resultados dos testes de aeração, filtração e coluna C18 com ajustes de pH.

Testes	pH	CI25(%)
Teste base 1	pH inicial	65.82
Ajuste de pH	pH3	65.13
	pH10	70.12
Ajuste de pH /Aeração	pH3	63.28
	pH inicial	Não tóxico
	pH10	Não tóxico
Ajuste de pH / C18 SPE	pH3	60.13
	pH inicial	67.96
	pH9	65.50
Ajuste de pH / Filtração microfibras de vidro	pH3	62.10
	pH inicial	67.53
	pH10	93.75

pH inicial = 8,0

Segundo a Tabela 3, os testes que removeram/reduziram a toxicidade foram aeração em pH inicial e em pH=10, além do teste de filtração em pH=10. Além disso, o teste de filtração (microfibras de vidro) com o pH ajustado para pH=10, reduziu a toxicidade a níveis muito baixos.

Tabela 4. Resultados dos testes de adição de EDTA, Tiossulfato de sódio, graduação de pH e filtração em acetato de celulose.

Testes	pH	IC25%
Teste base 2	pH inicial	58,82
Adição de EDTA (0,06 mL)	pH inicial	Não tóxico
Adição de EDTA (0,16 mL)	pH inicial	73.68
Adição de Tiossulfato de Sódio (0,2 mL)	pH inicial	30.26
Adição de Tiossulfato de Sódio (0,5 mL)	pH inicial	Não tóxico
Graduação de pH	pH6	61.02
	pH9	67.50
Filtração em acetato de celulose (0,45 µm)	pH inicial	Não tóxico

pH inicial =8,0

De acordo com a Tabela 4, os testes de adição de EDTA foram eficientes na remoção de toxicidade (quando adicionado 0,06 mL) ou redução de a toxicidade (quando adicionado 0,16 mL).. Com relação ao teste de adição de tiossulfato de sódio, a toxicidade foi removida apenas com a adição de 0,5 mL, ocorrendo um pequeno aumento de toxicidade com adição de 0,2 mL.

Além disso, a Tabela 4 também mostra que a filtração com a membrana de acetato de celulose removeu a toxicidade. Realizou-se um teste para recuperação do tóxico retido na membrana de acetato de celulose, para confirmação da presença de metais, e de fato recuperou-se a toxicidade da amostra.

Esses resultados apontam que a toxicidade crônica é provavelmente devida a presença de metais no efluente, indicado principalmente pela remoção de toxicidade nos testes de adição de EDTA, tiossulfato de sódio e filtração em acetato de celulose. Segundo Weltje et al (2003), os metais, principalmente em sua forma iônica, têm grande afinidade por este filtro e que o processo de adsorção se dá por uma espécie de atração eletrostática.

Além disso, a remoção de toxicidade pelo teste de aeração nos pH inicial e pH=10 sugerem que os metais presentes podem ter sido oxidados e tornaram-se insolúveis na solução. Segundo Moruzzi & Reali (2012), a forma como o ferro e manganês apresentam-se no efluente dependem basicamente do pH. O autor aponta que quando a amostra é oxidada pela aeração em pH alcalino, esses metais se tornam insolúveis sob a forma de Fe^{3+} e Mn^{4+} . Além disso, segundo Knoche et al. (1991), a oxidação tanto do Fe^{2+} quanto do Mn^{2+} é muito rápida quando estes não se encontram complexados com matéria orgânica dissolvida.

Os resultados de filtração e ajuste para pH=10 também corroboram com as suspeitas de presença metais visto que os mesmos podem ter se tornados insolúveis com o aumento de pH, podendo dessa maneira serem filtrados pela membrana. Além disso, o aspecto de clarificação da amostra em pH=10, corrobora a hipótese de precipitação dos compostos presentes no meio. Vale ressaltar que a presença de metais podem contribuir para o alto nível de dureza e condutividade do efluente que é de 180 mg de $\text{CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e 1970 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente.

Segundo Hockett & Mount (1996), quando a adição de EDTA e Tiossulfato de sódio removem completamente a toxicidade do efluente, há grandes probabilidades dos metais responsáveis pela toxicidade serem cádmio, mercúrio ou cobre, pois esses metais são fortemente quelados pelos dois (EDTA e Tiossulfato de sódio). Porém, não foi realizada a análise desses metais para o presente estudo.

Os próximos passos do trabalho serão analisar e confirmar quais desses metais especificamente são os responsáveis pela toxicidade e quais os tratamentos mais eficazes na remoção dos mesmos no efluente de estudo.

CONCLUSÕES

Conforme apresentado, o estudo da Fase I de AIT aponta a presença de metais na amostra, sendo necessário o prosseguimento com as outras fases de identificação (Fase II) e confirmação (Fase III). Uma vez identificado quais os metais estão presentes e suas respectivas concentrações, serão analisados quais os tratamentos serão mais eficazes na remoção dos mesmos no efluente de estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEDDRI, A.M., ISMAIL, Z. Removal of heavy metals from refinery effluents using water hyacinth. IEM Jurutera. pp 14-21, 2007 (Non-ISI/Non-SCOPUS Cited Publication).
2. HOCKETT, J. R. & MOUNT, D. T. 1996. Use of metal chelating agents differentiate among sources of acute aquatic toxicity. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 15. (10) pp 1687-1693. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620151006>

3. KNOCKE, W.R., VAN BENSCHOTEN, J.E., KEARNEY, M.J., SOBORSKI, A.W., RECKHOW, D.A.. Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide, *Journal of the American Water Works Association*. 83:6:80-87 (1991).
4. MALDANER, L., COLLINS, C, H., JARDIM, I, C, S, F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. *Química Nova*, V.33, No.7. São Paulo. (2010).
5. MORUZZI, R. B., REALI, M. A. P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral. *Revista de Engenharia e Tecnologia*. V. 4, No. 1 (2012).
6. NORBERG-KING, T. J. A linear interpolation method for sublethal toxicity: The inhibition concentration (ICp) approach. Version 2.0. Duluth (MN): Environmental Research Laboratory. Technical report 03-93.
7. PETROBRAS – RELATÓRIO TÉCNICO– Tratamentos Avançados de Efluentes Líquidos – PROAMB 5. Redução de Toxicidade Crônica em Efluentes de Refinaria. Ed. N. 7. Dezembro de 2005.
8. UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA).Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations: Phase I Toxicity Characterization Procedures. Second Edition. EPA/600/6-91/005F. Environmental Research Laboratory, Duluth, MN. 1992.
9. WELTJE, L., HOLLANDER W, D., WOLTERBEEK H,T. Adsorption of metals to membrane filters in view of their speciation in nutrient solution. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 22(2):265-71. 2003.