

MINIMIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR ADIÇÃO DE BIOSURFACTANTE EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS TRATANDO EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

V. M. F. ALEXANDRE¹, T. M. S. de CASTRO¹, J. P. G. L. MACHADO¹, V. M. J. SANTIAGO³, A. C. F. P. de CERQUEIRA³, D. M. G. FREIRE², M. C. CAMMAROTA¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Bioquímica

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Bioquímica

³ Centro de Pesquisas da Petrobras, Tecnologia em Tratamento e Reúso de Águas

E-mail para contato: christe@eq.ufrj.br

RESUMO – Biossurfactantes são adequados à aplicação em sistemas de tratamento de efluentes devido à biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade. Em sistemas de Lodos Ativados, reduzem a coalescência e desintegram flocos, permitindo que mais células tenham acesso ao oxigênio, melhorando a eficiência do tratamento. Em baixas concentrações, podem atuar como inibidores do crescimento microbiano. Neste estudo, um biossurfactante (do tipo glicolípido) foi adicionado a um reator de bateladas sequenciais de bancada operando em condições similares às do tratamento de efluente de refinaria. Foram avaliadas concentrações de 12 a 50 mg/L, obtendo-se reduções de descarte de lodo de até 52%, sem prejuízo da remoção de DQO e da sedimentação do lodo, em comparação ao Controle (sem biossurfactante). Os resultados mostram potencial de aplicação de biossurfactantes em Lodos Ativados para a minimização dos resíduos sólidos, que representam um problema econômico e ambiental nas estações de tratamento.

1. INTRODUÇÃO

O processo de Lodos Ativados é um dos mais utilizados no tratamento de esgotos domésticos e efluentes industriais, incluindo os gerados em refinarias de petróleo. No entanto, apesar de sua elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, apresenta como desvantagem uma elevada produção de lodo que, após tratamento adequado é encaminhado na maioria das vezes para disposição final em aterros industriais (Ma *et al.*, 2012; Foladori *et al.*, 2010). Tal prática acarreta um elevado custo para a planta de tratamento, pois o gerenciamento do lodo pode chegar a 60% do custo total de operação, mesmo que seu volume represente apenas 1-2% do volume total de efluente tratado (Foladori *et al.*, 2010).

A recente implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010) agrava essa questão, pois a premissa básica dessa nova lei brasileira é a prevenção da geração de resíduos, seguida da redução da quantidade, reaproveitamento, tratamento e, só então, disposição final. Portanto, além dos elevados custos de operação com o gerenciamento do lodo, existe também uma questão ambiental a ser considerada.

Algumas modificações podem ser implementadas no processo de Lodos Ativados para reduzir a geração de lodo, como utilizar o processo de aeração prolongada e a operação com carga mássica reduzida (MetCalf & Eddy, 2003; von Sperling, 2002). As refinarias brasileiras da Petrobras que tratam os efluentes por Lodos Ativados já produzem naturalmente menos lodo por adotarem essas modificações. Contudo, a geração de efluentes em uma refinaria é bastante elevada, pois o consumo de água é elevado, sendo proporcional a uma razão de aproximadamente 1:1 ao volume de petróleo processado (Petrobras, 2012). Assim, o problema da geração de lodo se agrava e sua redução se torna uma necessidade.

Os biossurfactantes são moléculas com propriedades similares aos surfactantes químicos, obtidos na maioria das vezes por via microbiana. O interesse nessas substâncias tem aumentado principalmente pelo fato de serem consideradas ambientalmente compatíveis, já que apresentam baixa toxicidade e são biodegradáveis (Araújo, 2013; Maier e Soberón-Chávez, 2000). No tratamento de efluentes, os biossurfactantes podem ser empregados para reduzir a coalescência e desintegrar os flocos biológicos, e permitir que mais células tenham acesso ao oxigênio nos processos biológicos aeróbios. Dessa forma, atuam para melhorar a eficiência do tratamento (Stark e Kalos, 2014).

No entanto, dependendo da concentração utilizada, podem inibir o crescimento celular ou agir como biocidas (Araújo, 2013). Já foi demonstrado, por exemplo, que biossurfactantes do tipo ramnolípideo apresentam efeito inibitório e biocida sobre algas, podendo afetar inclusive as organelas celulares (Wang *et al.*, 2005). Sua atuação como inibidor do crescimento microbiano ou biocida é muito pouco estudada e não existem relatos na literatura sobre seu uso em sistemas de tratamento de efluentes com a finalidade de reduzir a geração de lodo.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a redução do descarte de lodo no tratamento de efluente de refinaria de petróleo por Lodos Ativados operando em bateladas sequenciais com e sem adição de biossurfactante. Pretende-se verificar se essa alternativa tem potencial para aplicação na redução de um dos maiores problemas ambientais e econômicos atuais nas estações de tratamento de refinarias e outras tipologias industriais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Origem do Efluente e do Lodo

Para a operação dos biorreatores foi utilizada uma mistura de duas correntes provenientes de uma refinaria de petróleo e um efluente sintético composto por substâncias tipicamente encontradas nos efluentes de refinarias de petróleo. As duas correntes de efluente foram coletadas em bombonas plásticas de 20 L e armazenadas à temperatura ambiente até o momento do uso. Uma das correntes, denominada Água Ácida, apresentou DQO de 1463 ± 687 mg/L; a outra corrente, denominada Água Oleosa, apresentou DQO de 331 ± 144 mg/L.

A composição do efluente sintético se baseou na composição proposta por Brookes (2005), com modificações. Alguns componentes foram retirados da formulação para reduzir a exposição dos técnicos a substâncias muito tóxicas e a concentração de NaCl foi ajustada para obtenção de salinidade em valor próximo ao encontrado nas refinarias Petrobras (600 mg Cl⁻/L). Além disso, para reduzir o volume de efluente adicionado na alimentação dos biorreatores

as concentrações foram multiplicadas por um fator de 10 vezes em relação ao efluente de Brookes (2005). A composição exata do efluente sintético concentrado utilizado neste estudo, com DQO média de 24860 ± 1407 mg/L, encontra-se na Tabela 1.

O lodo utilizado como inóculo nos biorreatores foi proveniente do sistema de Lodos Ativados de uma refinaria de petróleo. Este foi coletado em latas de alumínio e armazenado a 4°C até o momento do uso. Por ser um lodo centrifugado e pastoso, foi caracterizado em massa de sólidos voláteis por massa de resíduo, apresentando 74 mg SV/g de amostra úmida.

Tabela 1 – Composição do efluente sintético concentrado utilizado neste estudo

Composto	Concentração (mg/L)
Tolueno	190
Etilbenzeno	40
Xileno	100
Naftaleno	17
Fenol	250
Ácido acético	280
Ácido propiônico	70
Ácido butírico	20
Etanol	13000
Etilenoglicol	1580
NaCl	9887
Uréia	2140
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	2960
KH ₂ PO ₄	480

2.2. Produção do Biossurfactante

A produção do biossurfactante do tipo ramnolipídeo por *Pseudomonas aeruginosa* PA1 foi realizada conforme metodologia descrita por Santos *et al.* (2002). A linhagem de *P. aeruginosa* PA1, previamente isolada de poços de petróleo (Santa Anna, 2000), foi preservada em *ultrafreezer* (-80°C) com glicerol 10% (m/v). O pré-inóculo (1 g_{biomassa}/L) foi cultivado em agitador rotatório a 30°C e 170 rpm por 40 - 44 h em meio com a seguinte composição (g/L): NaNO₃ 1,0; KH₂PO₄ 3,0; K₂HPO₄ 7,0; MgSO₄.7H₂O 0,2; extrato de levedura 5,0; peptona 5,0 e glicerol 30,0. Ao final deste período, as células de cada frasco foram recuperadas por centrifugação (5000 g por 15 min) e usadas como inóculo (1 g/L) em erlenmeyers de 1L contendo 500 mL de meio com a seguinte composição (g/L): NaNO₃ 1,4; KH₂PO₄ 3,0; K₂HPO₄ 7,0; MgSO₄.7H₂O 0,2 e glicerol 30,0. A fermentação foi conduzida a 30°C por 168 h.

O meio de cultivo oriundo da fermentação, contendo ramnolipídeos, foi centrifugado para remoção das células (5000 g), esterilizado em autoclave (121°C/15 min) e mantido sob refrigeração (4°C), sendo denominado ramnolipídeo bruto (RML_{bruto}). Esse produto passou também por um processo de liofilização, sendo denominado ramnolipídeo liofilizado (RML_{lio}). A concentração do biossurfactante foi determinada indiretamente pelo método do orcinol descrito por Pham *et al.* (2004), no qual é realizada a dosagem de ramnose no meio de cultura livre de células, para então se determinar a concentração de ramnolipídeo com um

fator de correlação. Neste estudo foram utilizados três lotes de ramnolípídeo, descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Lotes de ramnolípídeo utilizados neste estudo

Lote	Tipo de RML	Concentração de RML
1	Bruto	7940 mg/L
2	Liofilizado	40 g/100 g peso úmido
3	Bruto	10200 mg/L

2.3. Alimentação dos Biorreatores

A alimentação utilizada nos biorreatores consistia de uma mistura de duas correntes de efluente de refinaria e um efluente sintético. De modo a reduzir o consumo de efluente industrial, estipulou-se que metade da demanda química de oxigênio (DQO) seria proveniente do efluente sintético.

Como as correntes da refinaria apresentavam concentração de nitrogênio suficiente para o desenvolvimento microbiano (DQO:N de 100:5) e deficiência de fósforo, a alimentação foi suplementada com uma solução de fósforo composta por 40,42 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /L e 6,58 g KH_2PO_4 /L para se manter uma relação DQO:P de 100:1. Além disso, de modo a melhorar a sedimentabilidade do lodo, 15 mL de soluções de 6,66 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /L e 4,0 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ /L eram adicionadas à alimentação, seguindo a recomendação de Novak *et al.* (2007). A composição da alimentação dos biorreatores, calculada de modo a se obter DQO próxima a 1000 mg/L, se encontra na Tabela 3. O pH da alimentação era ajustado para valores médios de $7,2 \pm 0,2$.

Tabela 3 – Composição da alimentação dos biorreatores

Efluente / Solução	Composição/Origem	Volume
Água Ácida	Refinaria	1 L
Água oleosa	Refinaria	1,88 L
Efluente sintético	Tabela 1	60 mL
Solução de fósforo	40,42 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /L 6,58 g KH_2PO_4 /L	30 mL
Solução de ferro	6,66 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /L	15 mL
Solução de alumínio	4,0 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ /L	15 mL

2.4. Operação dos Biorreatores

Foram utilizados dois biorreatores cilíndricos de vidro de 1 L com 500 mL de volume útil, sendo um Controle (sem adição de produto) e um Teste (com adição de biossurfactante). Para garantir o fornecimento adequado de oxigênio, ar comprimido era injetado através de um difusor poroso localizado ao fundo dos biorreatores. A aeração, juntamente com a agitação magnética, permitiam o fornecimento do oxigênio dissolvido necessário ao processo e faziam com que o lodo permanecesse em suspensão.

De modo a simular as condições de operação da refinaria, todos os dias (com exceção dos finais de semana) eram feitas duas trocas de meio. Pela manhã, desligava-se a aeração e a agitação, deixava-se o lodo sedimentar por 30 min e então metade do sobrenadante (130 mL)

era substituída por nova alimentação com DQO 1000 mg/L de modo a simular uma razão de reciclo de 1:1. À tarde, 5,5 h após a 1ª troca de meio, retirava-se uma alíquota do licor misto para manter a idade do lodo em 20 d e, novamente, desligava-se a aeração e a agitação. Após sedimentação de 30 min, todo o sobrenadante (260 mL) era substituído por nova alimentação para manutenção da biomassa até o dia seguinte. Na alíquota de licor misto retirada, analisava-se o volume de lodo sedimentado, a concentração de sólidos suspensos, o pH e a DQO solúvel.

Inicialmente, o biossurfactante era adicionado na alimentação, de modo que esta apresentasse a concentração desejada. Dessa forma, o biorreator Controle recebia a alimentação conforme descrita na Tabela 3, enquanto que o biorreator Teste tinha o biossurfactante adicionado nessa composição. Como este modo de operação não leva em consideração a biodegradação do produto, este passou a ser adicionado diretamente no biorreator nas duas trocas de meio diárias, de modo que todo o conteúdo do reator apresentasse a concentração desejada.

2.5. Métodos Analíticos

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinadas de acordo com os métodos 2540 D e 2540 E (APHA, 2005) em resíduos separados e lavados com água destilada por meio de centrifugação a 2069 g por 10 min. Um índice volumétrico de lodo (IVL) modificado foi determinado por sedimentação de 25 mL de licor misto em provetas de 25 mL por 40 min, servindo apenas como comparação da sedimentabilidade do lodo nos biorreatores Controle e Teste. No sobrenadante das amostras centrifugadas, media-se o pH e a DQO solúvel, de acordo com o método 5220 D (APHA, 2005). A significância dos resultados obtidos foi avaliada pelo teste *t-Student* com 95% de confiança, empregando-se o *software* Statística 7.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biorreatores Controle e Teste operaram por um período total de 266 d, divididos em períodos com base no lote de biossurfactante, sua forma de adição e sua concentração. Enquanto o biorreator Controle operou sempre com alimentação constituída somente de mistura de correntes de efluentes de refinaria, o biorreator Teste operou com diferentes condições de alimentação contendo ramnolípídeo, conforme descrito na Figura 1, que apresenta os principais resultados desta operação. O pH final das bateladas (após 5,5 h de reação) foi ligeiramente maior no biorreator Teste em alguns períodos de operação, porém manteve-se em valores próximos de 7,0-7,5 nos dois biorreatores, um valor considerado adequado para o tratamento biológico aeróbio.

Em termos de remoção de DQO, não foi observada diferença significativa nos resultados em nenhum momento, obtendo-se valores na faixa de 63,0 a 97,3% para o biorreator Controle e 63,5 a 97,3% para o biorreator Teste. Isto significa que a adição do ramnolípídeo bruto ou liofilizado não afetou a eficiência de remoção de matéria orgânica do tratamento em nenhuma concentração avaliada.

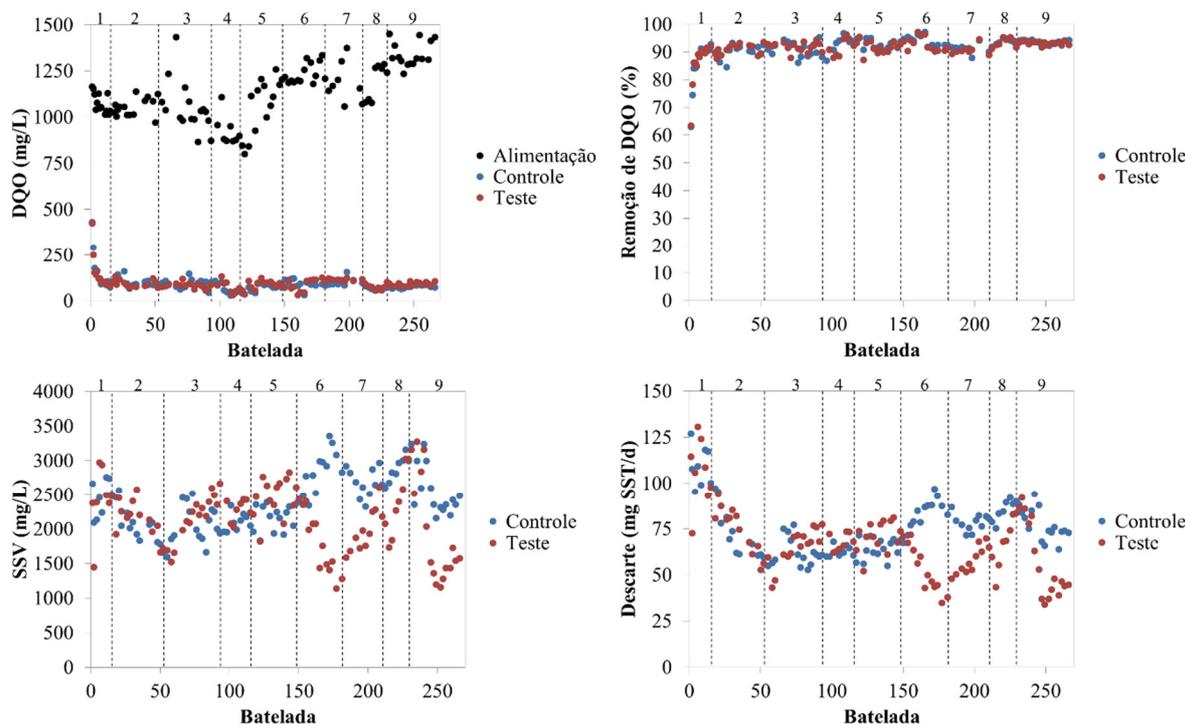


Figura 1 – Principais resultados da operação dos biorreatores Controle e Teste. As linhas tracejadas representam diferentes períodos de operação no biorreator Teste: 1 – adaptação (período em que os dois reatores recebiam a mesma alimentação, sem adição de RML); 2 - alimentação contendo 12 mg/L de RML_{bruto}; 3 - adição de 12 mg/L de RML_{bruto} diretamente no reator; 4 - adição de 12 mg/L de RML_{lio} no reator; 5 - adição de 24 mg/L de RML_{lio} no reator; 6 - adição de 50 mg/L de RML_{bruto} no reator; 7 - adição de 40 mg/L de RML_{lio} no reator; 8 - adição de 45 mg/L de RML_{lio} no reator; 9 - adição de 50 mg/L de RML_{bruto} no reator.

A adição de RML_{lio} diretamente no reator de modo que este apresentasse 12 e 24 mg/L (períodos 4 e 5) induziu o crescimento da biomassa, fazendo com que as concentrações de SSV nos biorreatores Controle e Teste fossem, respectivamente, 2102 ± 130 mg/L e 2284 ± 160 mg/L no período 4 e 2166 ± 190 mg/L e 2469 ± 287 mg/L no período 5. Esses valores, ao contrário do esperado, resultaram em um aumento de 7,9% e 10,9% no descarte de lodo do biorreator Teste em comparação ao Controle. Isso pode ter ocorrido por aumento na adsorção e/ou absorção de compostos típicos dos efluentes de refinaria de petróleo, como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), pois a presença de surfactantes pode aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, a taxa de consumo de compostos orgânicos hidrofóbicos (Uysal e Türkman, 2005).

Sponza e Gök (2010) obtiveram aumento de 18% na eficiência de remoção de HPA com a adição de 15 mg/L de ramnolípídeo no tratamento de efluente de refinaria de petróleo por Lodos Ativados, e os modelos propostos para simular a remoção dos HPA indicaram que 94% das substâncias foram removidas por biodegradação. Uysal e Türkman (2005) aumentaram a remoção de 2,4-diclorofenol no sistema, porém observaram aumento na concentração de sólidos do reator Teste, ou seja, a adição de biossurfactante induziu o crescimento. Com isso,

nas concentrações de 12 e 24 mg/L de ramnolípídeo utilizadas, pode-se concluir que o aumento na absorção de diversos componentes induziu o crescimento, de acordo com dados já disponíveis na literatura.

O efeito esperado de redução de biomassa foi observado apenas no 6º período de operação (bateladas 149 a 181), que corresponde à adição de 50 mg/L do biossurfactante diretamente no reator, nas duas trocas diárias de meio. A concentração de SSV foi de 2828 ± 318 mg/L no biorreator Controle e 1800 ± 451 mg/L no biorreator Teste, fazendo com que o descarte fosse 36,1% menor no biorreator Teste (83 ± 8 e 53 ± 13 mg SST/d no Controle e Teste, respectivamente). Contudo, na Figura 1, é possível observar que a redução de sólidos não ocorreu logo no início do período. Considerando apenas as bateladas 163 a 181, quando o efeito foi mais aparente, a redução no descarte foi de 51,7%, resultado bastante expressivo, principalmente porque não foi observado prejuízo da remoção de DQO no mesmo período.

Como a concentração testada aumentou de 24 para 50 mg/L do 5º para o 6º período, a concentração mínima necessária para obtenção da redução do descarte de lodo pode ser menor que 50 mg/L. Assim, a concentração de biossurfactante foi reduzida para 40 mg/L no 7º período e 45 mg/L no 8º período, tendo-se verificado que a concentração de sólidos e o descarte de lodo do biorreator Teste aumentaram, mesmo apresentando média do período inferior ao biorreator Controle. Com isso, pode-se concluir que a concentração mínima de ramnolípídeo necessária para reduzir o crescimento é de 50 mg/L nas condições de operação avaliadas.

Vale ressaltar que a adição de ramnolípídeo no biorreator Teste diminuiu o IVL, ou seja, melhorou a sedimentação do lodo. No período com melhor resultado em termos de redução no descarte de lodo (período 6), o IVL foi de 173 ± 91 mL/g no biorreator Controle e 98 ± 24 mL/g no biorreator Teste.

No último período de operação (período 9) um novo lote de ramnolípídeo foi avaliado, adicionando-se novamente 50 mg/L do produto e obtendo-se uma redução média de 26,0% no descarte de lodo. Descartando as bateladas iniciais desse período no cálculo da redução, a média aumenta para 40,7% (bateladas 242 a 266), comprovando o resultado anterior na mesma concentração do produto.

4. CONCLUSÕES

A adição de 50 mg/L de ramnolípídeo em Lodos Ativados operando em bateladas sequenciais tratando efluente de refinaria de petróleo é capaz de reduzir o descarte de lodo em até 52%, sem prejuízo na remoção de DQO ou na sedimentabilidade do lodo. Diferentes lotes de produto, na mesma concentração, produziram o mesmo resultado, demonstrando mais uma potencial aplicação dos biossurfactantes na área de tratamento de efluentes e minimização de resíduos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. 21ª Ed., Washington, 2005.

- ARAÚJO, L. V. *Biossurfactantes: potencial de uso na inibição da adesão de micro-organismos indesejáveis na indústria de alimentos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- BRASIL. Lei nº 12.305, 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em 24 de julho de 2013.
- BROOKES, A. *Immersed membrane bioreactors for produced water treatment*. Tese de Doutorado, Cranfield University, 2005.
- FOLADORI, P.; ANDREOTTOLA, G.; ZIGLIO, G. *Sludge reduction technologies in wastewater treatment plants*. IWA Publishing, Londres, 2010.
- MA, H.; ZHANG, S.; LU, X.; XI, B.; GUO, X.; WANG, H.; DUAN, J. Excess sludge reduction using pilot-scale lysis-cryptic growth system integrated ultrasonic/alkaline disintegration and hydrolysis/acidogenesis pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 116, p. 441-447, 2012.
- MAIER, R. M.; SOBERÓN-CHÁVEZ, G. *Pseudomonas aeruginosa* rhamnolipids: biosynthesis and potential applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 54, p. 625-633, 2000.
- METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4ª Ed., McGraw-Hill, 2003.
- NOVAK, J. T.; CHON, D. H.; CURTIS, B. A.; DOYLE, M. Biological solids reduction using the Cannibal process. *Water Environment Research*, v. 79, n. 12, p. 2380-2386, 2007.
- PETROBRAS. Relatório de Sustentabilidade, 2012.
- PHAM, T. H.; WEBB, J. S.; REHM, B. H. The role of polyhydroxyalkanoate biosynthesis by *Pseudomonas aeruginosa* in rhamnolipid and alginate production as well as stress tolerance and biofilm formation. *Microbiology*, v. 150, p. 3405-3413, 2004.
- SANTA ANNA, L. M. M. *Produção de biossurfactante do tipo rhamnolipídeo por Pseudomonas sp.*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- 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.
- 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/fileadmin/user_upload/avoidance_of_excess_sludge_gb.pdf>. Acesso em 20 de março de 2014.
- UYSAL, A.; TÜRKMAN, A. Effect of biosurfactant on 2,4-dichlorophenol biodegradation in an activated sludge bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2745-2749, 2005.
- VON SPERLING, M. *Lodos ativados*. 2ª Ed., 4ª Reimpressão, Editora UFMG, Belo Horizonte, 2002.
- WANG, X.; GONG, L.; LIANG, S.; HAN, X.; ZHU, C.; LI, Y. Algicidal activity of rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa*. *Harmful Algae*, v. 4, p. 433-443, 2005.