

# Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo

Cassiana Maria Reganha Coneglian<sup>1</sup>  
Douglas Monte Conceição<sup>1</sup>  
Dejanira de Franceschi de Angelis<sup>1</sup>  
José Carlos Marconato<sup>1</sup>  
Ederio Bidóia<sup>1</sup>

Recebido em: 06/11/2001  
Aceito em: 19/4/2002

CONEGLIAN, Cassiana Maria Reganha et al. Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo. *Salusvita*, Bauru, v. 21, n. 1, p. 35-42, 2002.

## RESUMO

A água é um dos recursos naturais mais preciosos que temos. Dela depende a sobrevivência de biotas aquáticas e terrestres diversificadas, inclusive a do próprio homem. Com o desenvolvimento industrial e a ampliação das áreas urbanas, as águas continuam sendo o veículo mais disponível para o descarte dos rejeitos solúveis. Com isso, muitos dos nossos rios, córregos e também o mar recebem águas com altas cargas orgânicas e inorgânicas de diferentes fontes. A amônia é considerada uma das substâncias poluentes da água, quando em concentrações superiores a 5,0 mg/L. Os resíduos da refinaria de petróleo em estudo encontram-se fora do limite permitido pelas leis ambientais brasileiras, em relação à concentração de amônia. Neste trabalho, esforços foram direcionados para proporcionar a diminuição da concentração de amônia nas águas residuárias da refinaria de petróleo. O problema foi estudado em reatores de biomassa fixa e suspensa, objetivando obter o melhor desempenho da nitrificação. Os resultados, expressos em percentual de remoção de amônia, foram satisfatórios, quando se utilizou o sistema de reatores em fluxo contínuo e adição de inóculos bacterianos, diminuindo a concentração da amônia abaixo daquela exigida pela legislação vigente.

**UNITERMOS:** tratamento de efluentes, amônia, nitrificação, poluição e microorganismos.

<sup>1</sup> Instituto de Biociências - UNESP-  
Campus de Rio Claro

Endereço:  
Universidade Estadual  
Paulista – UNESP /  
Campus de Rio Claro  
Av: 24 – A, 1515, CP  
199, Bela Vista, Rio  
Claro, SP  
cassianac@netirace-  
mapolis.com.br

## INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural imprescindível à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem-estar social. No entanto, a cada dia, a água potável torna-se mais escassa, devido aos altos índices de cargas poluidoras de origens urbana, industrial e agrícola, que nela são descartadas. A disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequadas ao atendimento das necessidades humanas depende de políticas de proteção e preservação dos mananciais hídricos; dela depende a sobrevivência de todos os organismos aquáticos e terrestres.

Com o aumento das áreas urbanas e o desenvolvimento industrial, os mananciais hídricos, receptores naturais de esgoto doméstico e rejeitos industriais solúveis, tornaram-se cada vez mais poluídos e hoje, rios que eram importantes fontes de captação de água para a população, acabam sendo veículos na transmissão de doenças. É imprescindível melhorar os sistemas de tratamento das águas residuárias, tornando-a livre de patógenos e de outras substâncias prejudiciais à vida.

Atenção especial deve ser dirigida ao ecossistema aquático, uma vez que a maioria das substâncias descartadas no ar ou no solo poderá atingi-lo, na sua forma original ou modificada, causando a contaminação direta dos corpos d'água (CAMPBELL, 1977). Dentre os problemas que surgem no tratamento das águas residuárias, encontram-se aqueles relacionados aos poluentes orgânicos e inorgânicos. Com relação aos compostos orgânicos provenientes do petróleo, esses são degradados, gerando biomassa, gases e moléculas não biodegradáveis. A matéria inorgânica por sua vez pode precipitar ao longo dos cursos de água ou, quando dissolvida, ser absorvida pela biota.

A busca de novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes hídricos tem se tornado assunto de grande interesse industrial, pois os órgãos de controle ambiental tornam-se mais atuantes à medida que a sociedade exige melhor qualidade de vida. O setor industrial, no Brasil e em outros países, preocupa-se cada vez mais com o destino de seus rejeitos. A indústria petrolífera tem construído, junto às unidades de refino de petróleo, grandes áreas para tratamento de resíduos sólidos visando à recuperação das águas.

A amônia é um dos produtos gerados na purificação do petróleo, e que está sob intensa fiscalização dos órgãos de controle ambiental, devido ao seu potencial toxicológico, sendo permitida a presença de 5,0 mg de  $\text{NH}_3/\text{L}$  de efluente (Resolução CONAMA N.º 20, 1986), pois quando dissolvida na água torna-se imprópria à vida animal e vegetal, especialmente para as formas jovens (larvas, esporos ou cistos) e sementes em germinação. A remoção da amônia obedece a todo um ciclo de transformações bioquímicas denominado "Ciclo do Nitrogênio". Neste, os microorganismos, especialmente as bactérias, participam ativamente na conversão do  $\text{N}_2$  em  $\text{NH}_3$  (amonificação) e do  $\text{NH}_3$  em  $\text{N}_2$  (nitrificação e posterior desnitrificação).

Muitas pesquisas já foram elaboradas para enquadrar a concentração de amônia nos padrões ambientais e diminuí-la nas águas residuárias. Nes-

CONEGLIAN,  
Cassiana Maria  
Reganha et al.  
Diminuição da  
concentração de  
amônia em eflu-  
ente industrial de  
refinaria de  
petróleo.  
*Salusvita*, Bauru,  
v. 21, n. 1,  
p. 35-42, 2002.

CONEGLIAN, Cassiana Maria Reganha et al. Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo. *Salusvita*, Bauru, v. 21, n. 1, p. 35-42, 2002.

te trabalho estuda-se uma condição para a diminuição da concentração de amônia do efluente industrial, da refinaria de petróleo, mediada pela atividade microbiana, tendo em vista a diminuição da poluição do Rio Atibaia (Bacia do Rio Piracicaba - SP), através da melhoria da qualidade das águas residuárias, mediante tratamento biológico do efluente em sistema de reatores de fluxo contínuo, e células imobilizadas dispostas nos bioreatores.

## MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram coletadas na lagoa de estabilização da indústria, acondicionadas em recipientes plásticos e transportadas ao Departamento de Bioquímica e Microbiologia, UNESP- Rio Claro, SP.

As culturas bacterianas utilizadas foram aquelas isoladas por Brito (1997) e culturas bacterianas isoladas da refinaria e preservadas em meio de cultura de ágar nutriente (NA), mantidas no laboratório do Departamento de Bioquímica e Microbiologia UNESP - Rio Claro, SP. As culturas bacterianas foram reativadas em caldo nutriente e associadas entre si, formando um “pool”. A esta mistura acrescentou-se 0,1% de glicose, 0,1% de extrato de levedura e 0,02% de fosfato de potássio e, a seguir, foi feita a incubação a 36°C para a ativação e o crescimento das bactérias autóctones. Durante o experimento, o inóculo foi reativado de 12 em 12 horas, evitando-se desta forma a morte bacteriana, decorrente do esgotamento ou da exaustão dos nutrientes.

Para a avaliação da diminuição da concentração de amônia, utilizou-se um sistema de quatro reatores confeccionados em PVC, cada qual com um volume total de 3,8L, 3,9L, 4,0L e 4,0L, respectivamente, constituindo um volume total de 15,7L (FIGURA 1). Aos quatro reatores foram introduzidas 300g de argila expandida com células do inóculo previamente imobilizadas.

Realizou-se o experimento de fluxo contínuo, em pH igual a 6,0, durante 192h, a temperatura média de 30°C. O efluente da lagoa de estabilização foi introduzido no primeiro reator por gravidade, à vazão aproximada de 900 mL/h. Neste acrescentou-se o inóculo bacteriano composto por bactérias autóctones, contendo cerca de  $10^8$  células, quantificadas em UFC/mL (unidades formadoras de colônia) e melaço de cana-de-açúcar a 8° Brix, mantendo-se o sistema com injeção de ar. O tempo de retenção hidráulica foi de aproximadamente 17,4h, sendo este considerado ideal com relação à quantidade de efluente produzida pela refinaria. Acoplado à saída do quarto reator encontrava-se o frasco coletor de amostra, onde era feita dosagem de amônia e verificação do pH.

O número de bactérias, em UFC/mL, foi quantificado diariamente, retirando-se amostras do inóculo do primeiro reator e da saída do sistema. Posteriormente, as bactérias foram suspensas em solução de NaCl 0,85%, em diluições decimais e avaliadas pela técnica “pour plate”. Diariamente, verificou-se a concentração do oxigênio dissolvido (OD) nos reatores, mediante leituras diretas realizadas com oxímetro DIGI-MED – Modelo DM 4.

A quantificação da amônia foi monitorada pelo método potenciométrico, utilizando-se eletrodo seletivo para amônia, ORION – Modelo 95-12, segundo Clesceri et al. (1989).

O tempo de retenção hidráulico foi de 17,4h, tempo sugerido pela refinaria em estudo, que gera aproximadamente 500m<sup>3</sup>/hora de efluente, continuamente.

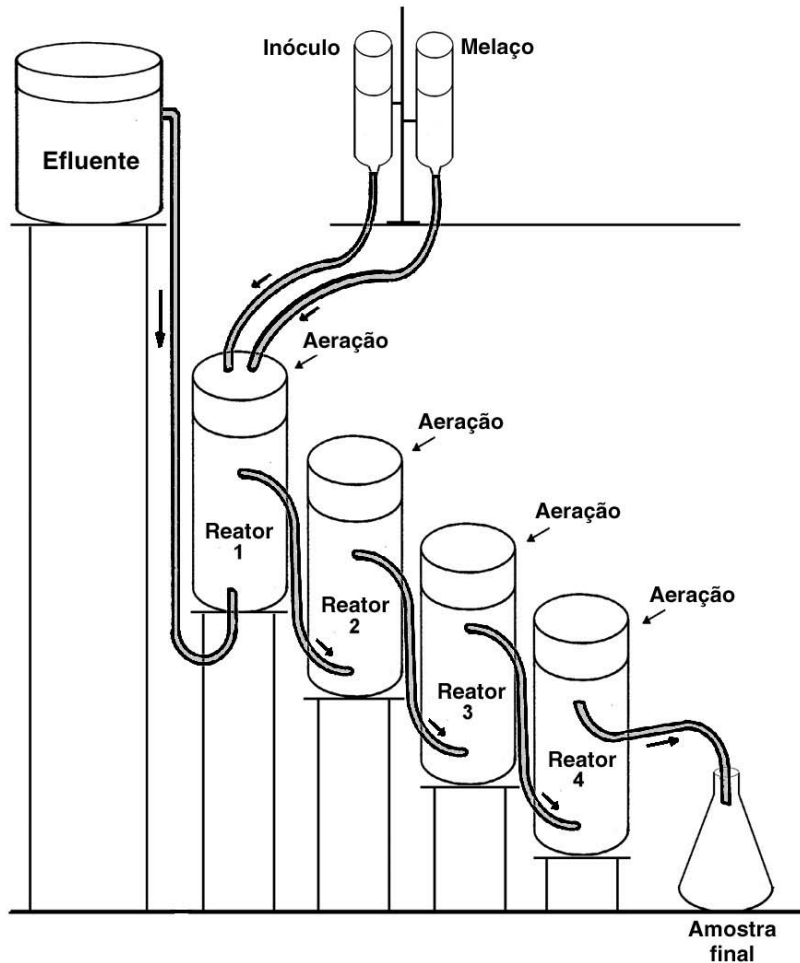


FIGURA 1: Sistema de reatores para realização de experimento de fluxo contínuo, confeccionados em PVC, com volume total de 15,7L.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIGURA 2 expressa os resultados médios da diminuição da concentração de amônia, na temperatura média de 30°C e pH igual a 6,0. Verificou-se que, durante as primeiras 28h, a diminuição da concentração de amônia foi de 44%, obtendo-se valores de 19,72mg de NH<sub>3</sub>/L para a concentração de amônia inicial (reservatório de efluente que abastece os

CONEGLIAN,  
Cassiana Maria  
Reganha et al.  
Diminuição da  
concentração de  
amônia em eflu-  
ente industrial de  
refinaria de  
petróleo.  
*Salusvita*, Bauru,  
v. 21, n. 1,  
p. 35-42, 2002.

CONEGLIAN, Cassiana Maria Reganha et al. Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo. *Salusvita*, Bauru, v. 21, n. 1, p. 35-42, 2002.

reatores) e 11,07mg de  $\text{NH}_3/\text{L}$  para a concentração de amônia final (saída do sistema de reatores, em frasco coletor de amostra); a partir deste ponto, a diminuição da concentração chegou a 4%, sendo necessária a adição de melaço de cana-de-açúcar a 9° Brix, em uma vazão de 5,5 mL/h, introduzido ao primeiro reator, como fonte de carbono, para ativar o metabolismo bacteriano.

Após 48h conseguindo-se diminuição na concentração de amônia de 98%, (a concentração de amônia final foi de 0,35mg de  $\text{NH}_3/\text{L}$ ), a diminuição foi significativa frente aos padrões exigidos pela legislação de controle ambiental – Resolução CONAMA N.º 20. Aplicando-se menor fluxo de melaço ao sistema de reatores, no tempo de 100h, a diminuição de amônia permaneceu com teores em torno de 96%, mantendo-se em nível baixo durante 24h. Entretanto, a manutenção de teores de amônia não é constante, embora tenha permanecido abaixo de 50% até o término do experimento (192h).

Pode-se constatar que o inóculo bacteriano acrescentado ao primeiro reator era capaz de oxidar a amônia, diminuindo a concentração desta, após passar pelo sistema de reatores em fluxo contínuo. Segundo Madigan et al. (2000), o nitrogênio pode estar presente nas águas residuárias nas formas de nitrato, nitrito, amônia ou nitrogênio orgânico. Os compostos nitrogenados inorgânicos mais comuns utilizados como doadores de elétrons são a amônia ( $\text{NH}_3$ ) e o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), quando são oxidados aerobiamente pelas bactérias nitrificantes. Essas bactérias são amplamente distribuídas no solo e na água. Primeiramente, as *Nitrosomonas* oxidam a amônia a nitrito e a seguir, as *Nitrobacter* oxidam o nitrito a nitrato, enquanto as bactérias desnitrificantes, sob condições anaeróbias, são capazes de degradar o nitrato em nitrogênio gasoso (HAMMER; HAMMER JR., 1996). A maioria dos compostos nitrogenados inorgânicos são receptores de elétrons na respiração anaeróbia (MADIGAN, et al. 2000).

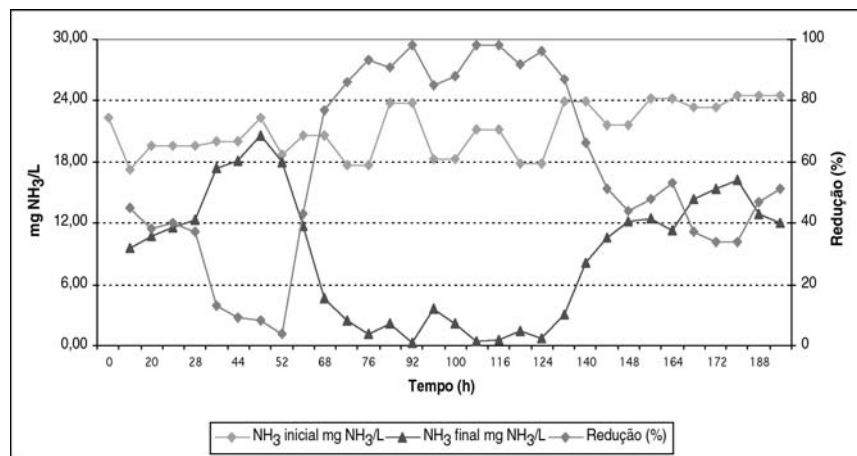


FIGURA 2: Diminuição da concentração de  $\text{NH}_3$ , presente em efluente industrial, quando submetido a fluxo contínuo em sistema de reatores, num período de 165h, com vazão aproximada de 900mL/h.

Na TABELA 1 estão expressos os resultados da concentração de oxigênio dissolvido (OD). Pode-se aí observar que no período em que ocorreu maior diminuição da concentração de amônia do efluente industrial, as leituras de OD foram zero, evidenciando a intensa atividade bacteriana. A nitrificação é um processo estritamente aeróbio, que depende da condição de oxigenação do ambiente e tem efeito significativo na velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes (aeróbias).

TABELA 1: Concentração de oxigênio dissolvido nos quatro reatores, em experimento de fluxo contínuo, durante 192h, à temperatura de 30°C.

Tempo (horas)	mg O <sub>2</sub> /L			
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4
24	8,5	8,9	9,8	9,9
48	8,2	9,8	9,8	9,9
72	0,0	0,0	6,4	7,0
96	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,0	3,0	2,7	4,0
144	3,0	9,2	6,6	4,7
168	0,0	7,6	7,3	7,2
192	0,0	4,4	7,8	8,0

Wezernaz e Gannon (1967) propuseram um consumo de 4,33g de O<sub>2</sub> por grama de nitrogênio oxidado, sendo 3,22g na oxidação do nitrogênio amoniacal e 1,11g na oxidação do nitrito. Em 1975, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (Environmental Protection Agency) propôs o consumo de 4,20g de O<sub>2</sub>/g de nitrogênio oxidado. Estudos recentes sugerem que a concentração de OD no líquido deve ser mantida em 70% da concentração de saturação. A faixa de concentração de OD necessária para a nitrificação é de 0,5 – 2,5mg/L, tanto em sistemas de biomassa suspensa como em biomassa fixa, em condições de estado estacionário, dependendo do tempo de residência celular, segundo Santiago (1994). Em situações de baixa concentração de O<sub>2</sub>, pode ser necessário um alto tempo de residência celular para permitir uma completa nitrificação. Tanto as bactérias autotróficas como as heterotróficas são capazes de promover a oxidação do nitrogênio amoniacal. A classificação como bactérias autotróficas deve-se ao fato destes microorganismos obterem a energia para seu crescimento da oxidação do nitrogênio inorgânico. Outra característica importante é que essas bactérias utilizam o CO<sub>2</sub> e não o carbono orgânico, como a maioria das bactérias.

A TABELA 2 apresenta os resultados da contagem bacteriana, expressos em UFC/mL de amostras retiradas diariamente do inóculo, do reator 1 e da saída do sistema, no decorrer do experimento.

De acordo com os dados da TABELA 2, houve aumento no número de bactérias no reator 1, logo após a adição de melaço (48 horas), quando no interior dos reatores formou-se um biofilme (colonização microbiana na argila expandida). A formação do biofilme nos reatores corresponde também à fixação dos microorganismos em substratos e, depen-

CONEGLIAN, Cassiana Maria Reganha et al. Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo. *Salusvita*, Bauru, v. 21, n. 1, p. 35-42, 2002.

CONEGLIAN, Cassiana Maria Reganha et al. Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo. *Salusvita*, Bauru, v. 21, n. 1, p. 35-42, 2002.

dente do tipo de microorganismo, das condições ambientais e do próprio substrato onde os mesmos ficarão aderidos (VILLAVERDE, 2000).

TABELA 2: Quantificação das Unidades Formadoras de Colônias/mL (UFC/mL), de amostras do experimento de fluxo contínuo, durante 192 h, a uma temperatura média de 30°C.

Tempo (horas)	UFC/mL		
	Inóculo (10 <sup>8</sup> )	1º reator (10 <sup>6</sup> )	Saída do sistema (10 <sup>6</sup> )
0	4,50	0,20	-
24	3,12	2,19	0,14
48	3,40	1,85	0,50
72	2,67	2,85	9,61
96	3,27	42,90	5,80
120	3,17	23,40	68,10
144	3,55	2,69	5,85
168	3,58	0,19	0,19
192	2,40	1,18	0,76

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- O sistema de biorreatores utilizado propicia a diminuição da concentração de amônia;
- O melaço constitui importante fonte de carbono. Além disso, é facilmente assimilado pelas bactérias do inóculo utilizado, sendo necessário pequena quantidade;
- A diminuição da concentração de amônia no efluente está associada a vários fatores: fonte de carbono, pH, oxigênio dissolvido, temperatura, características e número de microorganismos, sendo este fundamental, pois também varia de acordo com as coletas;
- O efluente dispõe de carbono orgânico, porém não disponível para as bactérias presentes, conseqüentemente, não permite a ocorrência do metabolismo capaz de remover o nitrogênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BLAINE METTING JR., F. *Soil microbial ecology: applications in agricultural and environmental management*. Washington: Environmental Sciences Department Battelle Pacific Northwest Laboratories Richland, 1992. p. 527.
- 2 BRITO, I. R. C. *Efluentes de Refinaria de Petróleo: seleção de bactérias autóctones com potencial de biodegradação e redução de toxi-*

- cidade aguda. Rio Claro, 1997. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas), Universidade Estadual Paulista, 1997.
- 3 CAMPBELL, R. *Basic Microbiology, Microbial Ecology*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1977. 148 p.
  - 4 CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSEL, R. R. (Editors) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17. ed. Washington: American Public Health Association, 1989.
  - 5 CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 20, 18 de junho de 1986. Classificação das águas e padrões de emissão. Diário Oficial, Brasília, DF, p.11356, 30 jun. 1986.
  - 6 EPA. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati. Technology Transfer. Washington, 1975.
  - 7 HAMMER, M. J.; HAMMER JR., M. J. *Wat. and Wastew. Techn.* 3. ed. New Jersey: Prentice Hall International, Inc., 1996. 511 p.
  - 8 MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. *Brock biology microorganisms*. 9. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2000. 991 p.
  - 9 SANTIAGO, V. M. J. Tecnologias para remoção de amônia. *CEN-PES/DITER/SEBIO*, 1994. 46p.
  - 10 VILLAVERDE, S. et al. Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start – up influence. *Wat. Res.*, v. 34, p. 602-610, 2000.
  - 11 WEZERNAZ, C. T.; GANNON, J. J. Oxygen –nitrogen relationships in autotrophic nitrification. *Appl. Microbiol.*, n. 15, 211 p., 1967.
- CONEGLIAN, Cassiana Maria Reganha et al. Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo. *Salusvita*, Bauru, v. 21, n. 1, p. 35-42, 2002.