

QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO ATIBAIA A JUSANTE E A MONTANTE DA REFINARIA REPLAN/PETROBRAS.

Wieczorek, A.¹, Angelis, D. F.², Kataoka, A. P. A. G.², Coneglian, C. M. R.²,
Oliveira, V. J. A.²

¹ UNESP- Rio Claro, Av 24 A n° 1515 CEP 13506-900 Dep. de Bioquímica e
Microbiologia, artwiec@hotmail.com

² UNESP- Rio Claro, Av 24 A n° 1515 CEP 13506-900 Dep. de Bioquímica e Microbiologia,
dangelis@rc.unesp.com.br

Resumo- As refinarias de petróleo utilizam diariamente grande quantidade de água nos processos de refinamento do óleo. Ao longo deste processo são geradas complexas misturas de substâncias químicas potencialmente poluidoras aos corpos hídricos. Este estudo tem por objetivo avaliar a qualidade da água do Rio Atibaia, à montante e à jusante da refinaria REPLAN/PETROBRAS. Para isso amostras de água foram coletadas quinzenalmente no período de julho a dezembro de 2001. Os parâmetros físicos, químicos e toxicológicos mais importantes dos pontos coletados são apresentados aqui, assim como um índice de qualidade da água. Os resultados demonstraram que o despejo do efluente da refinaria alterou os parâmetros de cloretos, DBO e condutividade elétrica da água do Rio Atibaia, em algumas coletas. Essa alteração foi mais pronunciada nos meses de menor pluviosidade, onde a vazão do rio diminuiu, bem como sua capacidade de diluição e autodepuração dos poluentes.

Palavras-Chave: Refinaria de petróleo 1; efluente industrial 2; qualidade da água 3.

Abstract- Oil refineries use a large amount of water in the oil refinement process everyday, which results in complex mixtures of chemistry substances effectively pollutant to fresh water. This investigation evaluates the water quality of Atibaia river, the upstream and downstream of REPLAN/PETROBRAS oil refinery. Water samples were collected every two weeks between July and December, 2001. The most important physical, chemical and toxicological parameters were studied, besides the water quality index. The results demonstrated that, in some samplings, the refinery wastewater modified parameters like: chlorides, biochemical oxygen demand (BOD), and water electrical conductivity of the Atibaia river. This change was mainly observed during months of less rainfall, consequently bringing a decrease in the stream flow rate and in the river ability of self purification.

Keywords: Oil refinery 1, wastewater 2, water quality 3

1. Introdução

Os corpos hídricos de muitas regiões brasileiras, como as que abrigam pólos industriais, e áreas de concentração agrícola, vêm sofrendo contínua degradação ambiental causada pelos efluentes industriais, domésticos e pelas águas remanescentes das irrigações e aplicações dos biocidas (CETESB, 1987).

O número de produtos químicos disponíveis e utilizados pelo homem está na ordem de centenas de milhares, grande parte deles possuindo potencial para penetrar no meio ambiente. Sendo que alguns são biodegradáveis, porém, outros permanecem acumulados nos organismos ao longo das cadeias alimentares (MAKI & BISHOP, 1985).

A presença dessas substâncias nos vários ecossistemas representa sempre um risco aos seres vivos, não existindo, na prática, o que é denominado de "risco zero", ou seja, 100% de segurança. Dentre os ecossistemas, os aquáticos acabam de uma forma ou de outra constituindo os receptáculos temporários ou finais de grande variedade e quantidade de poluentes, sejam estes dispersos no ar, no solo, ou diretamente nos corpos de água (GOLDSTEIN, 1988).

BRANCO (1975) discute que o efeito dos poluentes sobre a biota aquática pode ocorrer de maneira direta, causando efeitos letais e sub-letais aos organismos, e de maneira indireta causando modificações danosas ao sistema como alteração na temperatura, pH, dureza, condutividade e oxigênio dissolvido.

As refinarias de petróleo utilizam grande volume de água nos processos de lavagem do óleo cru, refino do petróleo bruto, resfriamento das torres de destilação e produção de vapor em caldeiras. Posteriormente aplicam tratamento químico e biológico nestas águas, que no conjunto constituem o efluente final. Cada etapa do processo pode acrescentar ao efluente complexas misturas de substâncias químicas.

BRITO (1996), destaca que as substâncias encontradas com mais frequência em todas as refinarias de petróleo são as soluções cáusticas residuais, sulfídricas, fenólicas, amoniacais e de hidrocarbonetos. A autora destacou que a amônia presente no efluente das refinarias petrolíferas tem origem principalmente durante a quebra dos compostos nitrogenados que ocorrem naturalmente no efluente e na adição da substância diretamente na linha de processo para controlar a corrosão.

CONEGLIAN (2001) relata mediante estudos realizados de julho a dezembro de 2001, que o efluente da refinaria REPLAN/ PETROBRAS, após o tratamento biológico apresentava demanda química de oxigênio (DQO) média de 201,53 ppm de O₂, amônia em concentração de 29,21 ppm de NH₃ e cloretos em 945,48 ppm de Cl⁻. Estes parâmetros influenciam os índices de oxigênio dissolvido, pH e condutividade elétrica da água. .

As modificações ambientais decorrentes das atividades humanas podem resultar em mudanças na estrutura e dinâmica de um ecossistema. Tais mudanças são devidas principalmente à remoção direta ou introdução de elementos abióticos no sistema. Ou ainda pela introdução de elementos bióticos ou efeito direto de alterações no ambiente físico, resultando assim, em modificações no fluxo de energia do sistema natural (PEREIRA *et al*, 1987).

Ainda os autores discutem que um ecossistema modificado responde ao "stress" pelo ajustamento do equilíbrio dinâmico entre seus componentes, permitindo uma resposta compensatória a flutuações normais de fatores físico-químicos e biológicos. Dependendo da natureza e extensão de uma mudança particular, um sistema pode reagir para estabelecer um novo equilíbrio ou restabelecer o anterior. A fim de prever ou controlar tais modificações, é necessário monitorar o ecossistema, possibilitando assim a detecção de mudanças antes que atinjam condições irreversíveis.

2. Objetivo

O objetivo deste estudo é de avaliar as condições químicas, físicas e biológicas do Rio Atibaia, a montante e a jusante do ponto de descarte do efluente da Refinaria Petroquímica de Paulínia REPLAN/PETROBRAS. As condições do efluente no ponto de descarte da indústria no rio também foram analisadas, afim de avaliar, sua influência sobre este corpo hídrico.

3. Material e Métodos

Para o desenvolvimento deste estudo foram analisadas amostras de água do Rio Atibaia coletadas 500m a montante e 500m a jusante do ponto de descarte do efluente da indústria, assim como amostras do efluente coletadas no ponto de descarte deste no rio. Estes pontos de coleta foram escolhidos de modo que nenhuma outra fonte de descarga de poluentes no rio fosse inserida, com exceção do efluente da refinaria. As análises foram realizadas num período de seis meses, sendo efetuadas coletas quinzenais no período de julho a dezembro de 2001.

Foram realizadas análises físicas, químicas e toxicológicas das amostras, e calculados os índices de qualidade da água (IQA), proposto pela CETESB (2001). Os resultados do IQA foram comparados com o índice divulgado pelo órgão para um ponto de análise no Rio Atibaia distante aproximadamente 2 Km. a jusante da indústria. Foi confeccionado um fluviograma do Rio Atibaia para o ano de 2001, a partir de dados da CETESB (2001) do mesmo ponto de análise do IQA, para verificar a quantidade de água no corpo hídrico, com relação às suas características qualitativas.

Para a confecção das Figuras, os valores de condutividade foram reduzidos cem vezes nas Figuras 1, 2 e 3. Os valores de toxicidade de *Daphnia similis* reduzidos dez vezes, e cloretos cem vezes para a Figura 2.

3.1. Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas utilizando as metodologias propostas pela Standard Methods. Os seguintes parâmetros foram analisados: temperatura da água (*in situ*), potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica em $\mu\text{s}/\text{cm}$, oxigênio dissolvido (OD) em ppm de O_2 , demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em ppm de O_2 a 20°C , 5 dias, amônia em ppm de NH_3 e cloretos em ppm de Cl^- .

3.2. Análises toxicológicas

Foram realizados dois testes de toxicidade. O teste de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*, segundo CETESB (1991), consiste em expor os organismos a diferentes concentrações das amostras, durante o período de 24 hs, nesse período verifica-se a sobrevivência dos organismos. A partir destes dados é calculado a CE_{50} 48 hs, concentração letal a 50% dos indivíduos no período do teste.

O teste de toxicidade utilizando *Allium cepa*, cebola comum, foi realizado segundo metodologia proposta por RIBEIRO (2000). O teste consiste em expor 12 bulbos de cebola para cada amostra a ser analisada num período de 5 dias, juntamente com um tratamento controle realizado utilizando água ausente de poluição. Os comprimentos das raízes são medidos e a média calculada. Os valores de toxicidade são estimados com relação à porcentagem de diminuição do crescimento das raízes em relação ao controle. As amostras testadas são consideradas tóxicas quando apresentam porcentagem de redução do crescimento das raízes menor ou igual a 50%.

3.3. Índices de Qualidade da Água (IQA)

O índice de qualidade da água proposto pela CETESB (2001), com o intuito de facilitar a informação sobre a qualidade da água para abastecimento público em corpos hídricos leva em consideração um conjunto de nove parâmetros para seu cálculo. Estes parâmetros são: coliformes fecais, pH, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio total, fósforo total, temperatura, turbidez, resíduo total e oxigênio dissolvido. O IQA é calculado com base no valor de cada parâmetro dado por uma curva de variação média e por um peso atribuído a cada um.

$$\text{IQA} = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i}$$

Onde: q_i é o valor dado para cada parâmetro com relação a sua curva de variação média e w_i é o peso atribuído a cada valor.

A partir do valor dado pelo índice pode-se atribuir uma gradação de qualidade. Onde se $\text{IQA} \leq 19$ a qualidade é péssima, >19 e ≤ 36 ruim, >36 e ≤ 51 regular, >51 e ≤ 79 boa e >79 e ≤ 100 ótima.

4. Resultados e Discussão

O tratamento do efluente na lagoa de estabilização implica na biodegradação mediante a oxidação biológica ou fotoquímica da matéria orgânica. O oxigênio dissolvido é fundamental para a sobrevivência dos organismos aquáticos aeróbios. Apesar da diminuição do OD no efluente da refinaria no dia 19 de novembro, este não influenciou no índice medido à jusante da refinaria, nos demais meses de coleta o OD não sofreu variações acentuadas, ficando em torno de 7,0 ppm de O_2 .

O pH é importante na solubilização de íons metálicos e especialmente na dissociação da amônia. Em pH ácido a toxicidade da amônia é insignificante quando comparado a pH superior a 8,0. A amônia (NH_3) quando está dissolvida na água atrai o íon hidrogênio tornando-se o íon amônio (NH_4^+). Este composto quando dissolvido na água tende ao equilíbrio das duas formas, amônia e íon. O equilíbrio da reação está na dependência entre outros fatores do pH. A presença de amônia em meios alcalinos aumenta a toxicidade da água, cujo teor máximo de amônia deve ser de 5 ppm, como recomenda a Resolução Conama 20/86.

Houve aumento na concentração de amônia medida nas coletas do dia 19 de novembro de 2001, Figuras 1; 2 e 3, para os três pontos analisados, indicando que apesar das concentrações no efluente ter aumentado, os valores de amônia do Rio Atibaia a montante da refinaria apresentaram aumento similar, o que pode ter sido causado por outras fontes poluidoras do pólo industrial de Paulínia. Desta forma não é possível indicar que o aumento nos níveis de amônia do rio a jusante da refinaria tenha sido causado apenas pelo descarte da indústria.

Em coleta realizada no dia 19 de novembro, verificou-se que a concentração de OD na saída da lagoa de estabilização era zero, e a concentração de amônia de 75,70 ppm, os resultados mostram que o processo de nitrificação pode ter sido inibido, visto que exige aproximadamente 4,6 ppm de O_2 de nitrogênio amoniacal, FERREIRA (2000). O valor de OD era baixo em função da elevada DBO apresentada neste dia 37,77 ppm de O_2 , pois existindo elevada quantidade de matéria orgânica, poderá ocorrer elevado consumo de OD para sua estabilização.

As águas doces têm baixos teores de sais. Os cloretos em geral são os íons mais abundantes liberados na utilização das águas. Embora, a legislação Conama 20/86 preconize a presença de até 250 ppm, a presença de sais aumentam consideravelmente a toxicidade à *Daphnia similis* e *Allium cepa*. Verificou-se aumento nos valores de

cloretos nos três pontos de coletas nos dias 30/07, 27/08 e 30/10. No entanto, os valores de cloretos a jusante da refinaria foram duas vezes maiores que a montante. Desta maneira, o efluente da indústria contribuiu para este aumento, apesar da variação dos valores a montante.

A condutividade elétrica da água está relacionada com a concentração de íons dissolvidos. Desta forma os níveis de cloretos influenciaram de maneira significativa a condutividade elétrica, podendo-se observar aumento da condutividade quase sempre que ocorria aumento de cloretos. O efluente da indústria induziu alterações nos valores de condutividade elétrica da água no Rio Atibaia a jusante com relação a montante, aumentando de 64,6 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Figuras 1; 2 e 3. Águas com elevada condutividade podem alterar a viabilidade das formas larvais da biota

Os ensaios de toxicidade aguda a *Daphnia similis* empregando o efluente da refinaria mostraram alguma toxicidade, sendo que o valor médio de CE_{50} para as análises foi de 88,66, ou seja, houve mortalidade de 50% dos indivíduos testados numa diluição de 88,66% do efluente, Figura 2. Não foi observada toxicidade a esse organismo nas análises da água do rio a montante e a jusante da refinaria, desta maneira este parâmetro não está representado nas figuras 1 e 3.

O teste de toxicidade utilizando *Allium cepa* mostrou valores acima de 50% de redução no crescimento das raízes em três coletas do efluente, nos dias 16/07, 10/09 e 22/10. Nos outros pontos de coleta a redução do crescimento ficou abaixo de 30%. Porém é possível observar aumentos da toxicidade em dias de coletas semelhantes nos três pontos analisados, com ligeiro aumento a jusante da refinaria. Isto pode indicar que a água do Rio Atibaia já apresenta algumas características danosas a esse organismo antes do ponto de descarte do efluente da refinaria, e o efluente pode estar contribuindo para um ligeiro aumento destas características. O mesmo não pode ser dito para o teste à *Daphnia similis*, mostrando que diferentes organismos respondem de maneira diferente à poluição. Os ensaios biológicos são importantes, pois avaliam globalmente a toxicidade reunindo as forças sinérgicas das substâncias.

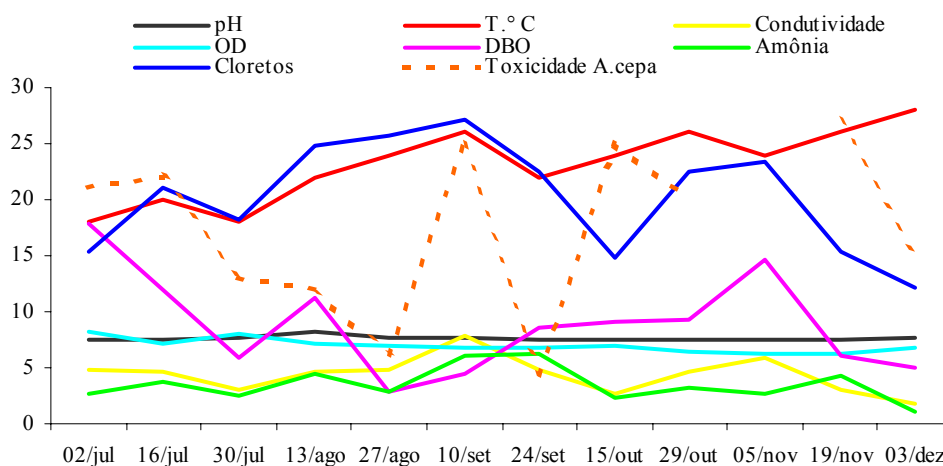


Figura 1. Variação dos parâmetros físicos, químicos e toxicológico do Rio Atibaia a montante da refinaria.

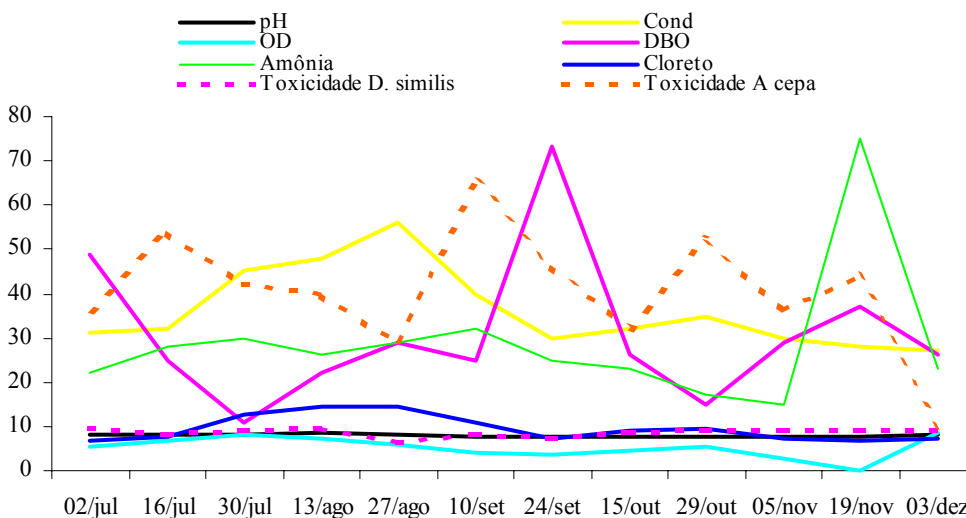


Figura 2. Variação dos parâmetros físicos, químicos e toxicológicos do efluente da refinaria.

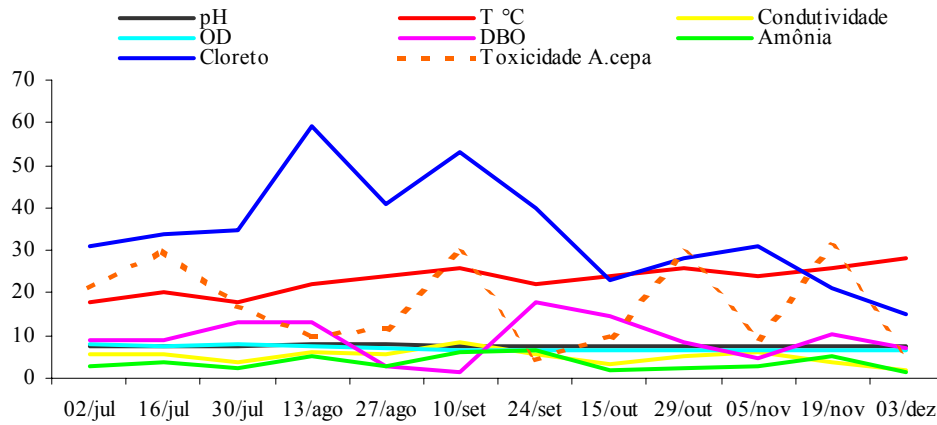


Figura 3. Variação dos parâmetros físicos químicos e toxicológicos do Rio Atibaia a jusante da refinaria.

Como pode ser visto na Figura 4 os índices de qualidade da água gerados mostraram que a água do Rio Atibaia nos dois pontos analisados recebe classificação regular, assim como os valores indicados pela Cetesb (2001) para o rio num ponto de coleta distante aproximadamente 2 Km. a jusante da refinaria. O IQA com classificação regular indica que o Rio Atibaia recebe aporte razoável de poluentes neste trecho.

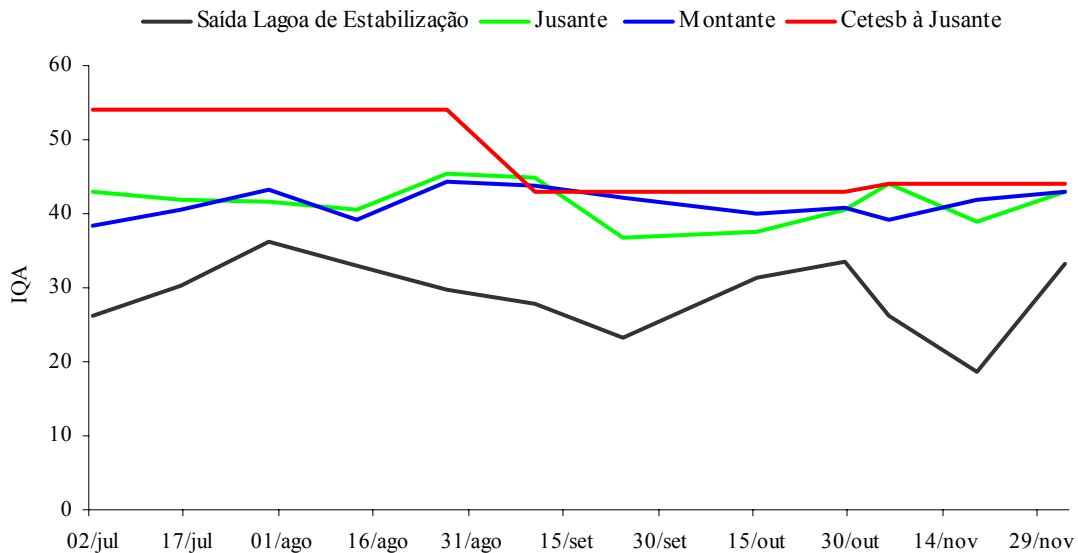


Figura 4. Índice de qualidade da água (IQA) para os pontos de coleta a jusante, montante, na saída da lagoa de estabilização e para um ponto de coleta da Cetesb distante 2 Km à jusante da refinaria.

De maneira geral o IQA apresentou valores semelhantes a jusante e a montante da refinaria, mesmo tendo o efluente apresentado valores inferiores. No entanto, o IQA nos meses de setembro e novembro apresenta valores inferiores para a análise a jusante da refinaria com relação a montante. Esse fato parece ter sido gerado pela diminuição do IQA no efluente da refinaria, provavelmente provocado pelo grande aumento da DBO em setembro e pela associação entre aumento de DBO e diminuição de oxigênio dissolvido em novembro, como mostra a Figura 4. A diminuição do IQA pode também ter sido influenciada pela menor vazão do Rio Atibaia nesses meses, onde a capacidade do rio de diluição e autodepuração dos poluentes diminui, Figura 5.

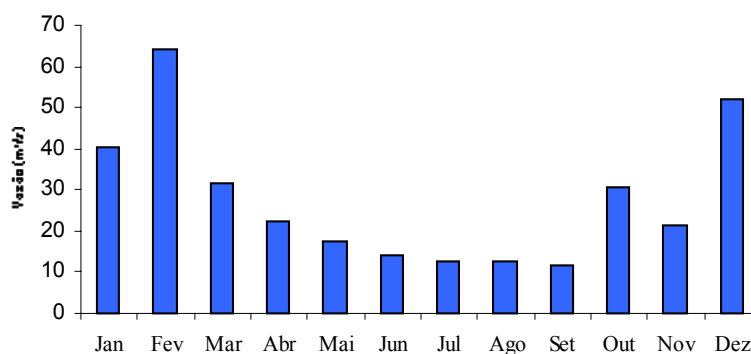


Figura 5. Fluviograma de 2001 do Rio Atibaia.

5. Conclusão

A análise das características químicas, físicas e toxicológicas do efluente da refinaria de petróleo REPLAN/PETRBRAS mostraram que, apesar do trabalho que a empresa vem desenvolvendo no tocante ao tratamento do seu efluente, cloretos e condutividade ainda permanecem em níveis que interferem de alguma maneira na água do Rio Atibaia após o despejo do efluente.

Não foi verificado toxicidade nas análises a montante e a jusante da refinaria, apesar desta ter sido detectada nas análises do efluente.

A refinaria está localizada no pólo petroquímico de Paulínia onde, não só a indústria, mais diversas outras despejam resíduos líquidos no Rio Atibaia. Além disso o rio recebe nesta região um enorme aporte de esgoto urbano vindo das cidades de Campinas, Sumaré e Paulínia, fazendo com que a qualidade da água neste corpo hídrico seja deteriorada.

Nos meses mais secos do ano, quando o volume de água do rio diminui, o mesmo ocorre com a sua qualidade. Neste período é essencial que as empresas tenham especial atenção com a qualidade do tratamento dos seus efluentes.

6. Agradecimentos

Agradecimento especial à refinaria de Paulínia REPLAN/PETROBRAS, que por meio do projeto de pesquisa 270.2.061.01.8 colaborou com este estudo.

A toda a equipe do Departamento de Bioquímica e Microbiologia da UNESP-Rio Claro que participou do projeto de pesquisa 270.2.061.01.8.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela bolsa concedida no programa de formação de recursos humanos PRH-05.

7. Referências

- BRANCO, S. M. Transferência e transformações de Poluentes nas Cadeias Alimentares e Ecossistemas Aquáticos. *Rev. DAE* 101 (35): 27-31, 1975.
- BRITO, I. R. C. *Efluentes de Refinaria de Petróleo: seleção de bactérias autóctones com potencial de biodegradação e redução de toxicidade aguda*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biociências UNESP- Rio Claro. 1996.
- CETESB, Água- *Teste de Toxicidade aguda com Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera Crustácea). CETESB, 33p. Norma Técnica L5 018. São Paulo. 1991.
- CETESB, São Paulo. Avaliação da toxicidade de despejos industriais na região da Grande São Paulo. São Paulo, 92p, 1987.
- CETESB. São Paulo. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo de 2001*. Vol 1, 27p. 2001.
- CONEGLIAN, R. M. C. *Utilização de microrganismos na remoção de amônia em efluente industrial REPLAN/PETROBRÁS*. Tese de Doutorado Apresentado ao Instituto de Biociências, UNESP - Rio Claro. 2001.
- FERREIRA, E. S. *Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000.
- GOLDSTEIN, G. E. Testes de toxicidade de efluentes industriais. *AMBIENTE* Vol.2 (1):33-38. 1988.
- MAKI, A. W. ; BISHOP, W. E. *Chemical safety evolution*. In: RAND, G. M.& PETROCELLI, S. R., ed. *Fundamentals of aquatic toxicology*. Whashington, Mac Grawn Hill, p. 619-635, 1985.
- PEREIRA, D. N.; GOLDSTEIN, E. G.; ZAGATO, P. A. SASSI, R. Bioensaios: um programa a serviço do controle da poluição resultados iniciais. *Ambiente* Vol. 2 : 32-36. 1987.
- RIBEIRO, A. I. *Testes de raízes de cebola para avaliação de toxicidade de efluentes industriais*. Dissertação de mestrado apresentada a Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. 1999.108-112p